



Universidad de Concepción
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Departamento de Física

IMPLEMENTACIÓN DE
INSTRUMENTACIÓN ÓPTICA
PARA EL MONITOREO REMOTO
DE LA CALIDAD DEL AIRE

Profesor Guía: Carlos Saavedra Rubilar

*Tesis para optar al grado académico
de Doctor en Ciencias Físicas*

Autor

RODRIGO ALEJANDRO FUENTES INZUNZA

**CONCEPCIÓN - CHILE
JULIO 2012**





Director de Tesis : *Dr. Carlos Saavedra Rubilar.*

Departamento de Física, Universidad de Concepción, Chile.

Comisión Evaluadora : *Dra. Laura Gallardo Klenner.*

Departamento de Geofísica, Universidad de Chile, Chile.

Dr. Aldo Delgado Hidalgo.

Departamento de Física, Universidad de Concepción, Chile.



*Dedico esta tesis a mi familia: a mis padres
Nancy Inzunza y Sebastián Fuentes
y mis hermanos Lesly y Javier*



*Al final, a fuerza de no reparar ni en esfuerzos ni en
gastos, he logrado construirme un instrumento tan
extraordinario que los objetos que se ven a su través
parecen casi miles de veces más grandes de lo que son . . .*

GALILEO GALILEI (1564-1642)
Astrónomo, matemático y físico italiano

*“Hay dos maneras de difundir la
luz ser la lámpara que la emite,
o el espejo que la refleja”*

LIN YUTANG (1895-1976)
Escritor y filósofo chino



Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mi familia, mis padres Nancy Inzunza y Sebastián Fuentes y mis hermanos Lesly y Javier por todo el su apoyo y comprensión incondicional que me otorgaron durante toda la carrera desde pregrado hasta el postgrado, ayudando en lo posible con todo lo que este a su alcance. Ellos me inculcaron la importancia de la familia, enseñándome desde pequeño la importancia de los valores de la responsabilidad y perseverancia, sin los cuales no hubiese podido finalizar jamás esta importante etapa.

Agradezco profunda y sinceramente a mi profesor y tutor de tesis, el Dr. Carlos Saavedra, primero, por haber querido aceptarme como su estudiante, por haber tenido una enorme paciencia para formarme como científico y como persona, por haberme entregado plena confianza en mi persona, por compartir su enorme visión sobre como hacer bien las cosas y liderazgo. Y segundo, le doy las gracias por todo el apoyo económico otorgado tempranamente desde el pregrado.

Agradezco a todos mis profesores de la Universidad, quienes me han transmitido todo lo que sé, entre ellos: Jaime Araneda, especialmente al Profesor Aldo Delgado por toda la ayuda y apoyo brindado, Paul Minning, Guillermo Rubilar, Renato Saavedra, Patricio Salgado, José Aguirre. También agradezco el entusiasmo del profesor Luis Braga, Prof. Gutiérrez, Douglas Geisler y Rolando Hernández. También agradezco a Oscar Freire, porque a pesar de que él no fue mi profesor, de él aprendí muchas de las técnicas para trabajar con el torno y la fresa.

Agradezco enormemente la recepción y hospitalidad del Profesor Jean-Claude Diels en su grupo de Óptica no lineal y fenómenos ultra rápidos del Department of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, donde Daniel Mirell, Koji Masuda, Xiaozhen Xu, Jeremy Yeak, Alexandre Braga, Andreas Schmitt-Sody, Andreas Velten, Xuan Luo y Sherminéh Rostami, tuvieron la paciencia con mi inglés básico, y que hicieron más grata la experiencia de estudiar en el extranjero.

Agradezco a todos mis compañeros y amigos con los que he compartido durante tantos años, como no olvidar a Hanson Boy, a Arturo Gómez, a José Manuel Brito o a Yazmina Olmos, también a Arturo Fernández, Ricardo Caroca, Omar Valdivia, Alfredo Pérez, Julio Oliva, Carlos Paiva, Abner Zapata, Carla Hermann, Cristian Salas, Ignacia Calisto, Marisol Zambrano, Renee Mateluna, Nelson Merino, Rodrigo Navarro, Evelyn Rodríguez, Patric, Marcela Cárdenas, Oscar, Mauricio Santibáñez, Francesco (Schizzo), Antonieta Silva, el

desaparecido Benjamín Burgos, Carlos Inostroza, Patricio Mella, Pablo Cohelo, Daniela Barría, Paulina Assman, Juan Pablo Staforeli, Sebastián Etcheverry, Miguel Solís, Gustavo Cañas, Alejandra Maldonado y muchos otros que es imposible recordar y mencionar a todos. Mención especial merecen Fabiola Arévalo, Fabián Torres y Octavio Fierro, quienes siempre me han ayudado en diversas circunstancias en la vida universitaria y personal.

Agradezco enormemente a los *donantes*, quienes amable y desinteresadamente permitieron instalar los equipos de medición en los balcones de sus departamento, teniendo que aguantar mi presencia cada vez que tenía que hacer un ajuste. Sin su gran ayuda nada de esto se hubiera logrado. Sinceramente les doy las gracias a: Francesco (Schizzo), Oscar Salas, Octavio Fierro, Alejandra Maldonado, Gustavo Cañas y a la Sra. Evelyn Vásquez de la Dirección de Servicios, quien permitió hacer uso del Campanil para instalar los equipos.

Agradezco a los chicos del LTS, quienes fueron siempre muy amables conmigo, dándome ayuda cada vez que la necesité: Mauricio Arenas, Oscar Salas y Mauro Ugarte.

También agradezco a Pamela Campos, Marta Astudillo, Soledad Daroch, Carmen Luz Darrouy, Patricia Luarte y Marcela Sanhueza, por ayudarme en incontables oportunidades. También agradezco a Priscilla Fernández por su compañía, apoyo y cariño, además de ser mi cable a tierra dentro de esta burbuja llamada física. También agradezco a Elena Montilla por haber revisado la tesis, por todos sus comentarios certeros, y conversaciones entretenidas, que me hicieron sentir que no estaba solo contra el mundo.

Con respecto al aporte financiero para la realización de este trabajo agradezco a, la Dirección de Posgrado, al Núcleo de la Iniciativa Científica Programa ICM P06-067-F (Óptica e Información Cuántica), al Proyecto PBCT Red 21 *Red Internacional de Formación, Entrenamiento y Movilidad en Óptica e Información Cuántica*, el cual permitió la oportunidad de completar una estadía en USA. También agradezco especialmente al Centro de Óptica y Fotónica (CEFOP) CONICYT PFB-08024 y a CONICYT (Beca de Doctorado Nacional 2010 N.).

Resumen

En la actualidad, los temas relacionados con el medio ambiente son de gran preocupación a nivel mundial. Los efectos negativos sobre la salud humana y los daños globales debido a la contaminación atmosférica tienen una relación directa entre la concentración en la atmósfera, la exposición y el tiempo medio en que estos permanecen en la atmósfera. En Chile el órgano encargado de normar, proteger y conservar la calidad del aire es el Ministerio del Medio Ambiente, el cual dispone de una red de monitoreo nacional online operado a través del Sistema de Información Nacional de la calidad del Aire (SINCA), los cuales estiman la concentración dióxido de nitrógeno NO_2 en base a la técnica de *quimiluminiscencia*.

La presente tesis describe el desarrollo de la estabilización para instrumentación óptica en aplicaciones atmosféricas, configurado para la medición de dióxido de nitrógeno NO_2 presente en la tropósfera, empleando para ello la ley de Beer-Lambert de la absorción óptica diferencial de la luz, por medio de la técnica LP-DOAS (*Long Path Differential Optical Absorption Spectroscopy*), la cual establece una relación entre la cantidad de luz absorbida y el número de moléculas que yacen el camino óptico, la cual es expandible hacia otras especies trazas moleculares presentes en el medio ambiente urbano.

El equipo DOAS implementado, fue planeado para funcionar durante regímenes de monitoreo prolongados en el tiempo (\sim días-semanas), usando la configuración de LP-DOAS activo, empleando LEDs de alta eficiencia (455nm, 1600mA) como fuentes de luz. Sus componentes permiten las configuraciones de montajes, clasificados como biestático y monoestático, con longitudes de camino óptico de 1km de distanciamiento. Un sistema de óptica activa actúa para la corrección dinámica de las fluctuaciones de la refracción atmosférica debido a la variabilidad local en el índice de refracción del aire $\sim 1,41 \times 10^{-5}$, como una función que depende de $n = n(\lambda, T, p, HR)$ entre el día y la noche. Para este propósito se ha diseñado un mecanismo por *feedback* para el monitoreo continuo de la señal DOAS, usando un divisor de haz desbalanceado ($R = 95\%$, $T = 5\%$), una pequeña fracción de la señal recibida es enfocada sobre una cámara CCD de bajo costo usando una lente biconvexa, mientras que la otra porción de la señal es acoplada dentro de la fibra óptica para la detección del gas traza. El mecanismo de feedback actúa de manera transversal sobre la posición de la lente para compensar los desplazamientos transversales de la señal colectada en el plano focal del telescopio receptor, asegurando un óptimo acoplamiento $> 81,5\%$ dentro de la fibra óptica, durante el tiempo total de medición, alcanzado el límite mecánico resoluble por el sistema electro-opto-mecánico. Los resultados y detalles de este trabajo aparecen en el artículo enviado [1].



Abstract

Today, environmental issues are of great worldwide concern. Negative effects on human health and global damages due to the atmospheric pollution have a direct relationship between the concentration in the atmosphere and the exposition and average residence time in the atmosphere of them. In Chile, the institution responsible for regulating, protecting and preserving the air quality is the Ministry of the Environment, which has a national monitoring network operated online through the National Information System of Air Quality, the which estimate the concentration of nitrogen dioxide NO_2 based on the technique of *chemiluminescence*.

This thesis describes the development of optical instrumentation stabilization for atmospheric applications, configured for measuring nitrogen dioxide NO_2 present in the troposphere, employing the Beer-Lambert law of differential optical absorption of light UV-VIS, through the technique *Long path Differential optical absorption Spectroscopy* (LP-DOAS), which establishes a relationship between the amount of light absorbed and the number of molecules which lie the optical path, which is expandable to other trace molecular species present in the urban environment.

The DOAS equipment deployed, was planned to run for long time monitoring regimes (\sim days-weeks), using the LP-DOAS active settings, using high-efficiency LEDs (455nm, 1600mA) as light sources. The components allow the configurations, classified as bistatic and monostatic with an optical path lengths of 1 km of distance. An active optical system acts for the dynamic correction of fluctuations in the atmospheric refraction due to local variation in the index of refraction of air $\sim 1,41 \times 10^{-5}$, as a function that depends on $n = n(\lambda, T, p, RH)$ between day and night. For this purpose we have designed a mechanism by feedback for continuous monitoring of the DOAS signal, using an unbalanced beam splitter ($R = 95\%$, $T = 5\%$), a small fraction of the received signal is focused onto a low cost CCD camera using a biconvex lens, while the other portion of the signal is coupled into a fiber optic for trace gas detection. The feedback mechanism acts transversely on the position of the lens to compensate an arbitrary transverse displacements of the collected signal at the focal plane to the receiver telescope, ensuring an optimum coupling $> 81,5\%$ within the optical fiber, during the total measurement time, achieved the mechanical limit resolvable by the electro-opto-mechanical system. The results and details of this work appear in the article sent [1].



Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	V
Índice de Figuras	XI
Índice de Tablas	XIII
1. Introducción	1
2. Óptica Atmosférica	3
2.1. La Atmósfera	5
2.1.1. Composición y estructura de la atmosférica con la altura	6
2.2. Transferencia Radiativa en la atmósfera	11
2.2.1. Conceptos básicos sobre Radiometría	11
2.2.2. Balance de energía en la Tierra	12
2.3. Procesos de interacción de la luz en la atmósfera	14
2.3.1. Absorción molecular	16
2.3.2. Scattering de Rayleigh	17
2.3.3. Scattering de Mie	19
2.4. Visibilidad atmosférica	22
2.5. Turbulencia óptica en la atmósfera	24
2.5.1. Teoría de turbulencia de Kolmogorov	25
2.5.2. Dispersión e Índice de Refracción del Aire	26
2.5.3. Refracción Atmosférica y efecto Mirage	34
3. Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial	41
3.1. Revisión histórica sobre la Ley de Absorción Óptica	41
3.1.1. Pierre Bouguer (1698-1758)	42
3.1.2. Johann Heinrich Lambert (1728-1777)	43
3.1.3. August Beer (1825-1863)	44
3.2. Teoría Clásica de la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial	45
3.3. Trazas de Gases Medibles con DOAS	52
3.4. Montajes de observación con DOAS	54

3.4.1.	DOAS Activo con fuente de Luz artificial	55
3.4.2.	DOAS pasivo con fuente de luz natural directa o esparcida	57
3.5.	Evaluación de los espectros medidos con DOAS activo	60
3.5.1.	Realización experimental	60
3.5.2.	Análisis de los espectros medidos con DOAS	63
3.5.3.	Determinación de la sección transversal de absorción del instrumento.	63
3.5.4.	Procedimiento de filtrado.	64
3.5.5.	Algoritmo de separación.	65
3.5.6.	Ejemplo: Medición de NO_2 usando LP-DOAS activo	66
3.6.	Mediciones de DOAS pasivo, empleando la radiación solar esparcida	73
3.6.1.	Factor de masa de aire (AMF)	74
3.6.2.	Ejemplo: Medición de NO_2 usando DOAS pasivo	79
3.6.3.	Errores	90
4.	Instrumentación Óptica para mediciones con DOAS	93
4.1.	Diseño del instrumento DOAS	93
4.1.1.	Sistema DOAS activo	93
4.2.	Estudio de la propagación de la luz como proceso de detección	96
4.3.	Diodo emisor de luz, LED	98
4.3.1.	Optimización de acoplamiento de luz	101
4.4.	Descripción del controlador electrónico para la lente correctora	102
5.	Implementación Instrumental para Diversas Plataformas de Observación	107
5.1.	Corrección dinámica del efecto de deflexión fototérmica para mediciones prolongadas con instrumentos de DOAS activo.	108
5.1.1.	Introducción	108
5.1.2.	Refracción atmosférica sobre una señal LP-DOAS	109
5.1.3.	Descripción del sistema de corrección	111
5.1.4.	Sistema de emisión y recepción	114
5.1.5.	Resultados Experimentales	116
6.	Discusión y Conclusiones	127
A.	Concentraciones para medir Trazas de Gases.	129
A.1.	Cuantificación sobre la abundancia de sustancias.	130
B.	Calibración del Espectrómetro	131
	Bibliografía	133

Índice de figuras

2.1. Espectro de transmisión de la atmósfera terrestre	4
2.2. Perfil de Temperatura vertical (0 – 100)km	8
2.3. Definición de equilibrio hidrostático	9
2.4. Perfiles de presión (<i>mb</i>) y densidad (kg/m^3) con respecto a la altitud (km)	10
2.5. Balance energético global	12
2.6. Mecanismos de interacción entre la radiación incidente λ_0 y una partícula.	16
2.7. Sección transversal de scattering de Rayleigh versus longitud de onda de la luz	18
2.8. Función de fase del scattering de Rayleigh $\Phi(\cos \theta)$	20
2.9. Ejemplos de scattering de Mie	21
2.10. Pérdida de la visibilidad óptica vista a través de una cadena de montañas.	23
2.11. Modelo de cascada para la turbulencia atmosférica	25
2.12. Perfiles verticales de presión, densidad y temperatura, para la atmósfera terrestre	28
2.13. Refracción atmosférica	30
2.14. Modelo Edlén para dispersión del aire	32
2.15. Modelo Edlén para dispersión del aire	33
2.16. Desviación de un rayo de luz	34
2.17. Efecto Mirage	36
2.18. Estratificación atmosférica	37
2.19. Modelo geométrico de un rayo de luz curvado por efecto Mirage	38
2.20. Diferencia entre una curva de parábola y de esfera	40
3.1. Modelo de Transmisión de luz de Bouguer	43
3.2. Absorción de un haz de luz que atraviesa una muestra macroscópica de algún medio transparente en la dirección z	43
3.3. Fotómetro de August Beer	44
3.4. Principio básico de la espectroscopía de absorción óptica para la detección de un gas traza en un laboratorio	46
3.5. Esquema para medir la concentración de un gas traza en la atmósfera abierta	47
3.6. Obtención de la sección transversal de absorción diferencial para el dióxido de nitrógeno NO_2	49
3.7. Cálculo de la densidad óptica diferencial	50
3.8. Gases trazas medibles con DOAS en el rango UV/VIS	53
3.9. Secciones transversales de absorción de varias especies moleculares atmosféricas medibles con DOAS	54

3.10. Plataformas de observación empleando el modo de DOAS activo, con fuente de luz artificial.	56
3.11. Plataformas de observación empleando el modo de DOAS pasivo con fuente de luz natural.	58
3.12. Efecto de aliasing.	61
3.13. Sustracción de la intensidad del background.	62
3.14. Aplicación de la función instrumental de convolución sobre la sección transversal de absorción del NO_2 de alta resolución.	64
3.15. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción, Parte 1.	66
3.16. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción, Parte 2.	67
3.17. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción (Parte 3).	68
3.18. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción (Parte 4).	69
3.19. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción (Parte 5).	70
3.20. Algoritmo de reducción con la técnica DOAS de un espectro de absorción (Parte 6).	70
3.21. Comparación estimativa de una medición hecha con DOAS con respecto a la medición hecha con quimiluminiscencia hecha en la Estación Kingston College.	71
3.22. Visualización geométrica de VCD y SCD.	74
3.23. Diversos trayectos de luz que atravieza una capa gaseosa.	75
3.24. Factor de masa de aire para luz solar directa entre 0° y 90° de SZA	76
3.25. Distribución vertical de intensidad de la luz esparcida.	78
3.26. Medición de flujo dispersado hacia el zenit para SZA grandes, $36^\circ 49'S$, Concepción	79
3.27. DOAS pasivo transportable, instalado sobre el Cerro San Cristóbal en Santiago de Chile en día de preemergencia durante el 14 Mayo del 2011.	80
3.28. Espectro de radiación solar esparcida con alta absorción de NO_2	81
3.29. Espectro de Fraunhofer $I_{FRS}(\lambda)$	82
3.30. Densidad óptica diferencial efectiva $D'(\lambda)$ para un espectro medido con radiación solar dispersada.	83
3.31. Sección transversal de absorción para NO_2	84
3.32. Cálculo de la densidad oblicua S' , para un espectro medido con $AMF=6$	85
3.33. Residuo generado por la técnica DOAS.	85
3.34. Geometría de Multi-axis DOAS (MAX-DOAS).	87
3.35. Sección transversal de absorción para NO_2	87
3.36. Cálculo de la densidad oblicua S' , para un espectro medido con ToTaL-DOAS.	88
3.37. Comparación estimativa de una medición hecha con ToTaL-DOAS con respecto a la medición hecha con quimiluminiscencia hecha en la Estación Parque O'Higgins.	89
4.1. Esquema de medición DOAS con configuración biestática	94
4.2. Esquema de medición DOAS con configuración mono-estática	95
4.3. Esquema de medición DOAS con configuración mono-estática	98
4.4. Intensidad espectral para una serie de LEDs de varios colores.	99
4.5. Elección de LED de color blanco en función de la superposición con la sección transversal de absorción para NO_2	100
4.6. Caracterización de emisión del LED M455L2 Royal Blue de Thorlabs	100
4.7. Acoplamiento de una fuente tipo LED por medio de una lente esférica.	101
4.8. Placa electrónica controladora del dispositivo de óptica activa.	102
4.9. Interface desarrollado en Matlab para manipular la lente correctora.	103

4.10. Banco de prueba de laboratorio para el sistema de corrección activa.	104
4.11. Detalle del mecanizado en madera para la montura óptica.	104
4.12. Esquema de medición con DOAS en configuración biestática con dispositivo de óptica activa para mediciones prolongadas en el tiempo.	105
5.1. Desviación de un rayo de luz por causa de un gradiente vertical/temporal en el índice de refracción	111
5.2. El principio básico de la corrección, yace en las leyes de la óptica geométrica para una lente simple, $\frac{1}{f} = \frac{1}{s_i} + \frac{1}{s_o}$	113
5.3. Dispositivo correctivo de desalineación	114
5.4. Variación de la temperatura presión y humedad relativa del aire	117
5.5. Modelo de Edlén de 1966 modificado por Birch & Downs (1994), para el índice de refracción como función de $T(^{\circ}C)$, $p(Pa)$, $HR(\%)$ y $t(h)$	118
5.6. Corrimiento real ΔT sobre el plano imagen Σ_2 , con una diferencia temporal de 4,26 horas.	119
5.7. Deflexión normal por refracción atmosférica	120
5.8. Trayectorias aparentes y', y'' producidas por el curvamiento de una trayectoria real.	121
5.9. Fluctuaciones de la intensidad recibida por el espectrómetro con el sistema LP-DOAS corregido en forma manual cada una hora.	122
5.10. Variación del tiempo atmosférico durante la medición con el sistema de corrección activada.	123
5.11. Índice de refracción del aire, durante el instante en que son realizadas las mediciones DOAS con el sistema de corrección activada.	123
5.12. Evolución temporal con el sistema de corrección aplicada	124
5.13. Evolución temporal con el sistema de corrección aplicada	125
6.1. Comparación visual de la capa de inversión térmica que se forma sobre Concepción entre los meses de abril y julio, en contraste al cielo limpio en los meses de verano.	128
B.1. Test de calibración del espectrómetro HR-4000	132



Índice de cuadros

2.1. Gases moleculares y sus moncentraciones presentes en la atmósfera	7
2.2. Secciones transversales para el scattering de Rayleigh para los principales gases atmosféricos.	19
2.3. Coeficientes de scattering de Rayleigh y Mie típicos, en función de longitud de la onda y su correspondiente rango de visibilidad.	24
3.1. Selección de especies de relevancia atmosférica medibles por DOAS.	55
4.1. Especificación instrumental del sistema LP-DOAS.	97
A.1. Escalas de Concentraciones	129
B.1. Prueba de Calibración del Espectrómetro HR-400.	131





Capítulo 1

Introducción

La luz es la fuente de información sobre el mundo que nos rodea. Podemos ver objetos de diferentes brillos y colores o, en términos físicos, podemos distinguir objetos por la manera en que ellos reflejan o emiten la luz de diferentes longitudes de onda y eficiencias. Por ello despertó en mí la capacidad de asombro, al aprender y conocer cómo los instrumentos científicos pueden extender nuestros sentidos y proporcionar información precisa acerca de objetos interesantes que se encuentran muy alejados, observando tan solo la radiación que este haya reflejado, emitido o absorbido. La habilidad de *ver* la composición del aire al rededor de nosotros y sobre nuestras cabezas, fue uno de los aspectos más fascinantes en la aplicación de la tecnología al estudio de la atmósfera. Esta fascinación se canaliza en la aplicación de la técnica DOAS, como un método remoto para el monitoreo de la calidad del aire.

Desde la revolución industrial, junto con la competencia por los recursos energéticos, desde hace ya unos 200 años atrás, ha comenzado a degradar la calidad del aire, cuyo actual nivel de contaminación se ha convertido en un problema de preocupación mundial, modificando directamente la química y la física de la atmósfera [2]. Tal cambio produce un impacto marcado fuertemente sobre la composición atmosférica, como por ejemplo el incremento en los niveles de dióxido de carbono y ozono troposférico. También se ha reconocido que trazas de algunas especies contaminantes en la atmósfera pueden tener un impacto substancial en diversas áreas, tales como el cambio climático global, la formación de smog fotoquímico, lluvia ácida, el deterioro del ozono estratosférico y la disminución de bosques, todos estos factores están fuertemente relacionados con el incremento de concentraciones de especies [3]. Por ello nace la urgente necesidad de estudiar y comprender como responde la atmósfera bajo la perturbación de la influencia antrópica. Con respecto a esto, el conocimiento de qué clase de especies y de su distribución espacial y temporal en la atmósfera es un prerequisite prioritario para poder estimar el grado de impacto que produce la actividad humana al medio ambiente y al mismo tiempo a la salud de las personas. Para ello es necesario disponer de herramientas analíticas apropiadas para la medición de especies trazas en el medio ambiente.

La espectroscopía de absorción óptica diferencial conocida por sus siglas del inglés como DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*), es un método basado en la ley de absorción óptica de la luz de Beer-Lambert [4, 5]. Esta ley establece la relación entre la cantidad de luz absorbida y el número de moléculas dentro del camino óptico recorrido por la luz. La técnica DOAS aísla las estructuras de banda estrecha de absorción (2 – 3)nm con respecto a la emisión continua con banda ancha (50 – 20)nm [6], debido a que la sección transversal de absorción $\sigma(\lambda)$ de las moléculas cambia más

rápidamente que las interacción por scattering (Rayleigh y Mie) y procesos de extinción (turbulencia). Comúnmente la fuente de luz que utiliza son lámparas de arco de xenón o LEDs, los que emite principalmente en las longitudes de onda Ultravioleta-Visible. El haz de luz atraviesa una cierta longitud de camino de (100m - 10km), donde ocurre la absorción molecular. Una pequeña porción de la luz es recibida por un telescopio y llevada a un espectrómetro de resolución mediana resolución ($\sim 0,2nm$). Desde el espectro de absorción se puede evaluar, analizar y cuantificar la pérdida de luz debido a la absorción molecular. Basándose en esta información, es posible inferir la concentración por unidad de volumen de diferentes gases simultáneamente con una buena selectividad (varios gases NO_2 , SO_2 , O_3) y 1ppt como límite de detección para 10km de camino óptico. (1ppt corresponde a una parte en 10^{12}).

Ya se ha aplicado en Chile esta técnica anteriormente, no desde el punto de vista de investigación, sino más bien del ámbito de la ingeniería de ejecución en medio ambiente[7], así como también existen dispositivos comerciales (Opsis), instalados en torno a empresas refinadoras de combustibles (ENAP).

Esta tesis se especializa en la medición de dióxido de nitrógeno NO_2 por ser una molécula de fácil detección ($\sigma_{NO_2} \sim 2,5 \times 10^{-19} cm^2/molec.$), la cual absorbe con mayor intensidad en el rango espectral del visible (420-450)nm, encontrando entre estas longitudes de onda varias fuentes luminosas como los LEDs de color azul, muy atractivas en mediciones espectroscópicas usando DOAS [8, 9, 10], centrados típicamente en 450nm y con ancho de banda de (25-30)nm. Por otro lado la molécula NO_2 juega un rol protagónico en química atmosférica [11], como catalizador para la producción de Ozono troposférico, regulando muchos ciclos de gases trazas, es precursor del smog fotoquímico, etc. Además de tener efectos nocivos para la salud, afectando principalmente al sistema respiratorio. El trabajo expuesto aquí describe cómo implementar un sistema DOAS activo junto a un dispositivo de óptica activa para corregir desajustes en la alineación óptica por efectos de la refracción atmosférica sobre haces de luz colimados, permitiendo así realizar mediciones prolongadas en el tiempo. Se explicará su diseño para diversas plataformas de observación y aplicaciones, así como también los resultados obtenidos a partir de las mediciones realizadas en el campo.

El contenido de la tesis está dividido en 6 Capítulos. El **Capítulo 2** muestra una revisión bibliográfica sintetizada acerca de *Óptica Atmosférica*, la cual tiene por objetivo reunir los principales conceptos e ideas sobre la mayoría de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética con la atmósfera. Si el lector posee conocimientos previos sobre óptica atmosférica y está interesado en revisar los detalles de la técnica DOAS aplicada, refiérase directamente al siguiente capítulo. El **Capítulo 3** presenta una introducción general sobre la técnica DOAS, dando para ello las bases matemáticas y analíticas de la técnica, fundamentadas en la ley de Beer-Lambert, así como los métodos de transferencia radiativa, para una fuente luminosa artificial tipo LED o por la radiación solar esparcida en la atmósfera. También se explica con ejemplos los casos de medición activa, usando una fuente luminosa artificial y, el caso pasivo, usando la radiación solar esparcida. El **Capítulo 4** muestra las principales características y aspectos técnicos sobre la construcción del instrumento DOAS activo (biestático y monoestático), empleando LEDs como fuente radiativa, junto con el dispositivo de óptica adaptativa. El **Capítulo 5**, muestra uno de los ejemplos de la aplicación de la técnica con DOAS activo, corrigiendo para ello las deflexiones por fluctuaciones térmicas en el aire para maximizar el acoplamiento óptico. El **Capítulo 6** se sintetiza los principales resultados presentados en esta tesis así como nuevas ideas, mejoramientos y futuros trabajos.

Capítulo 2

Óptica Atmosférica

El presente Capítulo muestra una revisión bibliográfica sintetizada acerca de *Óptica Atmosférica*, la cual tiene por objetivo reunir los principales conceptos e ideas sobre la mayoría de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética con la atmósfera. Además de ello, cumple un doble propósito de nivelación al cubrir temas concernientes de ciencias atmosféricas que no estuvieron contemplados en las asignaturas básicas, complementarias y de especialidad durante la permanencia en el postgrado en ciencias físicas.

La finalidad de los temas incorporados en este Capítulo, es adquirir la capacidad para aplicar algunos de los procesos de interacción de la luz con las moléculas del aire y de estudiar la dispersión del aire en función de las condiciones locales del tiempo atmosférico, siendo este último, el principal precursor de las fluctuaciones en la propagación de un haz óptico que viaja a través de la atmósfera por la refracción del aire. Estos conceptos se utilizarán posteriormente en la implementación mostrada en el *Capítulo 5*, como método de detección y diagnóstico óptico en un instrumento de medición, por medio de un DOAS activo auto corregido para llevar a cabo mediciones prolongadas en el tiempo de concentraciones de dióxido de nitrógeno NO_2 como principal aplicación atmosférica.

Si el lector posee conocimientos previos sobre óptica atmosférica y está interesado en revisar los detalles de la técnica DOAS aplicada, refiérase directamente al Capítulo 3, por el contrario si el lector está interesado en la construcción del instrumento más su implementación y resultados, refiérase directamente a los *Capítulos 4 y 5* de esta tesis.

La óptica atmosférica involucra diferentes aspectos conocidos de la óptica clásica aplicados a la atmósfera, tales como transmisión, absorción, emisión, refracción y reflexión de la luz, siendo estos los fenómenos más observados de la óptica. La atmósfera tiene la capacidad de interactuar con la luz debido a su enorme variedad de constituyentes, desde diferentes especies moleculares, hasta pequeñas partículas tales como aerosoles, gotas de agua y partículas de hielo. Esta interacción de la atmósfera con la luz es observable por cada uno de nosotros cotidianamente por medio de variados fenómenos ópticos, como por ejemplo; el color azul del cielo, los amaneceres y atardeceres rojizos, el color blanco de las nubes, el centelleo de las estrellas durante la noche, etc. La absorción y la reirradiación de longitudes de ondas específicas de la luz por causa de las moléculas atmosféricas, las cuales juegan un rol determinante del balance entre la cantidad de luz solar que penetra la atmósfera terrestre y la radiación infrarroja (IR) saliente, pues tienen directa relación con el clima en la tierra, y aún más

importante, con la vida que ella sustenta.

Unos de los fenómenos ópticos más básicos en la atmósfera es la *absorción de la luz*. Este proceso de absorción lo podemos hacer evidente por medio del espectro de transmisión de la atmósfera terrestre, el cual es altamente dependiente de la longitud de onda de la radiación entrante y sobre todo, de las propiedades ópticas específicas de los constituyentes atmosféricos. La presencia de estos gases es responsable de las ventanas o bandas de absorción y a las prominentes líneas individuales de absorción sobre el espectro de transmisión, Fig. 2.1, mientras que en las zonas por sobre las cuales el espectro de transmisión varía suavemente con la longitud de onda o la frecuencia, son causadas por la extinción de aerosoles y la absorción continua.

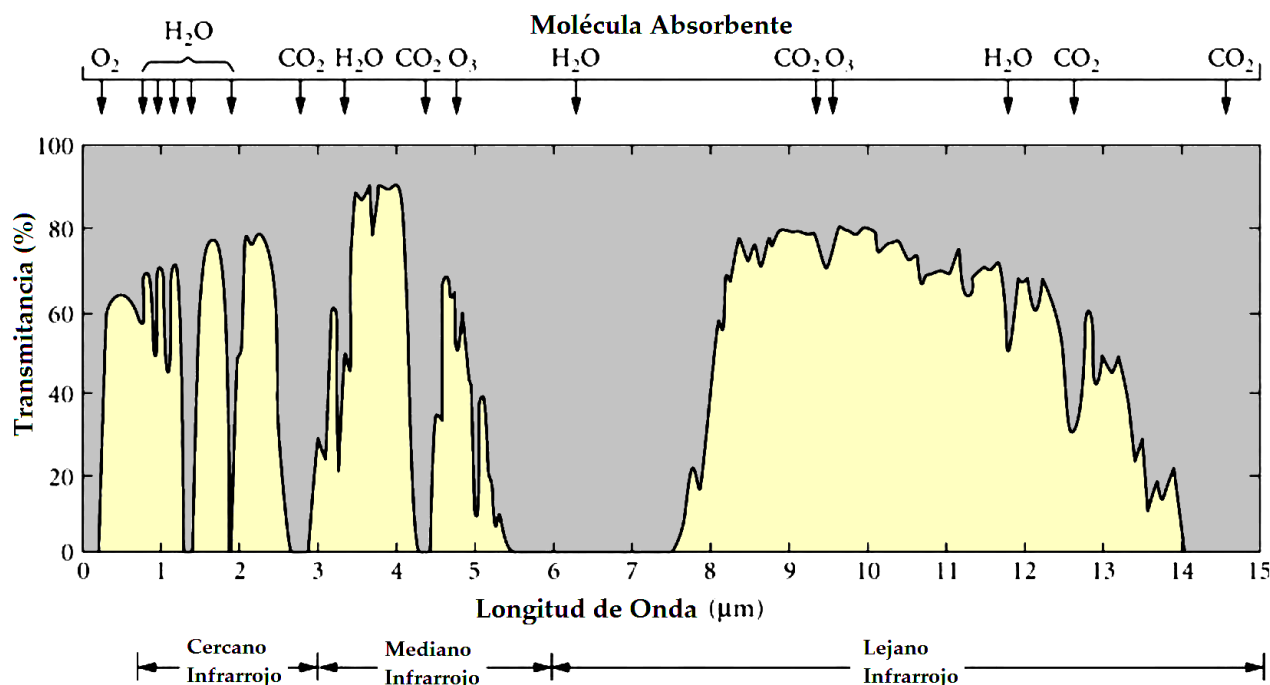


Figura 2.1: Espectro de transmisión a través de la atmósfera terrestre como una función de la longitud de onda tomada con baja resolución espectral (longitud de camino óptico de 1800m). De acuerdo a la referencia [14]. Para conseguir este espectro de transmisión es requerido un espectro Solar tomado desde la superficie terrestre junto con un segundo espectro Solar extraterrestre por fuera de la atmósfera. La razón entre ambos espectros provee lo que se conoce como espectro de transmisión atmosférico, y su funcionamiento es tal cual como un filtro común, pero de estado gaseoso. Son observables varias ventanas de transmisión a través de este gran filtro de gas: ventana de luz visible [400-700]nm, ventana de infrarrojo cercano [700-1200]nm, ventana de infrarrojo medio [2-2,5]μm y la 1^a y 2^a ventana de infrarrojo lejano térmico ubicadas en [3,5-4,2]μm y [8-14]μm respectivamente.

Históricamente el estudio de óptica atmosférica está centrada sobre la función de transferencia radiativa, del espectro de transmisión lineal y del espectro de emisión de cuerpo negro de la atmósfera [12]. Este énfasis se debió en gran medida a la investigación desarrollada en aquel entonces por sensores del tipo pasivo y electro-ópticos, los cuales interactúan principalmente con la transmisión de la luz

visible optimizada en modo *pasivo*, empleando fuentes de radiación naturales como el Sol, el cielo azul o, en modo *activo*, usando una fuente artificial tal como una lámpara incoherente¹, tales como fuentes halógenas y gases incandescentes, o del tipo coherente como un láser. Hoy en día el uso extendido de los láseres como fuente de radiación ha dotado de una nueva dimensión al estudio de la óptica atmosférica. En este caso, no sólo resulta interesante la transmisión de la luz a través de la atmósfera, sino que también la información con respecto a las propiedades ópticas de la radiación óptica retrodispersada, como la técnica LIDAR (Light Detection and Ranging) para el estudio de aerosoles. Los primeros experimentos aplicando la técnica LIDAR fueron desarrollados en su comienzo por Fiocco y Smullin (1963) [16].

El propósito de este capítulo es hacer una revisión sobre las propiedades ópticas básicas de la atmósfera, siendo pertinente en los tópicos asociados a los fenómenos físicos de la absorción óptica, procesos de dispersión, transmisión de la luz y propiedades refractivas a través de la atmósfera.

La organización de este capítulo se inicia con una descripción física de la atmósfera y su composición química como una función de la altitud. Luego, se estudian las interacciones ópticas de absorción y esparcimiento que ocurren entre los constituyentes atmosféricos y la transmisión de un haz de luz. Finalmente, se hace una revisión a la refracción y la influencia de la turbulencia atmosférica sobre la propagación estadística de un frente de onda óptico a través de la atmósfera.

2.1. La Atmósfera

La atmósfera es un fluido compuesto de gases y partículas distribuidos como una delgada capa que separa la superficie terrestre del espacio exterior [13]. Esta capa, envuelve a la tierra protegiéndola de la radiación externa y ayuda a mantener el equilibrio térmico de la superficie terrestre. Es también responsable de la redistribución del agua y calor, nos provee el oxígeno y remueve los componentes gaseosos dañinos. Estas propiedades son esenciales para dar soporte a la vida en la tierra. Como ejemplo, la capa de ozono reduce la peligrosa radiación UV proveniente del sol mediante la absorción, permitiendo el desarrollo de la vida en la tierra y los océanos.

Sus propiedades físicas y químicas varían en función del tiempo, altitud y ubicación geográfica, haciendo que las mediciones ópticas en la atmósfera tengan una dependencia local en base a condiciones de temperatura, presión, humedad relativa, etc. Muchas de las propiedades ópticas de la atmósfera pueden ser descritos teniendo en consideración la composición de lo que usualmente se conoce como una *atmósfera estándar*.

Se conoce como *Atmósfera estándar* ó U.S. standard (US STD) a uno de los seis modelos atmosféricos y corresponde a los valores medios globales sobre la presión, temperatura, densidad y velocidad del sonido, con respecto a la altitud. Estos valores que se obtienen promediando los cinco modelos atmosféricos restantes, para diferentes modelos de latitudes y estaciones del año (tropical (TROP), latitud media verano (MS), latitud media invierno (MW), sub-ártico verano (SS) y sub-ártico invierno (SW)). Las constantes más importantes para este modelo atmosférico sobre la superficie a nivel del

¹Una fuente luminosa se considera *incoherente* cuando no tiene la capacidad de producir franjas de interferencia en un interferómetro. Contrastándose con la visibilidad de un patrón de interferencia generado por una fuente *coherente*, tipo láser.

mar, son:

- Temperatura: 15°C (288K), a nivel del mar.
- Presión: 760 mm de columna de mercurio, equivalente a 1013,25 mbar por cm^2 .
- Densidad: 1,325 kg. por m^3 .
- Aceleración de gravedad: $9,8 \text{ m/s}^2$.
- Velocidad del sonido: $340,29 \text{ m/s}$.
- Gradiente térmico: $6,5^{\circ}\text{C}$ por cada 1 km.
- Gradiente de Presión: 110 mbar por cada 1 km.

Supondremos este modelo de atmósfera estándar el cual será útil posteriormente para evaluar y cuantificar las diferentes interacciones entre los gases moleculares y partículas en la atmósfera con los frentes de onda de radiación electromagnética.

2.1.1. Composición y estructura de la atmosférica con la altura

Una gran cantidad de especies moleculares componen la atmósfera terrestre. En el Cuadro 2.1 se exponen las mayores proporciones de gases y trazas de especies presentes en la atmósfera, medido bajo condiciones de una habitación estándar de 296K (23°C), al nivel del mar y presión atmosférica de 1 atm [13]. Frecuentemente estos elementos se recombinan entre sí, formando nuevas sustancias químicas. El 78 % del gas con el que está constituido nuestra atmósfera corresponde al nitrógeno molecular N_2 , mientras que el 21 % corresponde a oxígeno O_2 , el 1 % restante, corresponde al grupo secundario de CH_4 , N_2O , CO y O_3 . Existen otras especies presentes en la atmósfera en un nivel de concentraciones tipo trazas (ppb o ppt por volumen). Sin embargo, debido a la emisión de fuentes locales de estos gases, las concentraciones pueden ser incrementadas en varios órdenes de magnitud.

En este capítulo y durante el desarrollo de la tesis, nos referiremos como *traza de especie* a aquella cantidad minúscula de cualquier sustancia molecular disuelta en una mezcla. Frecuentemente sus concentraciones suele entregarse en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (microgramos por metro cúbico), ó *ppm*, *ppb* y *ppt* (partes por millón 10^{-6} , partes por billón 10^{-9} y partes por trillón 10^{-12} , respectivamente).

Para comprender de mejor manera el significado de las concentraciones y sus unidades de medida, consúltese el Apéndice A, *Concentraciones para medir Gases Trazas*.

La temperatura de la atmósfera varía con los cambios de estaciones y con la altitud. En la Fig. 2.2 se muestra el perfil de temperatura promedio de una Atmósfera Estándar Internacional (conocidas por sus siglas en inglés, ISA, de *International Standard Atmosphere*), que fue presentado por U.S. Standard Atmosphere e implementado desde el año 1976 [13]. A través de este sencillo modelo matemático atmosférico, se consigue una buena aproximación de las propiedades atmosféricas en función de la altitud para diferentes latitudes y condiciones atmosféricas. Sin embargo la atmósfera real, nunca se comportará exactamente como la ISA, pero si se parece lo suficiente para que sea útil en el desarrollo de otros modelos para nuestros propósitos sobre óptica atmosférica.

Gas	Volumen [%]	Concentración	[ppm,ppb,ppt]
Nitrógeno (N_2)	78,084	780.000	ppm
Oxígeno (O_2)	20,946	209.460	ppm
Argón (Ar)	0,934	9.340	ppm
Dióxido de Carbono (CO_2)	0,039	390	ppm
Neón (Ne)	0,001.818	18,18	ppm
Helio (He)	0,000.524	5,24	ppm
Metano (CH_4)	0,000.179	1,79	ppm
Criptón (Kr)	0,000.114	1140	ppb
Hidrógeno (H_2)	0,000.055	550	ppb
Óxido Nitroso (N_2O)	0,000.032	320	ppb
Monóxido de Carbono (CO)	0,000.010	100	ppb
Xenón (Xe)	0,000.009	90	ppb
Ozono (O_3)	0 a 0,000.007	70	ppb
Yodo (I_2)	0,000.001	10	ppb
(CH_2O)	0,000.000.24	2,4	ppb
Dióxido de Azufre (SO_2)	0,000.000.03	300	ppt
Monóxido de Nitrógeno (NO)	0,000.000.03	300	ppt
Amoníaco (NH_3)	0,000.000.005	50	ppt
Dióxido de Nitrógeno (NO_2)	0,000.000.002.3	23	ppt
Hidróxido (OH)	0,000.000.000.004.2	0,044	ppt
Hipoclorito (CIO)	0,000.000.000.001	0,01	ppt
Vapor de agua (H_2O)	$\sim 0,4$ 1-4	<i>alta atmósfera</i> <i>a nivel del mar</i>	

Nota: las especies trazas tienen concentraciones menores que 1×10^{-7} , cuyo valor varía en función de la fuente local de emisión.

Cuadro 2.1: Listado de gases moleculares y sus concentraciones típicas por su fracción volumétrica porcentual para una atmósfera estándar. La información proporcionada en esta tabla fue extraída desde: *Handbook of Optics: Atmospheric Optics, Fiber Optics, X-Ray and Neutron Optics, Volume V, Chapter 3, page 3.7 [14]*

En la baja atmósfera, dentro de la tropósfera, los primeros 11 km de altura, la temperatura disminuye significativamente con la altitud de forma lineal, iniciando con una temperatura superficial promedio de $15^\circ C = 288,15 K$ hasta llegar al nivel de la Tropopausa en donde ocurre un punto inflexión a una altura de 11 km, alcanzando la temperatura de $-56,5^\circ C = 216,65 K$, obteniendo un gradiente térmico de

$$\frac{dT}{dz} = -6,5 \times 10^{-3} \frac{K}{m}, \quad (2.1)$$

es decir, una disminución de $6,5^\circ C$ por cada 1000 metros de ascenso, desde los 0 metros hasta los 11.000 metros por sobre el nivel del mar.

La presión de la atmósfera visto como un fluido compresible disminuye con la altitud, dado que la presión comprime el aire provocando un aumento de la densidad del aire donde la presión atmosférica es mayor. Aproximadamente la disminución de la presión con la altura es exponencial

$$p \propto e^{-\rho(z) \cdot g \cdot z}, \quad (2.2)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad del aire con respecto a la altura z y $g = 9,81 m/s^2$ es la aceleración de gravedad. Este perfil es el resultado de un balance hidrostático, entre la fuerza de gravedad y la fuerza

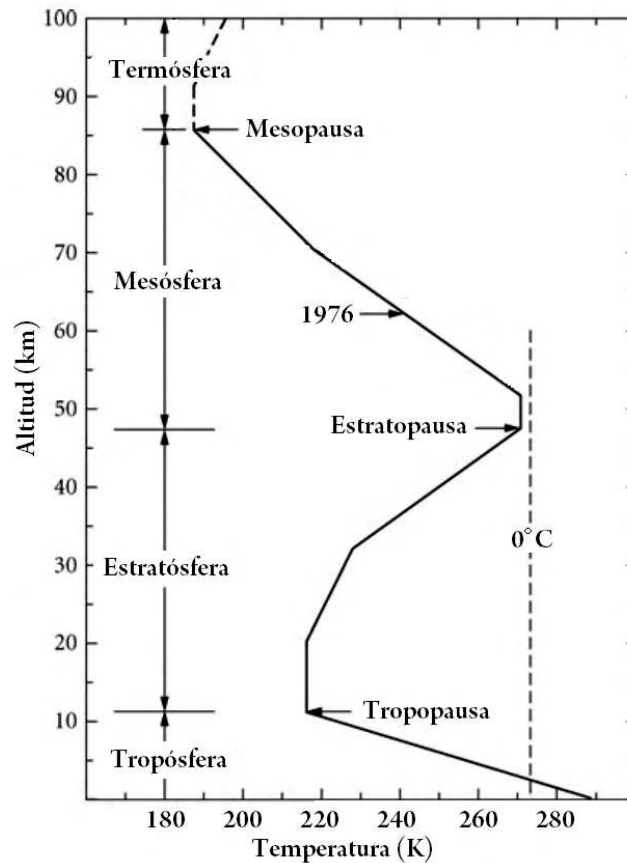


Figura 2.2: Perfil de temperatura promedio de una atmósfera estándar como una función de la altitud, de acuerdo con el U.S. Standard Atmosphere 1976 [13, 14]. Los cambios de temperatura, el tipo de procesos químicos y los diferentes mecanismos de mezclas a diferentes alturas conducen a una división de la atmósfera en sus diferentes capas: Tropósfera, Estratósfera, Mesósfera, Termósfera o ionósfera y la Exósfera, son sus separaciones. Los puntos de inflexión de temperatura son conocidos como las zonas de transición entre dos capas consecutivas, dando origen a: Tropopausa, Estratopausa, Mesopausa y Termopausa, respectivamente.

de presión.

Para observar este equilibrio, considérese una columna vertical hipotética de aire de sección transversal A entre las alturas z_1 y z_2 , ver Fig. 2.3. La fuerza descendente que actúa sobre esta columna debida al peso es Mg , siendo $M = \rho V = \rho A(z_2 - z_1)$ la masa del aire contenida al interior de la columna. Por otro lado, la presión es decreciente con la altura, por lo que la fuerza de presión es mayor empujando hacia arriba desde la parte inferior que la presión ejercida desde la parte superior empujando hacia abajo. La fuerza neta debida a este gradiente de presión sobre esta columna de aire resulta ser

$$F = \Delta p A, \text{ con } \Delta p = p(z_1) - p(z_2). \quad (2.3)$$

Luego, cuando el balance a lo largo de la dirección vertical entre la fuerza de presión neta y el peso de la columna de aire es cero, se dice que el aire se encuentra en *equilibrio hidrostático*, que

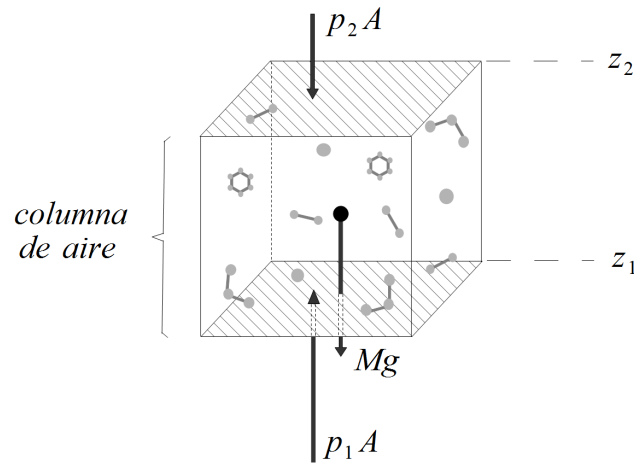


Figura 2.3: Equilibrio estático entre la fuerza de empuje debido a la diferencia de presiones en altura y el peso que empuja hacia la superficie que actúan sobre una columna de aire comprendida entre las alturas z_1 y z_2 .

matemáticamente se expresa de la siguiente forma

$$p(z_1) - p(z_2) = \rho g(z_2 - z_1) \quad (2.4)$$

o, equivalentemente

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g, \quad (2.5)$$

el signo menos indica que la presión decrece con la altura, y en donde se ha considerado el límite $z_2 \rightarrow z_1$. Este concepto de equilibrio hidrostático explica el cómo la atmósfera no colapsa como una capa fina sobre la superficie por efecto de la gravedad. Este hecho se expone en la Fig. 2.4 en donde se muestra la presión total de la atmósfera en milibares ($p_o=1013,25 \text{ mb} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$) en conjunto con la densidad del aire en función de la altitud (km). Es notable saber que la masa total de la atmósfera se acerca a un valor aproximado de $5,1 \times 10^{18}$ kilogramos y que 97 % de la masa de esta, se encuentra por debajo de los primeros 30 kilómetros sobre el nivel del mar, del cual el 75 % de la masa gaseosa junto con la mayor parte del vapor de agua, está contenida dentro de la tropósfera, los primeros 11 km de altura (8 km en los Polos y 15 km en el Ecuador).

Por otro lado, el aire puede ser visto como un gas ideal². La relación entre presión p , temperatura absoluta T y volumen V para un número de dados de moles n (un mol es igual a $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas de aire) está dado por la ecuación de estado para los gases ideales:

$$pV = nRT, \quad (2.6)$$

donde V es el volumen molar, $R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. A cero metros sobre el nivel del mar, cada centímetro cúbico (cm^3) de aire

²Un *gas ideal* es una gas hipotético formado por partículas puntuales con desplazamiento aleatorio, sin atracción ni repulsión entre ellas, y cuyos choques son perfectamente elásticos. Su energía interna es proporcional a la temperatura media del gas y su función de probabilidad de la energía de las partículas está asociada con la distribución de probabilidades de Boltzmann.

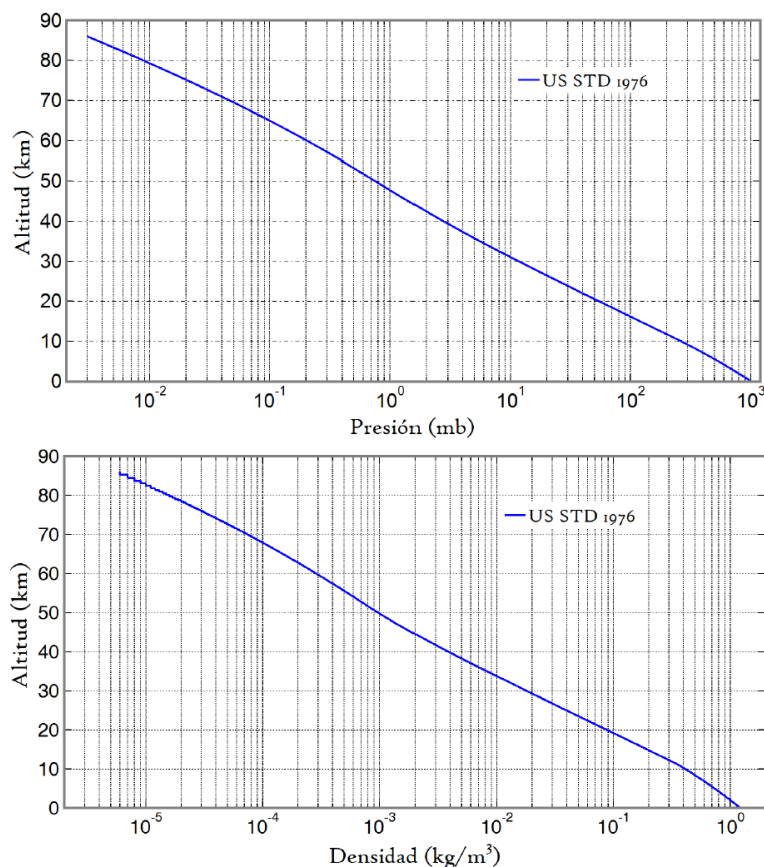


Figura 2.4: Perfiles del logaritmo de Presión atmosférica (mb) y del logaritmo de la densidad del aire (kg/m^3) con respecto a la altitud (km), de acuerdo con el US Standard Atmosphere 1976 [13]. A nivel del mar, los valores correspondientes a la presión y la densidad del aire son 1.013,25 mb y 1,225 kg/m^3 respectivamente.

contiene $2,69 \times 10^{19}$ moléculas. En altas altitudes, z , la presión atmosférica, $p(z)$ cae exponencialmente desde su valor referencial sobre el nivel del mar:

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}} = p_0 e^{-\frac{z}{z_S}}, \quad (2.7)$$

donde $M = 0,02897 kgmol^{-1}$ es la masa molar media del aire, $g = 9,81 ms^{-2}$ es la aceleración de gravedad y $z_S = \frac{RT}{Mg} \approx 7 \pm 1 km$ se conoce como la *escala de altura*³ de la atmósfera.

Finalmente, la ecuación de estado que describe al aire seco como un gas ideal por medio de la ecuación de estado Ec. (2.6), se empleará más adelante en la sección (2.5.2) para evaluar la dispersión del aire y su índice de refracción, como primera aproximación, solo en términos de la presión y la temperatura. Más tarde se modelará de manera más precisa (1×10^{-8}) la dispersión del aire, empleando la ecuación empírica de Edlén (1966) modificada por Birch & Downs (1993-1994).

³Se define como *escala de altura* a la cantidad $H = RT/g$, donde $R = R_g/M [m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}]$ es la constante específica del gas; $R_g = 8,31432 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ es la constante universal de los gases; $M [g \cdot mol^{-1}]$ es la masa molar; $T [K]$ es la temperatura; $g [m \cdot s^{-2}]$ es la aceleración de gravedad. La escala de altura representa la altitud a la cual la presión atmosférica disminuye en un factor de $1 - e^{-1} = 0,632 = 63,2\%$. El valor de H correspondiente a la atmósfera terrestre es de 8,42 km.

2.2. Transferencia Radiativa en la atmósfera

Las leyes fundamentales que describen el transporte radiativo [15], como un fenómeno físico de transferencia de energía en forma de radiación electromagnética a través de un medio absorbente y dispersivo como lo es la atmósfera terrestre, poseen reales aplicaciones en materia de monitoreo remoto (*remote sensing*) y técnicas ópticas de detección relacionadas con *light-path*, en el caso de DOAS, por ello es necesario tener un sólido conocimiento acerca de los procesos de extinción y dispersión de la radiación transmitida a través de la atmósfera.

2.2.1. Conceptos básicos sobre Radiometría

Universalmente se definen algunas unidades físicas que resultan útiles para cuantificar la energía emitida por una fuente luminosa en forma de radiación. Estas definiciones se reducen a un grupo de cinco cantidades mayormente usadas:

- La **Energía radiante**, Q : Es la energía asociada al transporte de la radiación electromagnética. Su intensidad depende del número de fotones por unidad de tiempo que inciden sobre una superficie y de su longitud de onda o frecuencia por cada fotón:

$$E_{\text{radiante}} = \int_0^{\infty} \{n_{\text{foton}}(\nu)h\nu\} d\nu, \quad (2.8)$$

donde $n_{\text{foton}}(\nu)$ es el número de fotones de una cierta frecuencia ν y h es la constante de Planck. Su unidad de medida es el Joule, [J].

- El **flujo radiante**, Φ : Se define como la Potencia, es decir, la cantidad de energía radiada por unidad de tiempo (independientemente de la dirección de su emisión):

$$\Phi = \frac{\text{Energía radiada}}{\text{Intervalo de tiempo}} = \frac{dE}{dt} \left[\frac{J}{s} \right] = W. \quad (2.9)$$

La unidad de medida de Potencia es el *Watt* [W], donde 1 [W] en radiometría equivale al flujo radiante de 1 Joule de energía emitido por cada segundo. Así que una fuente de radiación tendrá un flujo radiante medido en Joule/segundo = Watt.

- La **irradiancia**, R : Se define como el flujo radiante Φ o Potencia incidente por unidad de superficie iluminada A_e :

$$R = \frac{\Phi}{A_e} \left[\frac{W}{m^2} \right]. \quad (2.10)$$

La irradiancia está medido en unidades de *Watts* · m^{-2} .

- La **intensidad radiante**, I : Se define como la potencia radiada por unidad de ángulo sólido Ω :

$$I = \frac{\Phi}{\Omega} \left[\frac{W}{sr} \right] \quad (2.11)$$

- La **radiancia**, L (A_s =área radiante):

$$L = \frac{\Phi}{\Omega \cdot A_s} \left[\frac{W}{sr \cdot m^2} \right] \quad (2.12)$$

La radiancia L se define como el flujo radiante por unidad de ángulo sólido, que sale desde una superficie emisora en una dirección dada, por unidad de área en esa dirección (sus unidades son $Wsr^{-1}m^{-2}$). El área A_s , está orientado de manera perpendicular a la dirección de propagación de la radiación, en caso de ser medido bajo un ángulo θ , la nueva área será su proyección $A_s = A_s \cos(\theta)$. Frecuentemente la cantidad de radiación está expresada en función de su longitud de onda o de su frecuencia, llamada *radiancia espectral*, $L(\lambda)d(\lambda)$.

monito

2.2.2. Balance de energía en la Tierra

La Tierra, como en cualquier otro planeta, toda la energía que recibe corresponde a radiación electromagnética solar proveniente desde espacio. Mayoritariamente el calor contenido no varía significativamente con el tiempo, indicando un balance entre la radiación solar absorbida y la radiación térmica emitida por el planeta. Por ello, el *balance radiativo terrestre* está referido a todos los procesos de intercambio de energía necesarios para mantener el equilibrio térmico entre la cantidad de radiación solar incidente y la radiación térmica saliente. La radiación incidente principalmente ocurre dentro de las longitudes de onda corta, entre 300 nm y 3 μm , esto es ($UV - VIS - IR_{cercano}$), correspondiente a la radiación de cuerpo negro emitida por el Sol a 5700K, mientras que las longitudes de onda larga de la radiación emitida por la Tierra, abarca el rango de 3 a 60 μm , dentro de la región infrarroja ($IR_{med} - IR_{far}$) del espectro, correspondiente a la radiación de cuerpo negro emitida por la Tierra a 254K.

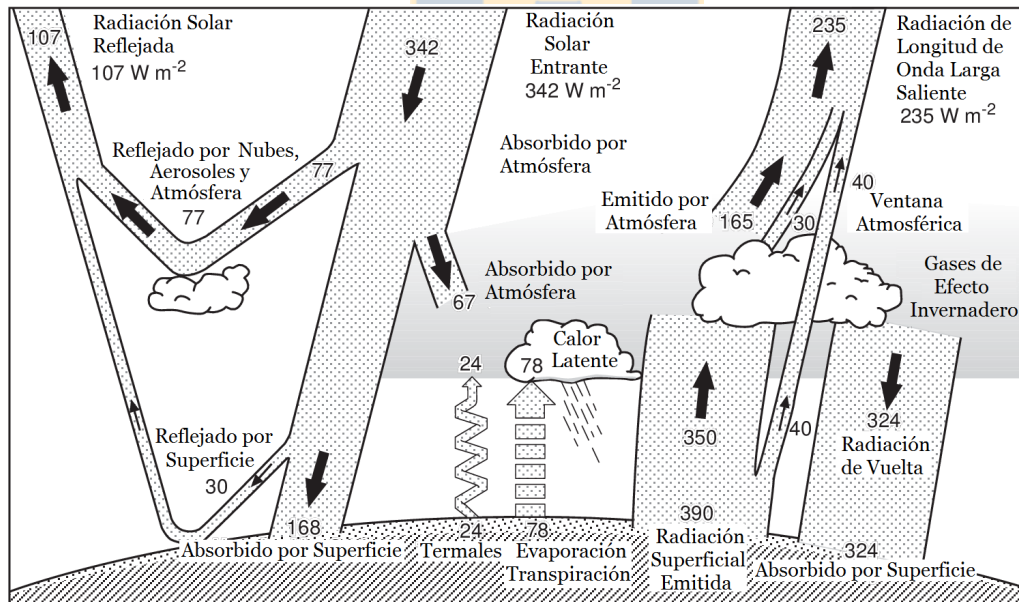


Figura 2.5: Esquema sobre el balance de la energía de la Tierra, dominado por una trampa de calor en la atmósfera. Para mayor detalle, consulte el trabajo de Trenberth y Kiehl (1997) [23].

La radiación proveniente del Sol incide sobre nuestro planeta con una irradiancia de alrededor $1.367 W m^{-2}$ contenidos esencialmente entre 0,2 y 3 μm de longitud de onda, correspondiente a la ra-

diación de cuerpo negro del Sol a $5700K$. Suponiendo que la Tierra es esférica con radio R_T tendrá un área superficial de $4\pi R_T^2$ resultando ser cuatro veces mayor al área de una circunferencia de igual radio πR_T^2 . Luego, la irradiancia solar inicial entrante, incide de forma perpendicular sobre una sección transversal de área circular, pero la energía absorbida y reirradiada en forma de calor (entre 3 a $60\mu m$) se distribuye y libera en todas direcciones sobre una superficie esférica, del mismo modo que un disipador de calor. Por ello, la irradiancia de $1.367Wm^{-2}$ inicial se reduce a la cuarta parte, es decir, aproximadamente a $342Wm^{-2}$, cantidad de irradiancia considerada como el 100 %, válido para los cálculos de balance de energía en la Tierra.

Luego, bajo el argumento de que el balance energético ha de ser nulo, lo que significa que la energía entrante debe ser igual a la energía saliente (de otro modo si entrase más energía de la que sale, la Tierra se calentaría progresivamente), se prueba a través de mediciones radiométricas por medio de observaciones satelitales y desde la superficie terrestre, los diferentes procesos de interacción radiación-materia y de intercambio de energía [24].

La Figura 2.5, puede ayudar a comprender las diferentes cantidades de flujos de radiación entrante y saliente para todos los procesos de intercambio de energía. Iniciando, a partir de la totalidad de la radiación solar incidente, asumida como el 100 %, es equivalente a una irradiancia de $342Wm^{-2}$. De esta cantidad, aproximadamente un **31** %, correspondiente a $107Wm^{-2}$, la cual es devuelta hacia el espacio por medio de la reflexión y el retro esparcimiento (*back-scattering*) causado por, la presencia de nubes (18 %, albedo de nubes), por partículas atmosféricas (5 %) y directamente por la superficie de la tierra (8 %, albedo terrestre). El **69** % restante, correspondiente a $236 Wm^{-2}$, está disponible para calentar la Tierra y su atmósfera, en donde el (49 %) es absorbido en la superficie terrestre y (20 %) en su atmósfera.

Los procesos dinámicos y radiativos redistribuyen la energía solar absorbida por la Tierra, transportándola hacia la atmósfera por medio de radiación infrarroja IR a baja temperatura 114% ⁴, adicional a ello, contribuyen también los procesos meteorológicos, tales como la convección de masas de aire (7 %) y la transmisión por calor latente requerido para el cambio de fase del estado del agua, de líquido a vapor de agua (23 %). Del total de la radiación IR emitida desde la tierra y posteriormente absorbida por las nubes y los gases de efecto invernadero (100 %), una gran porción (88 %) es emitida de regreso hacia la tierra. Esta trampa de radiación IR en la atmósfera es responsable del efecto invernadero natural, incrementando la temperatura superficial al valor de $15^{\circ}C$. El (69 %) remanente de la radiación IR es liberada al espacio, del cual (12 %) es radiación perdida directamente hacia el espacio a través de las ventanas atmosféricas (vistas anteriormente, Fig. 2.1) y el (57 %) restante es radiado por las nubes y la atmósfera.

Hemos mencionado recientemente que una cantidad aproximada al (20 %), correspondiente a $68 Wm^{-2}$ de la irradiancia solar entrante, es absorbido en la atmósfera, que de acuerdo a la naturaleza de los constituyentes atmosféricos y del tipo de interacción con la radiación, aportará a la absorción total,

⁴La energía absorbida por la Tierra de $390 Wm^{-2}$ correspondiente al 114 %, se obtiene sumando la energía solar directa absorbida en la superficie $168 Wm^{-2}$ más la energía absorbida por la emisión de nubes y gases de efecto invernadero $324 Wm^{-2}$ y sustrayendo la energía disipada por la convección de corrientes térmicas $24 Wm^{-2}$ junto con la energía necesaria para la formación de nubes por evaporación $78 Wm^{-2}$. Luego, el balance resultante es $168+324-24-78=390 Wm^{-2}$, conduciendo al valor porcentual de 114 % citado anteriormente.

de acuerdo a la siguiente distribución: (3 %) por la presencia de ozono a una altura entre 20-40 km; (3 %) por la capa de polvo suspendido entre 15-25 km de altura; (6 %) es absorbido por las moléculas de aire localizadas entre 0-30 km; (6 %) lo contribuye el vapor de agua ubicado entre 0-3 km y un (3 %) producido por el polvo en suspensión a baja atmósfera.

Dado un componente gaseoso, su contribución al efecto invernadero está determinado principalmente por: (i) la capacidad de absorber longitudes de onda larga en IR emitidas por la tierra y (ii) por su abundancia en la atmósfera. El gas natural que mayor contribuye al efecto invernadero (94,5 %) es el vapor de agua H_2O , mientras que el (5,5 %) restante se conforma por gases que se producen mayoritariamente por la actividad humana. Los cinco gases traza de origen antrópico por efecto invernadero más importantes son[3]: Dióxido de carbono CO_2 (55 %), Metano CH_4 (26 %), Ozono troposférico O_3 (9 %), Clorofluorocarbonos $CFCs$ (8 %) y óxido nitroso N_2O (2 %). Pues bien, CO_2 y el gas metano CH_4 son responsables por más del 80 % del incremento en el efecto invernadero, dado el drástico incremento de la concentración global para ambas trazas de gases durante los últimos 140 años⁵. La concentración para el CO_2 en este período de tiempo se ha incrementado desde 290 ppm al valor presente de 390 ppm, mientras que para el gas metano CH_4 durante el mismo periodo su concentración se ha duplicado desde 0,85 ppm al valor actual 1,7 ppm [62]. Como resultado de esto existe una mayor cantidad de gases que absorbe la radiación térmica IR emitida por la Tierra, disminuyendo la radiación térmica emitida hacia el espacio, causando un nuevo balance radiativo e incrementando la temperatura superficial de la Tierra en aproximadamente $0,5^\circ C$ desde 1850 [25]. Todas las variables que pueden llegar a cambiar el balance radiativo, tales como: cambios del albedo terrestre, futuras concentraciones de gases de efecto invernadero o cambios de la distribución de trazas de gases y aerosoles en la atmósfera, juegan un papel crucial.

2.3. Procesos de interacción de la luz en la atmósfera

La propagación de la luz y sus propiedades cambian a través de la atmósfera debido a una multitud de procesos de interacción óptica con los diferentes constituyentes atmosféricos a diferentes escalas de tamaños. Los procesos de interacción a los cuales nos referimos son: transmisión, absorción, emisión y el esparcimiento de la luz o (scattering), cada uno de los cuales se define brevemente a continuación:

- **Emisión térmica** de aerosoles y gases atmosféricos: Cuando los gases (principalmente CO_2 , H_2O y O_3) absorben la radiación solar entrante, en las diversas bandas y líneas de absorción del espectro electromagnético, ver Fig. 2.1, pueden re-emitar la radiación en forma de emisión térmica con longitudes de onda de varios μm perteneciente al infrarrojo, debido a que la temperatura promedio de un elemento de volumen de aire en condiciones locales de equilibrio termodinámico es finita. Luego, cada fuente puntual actuará como un radiador diferencial de cuerpo negro, cuya radiación termal emitida está dada por la ley de radiación de Planck, dado por

$$P_\nu(s) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT(s)}} - 1}. \quad (2.13)$$

En esta ecuación, ν es la frecuencia óptica; h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz; k es la constante de Boltzmann y $T(s)$ es la temperatura al interior de un elemento de

⁵Es interesante mencionar que para medir la concentración de estos gases durante los últimos 150 años, se analiza el aire en las burbujas atrapadas en el hielo de varios glaciales ubicados alrededor del mundo.

volumen de aire en la posición s .

- **Absorción:** Se refiere a la radiación extinguida o removida desde un campo de radiación incidente, la cual es dependiente con la longitud de onda. Fundamentalmente, es un proceso cuántico donde las moléculas atmosféricas absorben energía desde los fotones incidentes, que posteriormente se transforma en otra forma de energía, tal como calor térmico. El vapor de agua, CO_2 , NO_2 , CO y el ozono son los principales gases atmosféricos absorbentes de radiación. La absorción por la capa de ozono estratosférico O_3 elimina la radiación UV con longitud de onda menores que 300 nm, mientras que CO_2 y el agua H_2O son los absorbentes de radiación IR.
- **Esparcimiento⁶ elástico o Scattering elástico:** Es un proceso de colisión entre un fotón individual de luz con una molécula del aire, la dirección de propagación del fotón es cambiada, pero siempre, la energía total del sistema será conservativa. El esparcimiento producido por las moléculas del aire se conoce como *Scattering de Rayleigh*, y las producidas por partículas o aerosoles⁷ es llamado *Scattering de Mie*.
- **Esparcimiento inelástico o Scattering inelástico:** Es el cambio de dirección y energía de un fotón. Cuando este tipo de esparcimiento es producido por una molécula o aerosol el proceso se denomina *scattering Raman*, en el cual parte de la energía del fotón incidente se transfiere a la molécula (*scattering de Stokes*), o similarmente la energía puede ser transferida desde la molécula (excitada térmicamente) hacia el fotón (*scattering anti-Stokes*).
- **Fluorescencia** por aerosoles: Proceso de interacción inelástica que se produce cuando se excitan las moléculas que están contenidas al interior de las partículas de aerosol, causada por la radiación externa, resultando en una emisión fluorescente (*broadband*).

En la Figura 2.6, representa varios de los procesos que pueden ocurrir cuando la radiación de longitud de onda λ interactúa con una partícula, incluyendo procesos inelásticos como el scattering de Raman y fluorescencia.

Ahora bien, a través de estas interacciones se puede describir un modelo más completo de transferencia radiativa de la atmósfera. Para simplificar ello, es común separar las interacciones ópticas dentro de fenómenos de interacción radiación-materia debido a la absorción para moléculas y de procesos de scattering para aerosoles.

⁶Es común confundir los términos del inglés de *scattering* y de *dispersion*. Pues bien, durante el desarrollo de esta tesis se usará de forma bilateral la traducción de *scattering* por **esparcimiento** (según la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales) o de *dispersion* por **dispersión**. En física de partículas el término *scattering* se emplea para referirse a procesos de interacción microscópica tipo colisión entre partículas, tales como el esparcimiento de Rayleigh, Mie o Raman. Mientras que en el campo de la óptica, el término de *dispersión* está reservada para la dependencia en frecuencia o longitud de onda del índice de refracción de un medio. Es claro que, jamás se referirá usando indiferentemente los términos de scattering o dispersión para referirse al mismo fenómeno o proceso.

⁷Los *aerosoles* son partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas, en el caso de los aerosoles atmosféricos, el gas en el que se encuentran suspendidos es la atmósfera. Pueden encontrarse como partículas individuales o como agregados, en mezclas homogéneas o heterogéneas. Sus tamaños pueden ser desde unas pocas moléculas $\sim 0,002\mu m$ hasta unos $100\mu m$. Su composición química afecta la forma en cómo interactúa la atmósfera con la radiación solar, pues influyen directamente sobre el índice de refracción global de la atmósfera, alterando la cantidad de luz dispersada y absorbida en los procesos de la transferencia radiativa del sistema Tierra-Sol. Un tipo de caracterización de aerosoles por absorción óptica puede ser consultada en la tesis doctoral de E. Montilla [26].

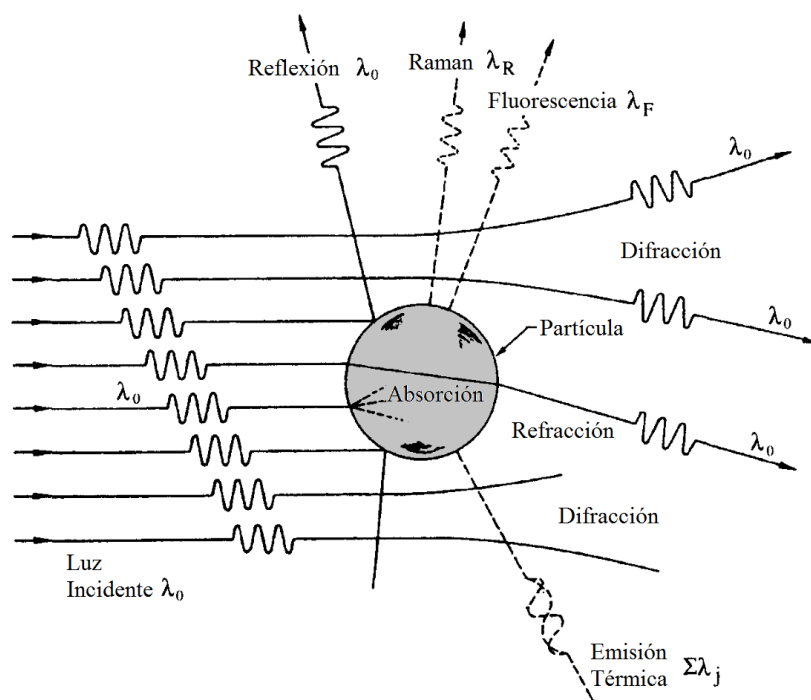


Figura 2.6: Mecanismos de interacción entre la radiación incidente λ_0 y una partícula. Figura extraída y adaptada desde *Atmospheric Chemistry and Physics*, página 692, ver referencia [11].

2.3.1. Absorción molecular

La absorción de la radiación óptica por moléculas atmosféricas está asociada a las transiciones entre diferentes niveles de energía permitidos para la molécula. Estos estados pueden ser estados electrónicos (1eV), vibracionales (0,1eV), rotacionales (0,01-0,001eV) o que involucren diferentes grados de libertad. Las transiciones para la absorción entre de los niveles rotacionales ocurren en el rango espectral de las microondas submilimétricas e infrarrojo lejano. Mientras que las transiciones entre los niveles vibracionales ocurren en el infrarrojo lejano (2 a 20 μm) y finalmente las transiciones electrónicas ocurren en la región UV-VIS (0,3 a 0,7 μm) [27].

La transmisión lineal de la luz monocromática en la atmósfera puede ser expresado por una ley macroscópica para la absorción, que está escrita en términos de una exponencial decreciente, descrita por la ley de Beer-Lambert:

$$I(\lambda, t', x) = I(\lambda, t', 0) \exp \left[- \int_0^x \kappa(\lambda) N(x', t) dx' \right], \quad (2.14)$$

donde $I(\lambda, t', x)$ es la intensidad del rayo óptico después de cruzar una longitud de camino x ; $\kappa(\lambda)$ es el coeficiente de extinción o de atenuación óptica de una especie por unidad de densidad de especie y longitud; $N(x, t)$ es la distribución espacial y temporal de la especie, la cual es causante de la absorción; y finalmente λ es la longitud de onda de la luz monocromática. El coeficiente de extinción se escribe en términos de otros coeficientes, que describen diferentes fenómenos que contribuyen a la extinción del haz óptico. Las tres interacciones más dominantes en la atmósfera son causadas por el scattering de Rayleigh $\kappa_R(\lambda)$ (elástico), absorción lineal $\kappa_a(\lambda)$; y scattering de Mie $\kappa_M(\lambda)$ (aerosol/partícula).

En este caso, se puede escribir $\kappa(\lambda)$ como:

$$\kappa(\lambda) = \kappa_a(\lambda) + \kappa_R(\lambda) + \kappa_M(\lambda). \quad (2.15)$$

Volveremos a retomar este t3pico durante el desarrollo del *Cap3tulo 3*, en donde se discutir3a ampliamente la absorci3n 3ptica.

2.3.2. Scattering de Rayleigh

Es el esparcimiento el3stico de la radiaci3n 3ptica debido al desplazamiento de la nube electr3nica alrededor de la mol3cula gaseosa, causado por la presencia del campo electromagn3tico entrante. Para que el efecto sobre las mol3culas atmosf3ricas sea dominante, la longitud de onda de la luz debe ser mucho mayor que el tama3o f3sico de las mol3culas del aire ($d \ll \lambda$). El scattering de Rayleigh es responsable del color azul del cielo, fen3meno que fue descrito por primera vez por Lord Rayleigh en 1871. La secci3n transversal de scattering de Rayleigh, $\sigma_R(\lambda)$, para una mol3cula iluminada con luz natural (no polarizada) e independiente de la temperatura del gas, est3 dada por [28]:

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{8\pi^3(n_o(\lambda)^2 - 1)^2}{3\lambda^4 N_{aire}^2} \cdot \left(\frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \right). \quad (2.16)$$

El primer t3rmino $8\pi^3(n_o(\lambda)^2 - 1)^2/3\lambda^4 N_{aire}^2$ representa el scattering de Rayleigh cl3sico para mol3culas 3pticamente isotr3picas; λ es la longitud de onda en cent3metros *cm*; $n_o(\lambda)$ es 3ndice de refracci3n del aire est3ndar, dependiente de la longitud de onda; N_{aire} es la densidad volum3trica del aire ($\sim 2,54743 \times 10^{19} molec.cm^{-3}$ a $15^\circ C$, 1atm); ρ_n es el factor de depolarizaci3n. El tercer t3rmino $(6 + 3\rho_n)/(6 - 7\rho_n)$ expresa la influencia de las mol3culas anisotr3picas sobre el scattering, causada por la polarizabilidad de las mol3culas del aire, conduciendo a un valor de 1,061 cuando $\rho_n = 0,035$ [28]. La dependencia de $\sigma_R(\lambda)$ con λ para el aire se muestra en la Fig. 2.7.

Es interesante notar que la secci3n transversal de scattering $\sigma_R(\lambda)$ es independiente de la densidad del aire N_{aire} , esto se puede hacer evidente al considerar la aproximaci3n $n_o(\lambda)^2 - 1 \approx 2(n_o(\lambda) - 1) \propto N_{aire}$, dado que $n_o(\lambda) \approx 1$ ($n_o(550nm) = 1,000293$).

Observando la ecuaci3n para el scattering de Rayleigh, Ec. (2.16), notamos que la luz blanca esparcida por las mol3culas estar3 parcialmente polarizada y ser3 m3s intensa para longitudes de onda corta (regi3n ultravioleta) que para longitudes de onda larga del espectro visible, debido a que es inversamente proporcional con λ^4 .

Un valor t3pico de σ_R para algunos gases atmosf3ricos importantes, en torno a los 700 nm de longitud de onda en una atm3sfera est3ndar, es de aproximadamente de $2 \times 10^{-28} cm^2 sr^{-1}$. En el Cuadro (2.2), se tabulan las secciones transversales de scattering para los principales gases atmosf3ricos comprendidos en el rango de ultravioleta y visible del espectro de radiaci3n [29].

Una forma aproximada para el scattering de Rayleigh, Ec. (2.16), se escribe como;

$$\sigma_R(\lambda) \approx \sigma_{RO} \cdot \lambda^{-4}, \quad (\sigma_{RO} \approx 4,4 \times 10^{-16} cm^2 nm^4 \text{ para el aire}). \quad (2.17)$$

El valor num3rico de $4,4 \times 10^{-16}$ para σ_{RO} , se obtiene al reemplazar; el 3ndice de refracci3n del aire $n_o(550nm) = 1,000293$; la densidad del aire $N_{aire} = 2,54743 \times 10^{19} molec.cm^{-3}$; la depolarizaci3n

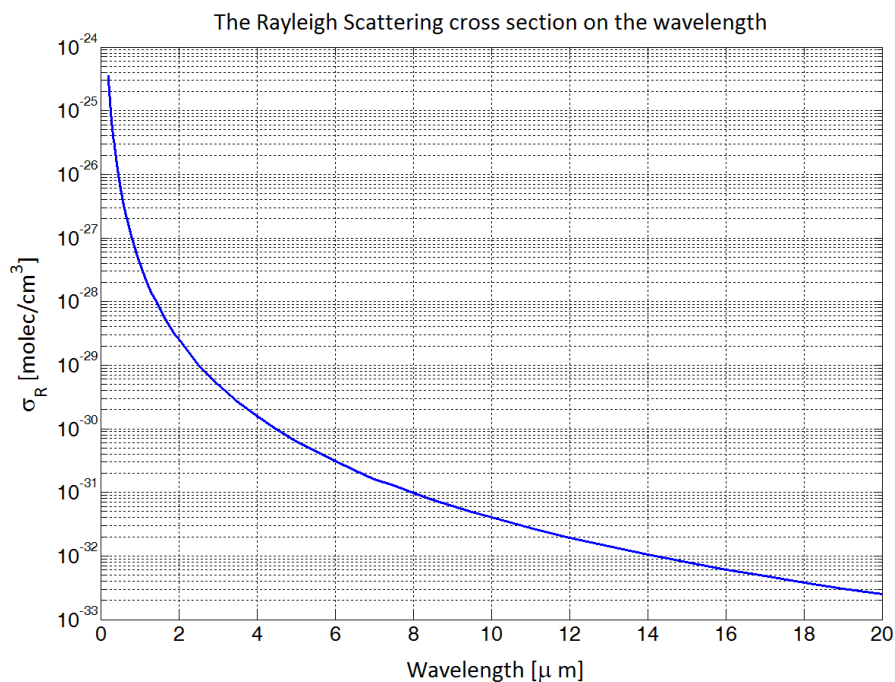


Figura 2.7: Sección transversal de scattering de Rayleigh versus longitud de onda de la luz, entre el rango $[0.2-20]\mu m$ del espectro electromagnético. Penndorf R. (1957) [28]

de las moléculas del aire $\rho_n = 0,035$, dentro de la Ec. (2.16).

Más tarde, Nicolet (1984) [30], propuso una mejor corrección, a esta última Ec. (2.17), por medio de una fórmula empírica (con λ en μm):

$$\sigma_R(\lambda) \approx \frac{\sigma_{RO}}{\lambda^{4+x}}, \quad \text{donde } \sigma_{RO} = 4,02 \times 10^{-28}, \quad (2.18)$$

con $x = 0,04$ para las regiones espectrales desde $\lambda > 0,55\mu m$ hasta el infrarrojo cercano de $1\mu m$ por un lado y con $x = 0,389\lambda + \frac{0,09426}{\lambda} - 0,3328$ para $0,2\mu m < \lambda < 0,55\mu m$ por el otro. La precisión se halla en torno $\pm 0,5\%$. Esta formulación considera el grado de depolarización, el cual varía con la longitud de onda. Otros tratamientos aún más precisos, pueden ser encontrado en el trabajo de Penndorf (1957), citado en la referencia [28], y posteriormente por Frohlich y Shaw (1980) en cita [31].

Luego, se define el coeficiente de extinción de Rayleigh $\varepsilon_R(\lambda)$ como:

$$\varepsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot N_{aire}. \quad (2.19)$$

Por otro lado, considerando la intensidad esparcida hacia alguna dirección θ , la sección transversal angular de scattering de Rayleigh, $\sigma_{R\theta}$, se calcula como:

$$\sigma_{R\theta} = \frac{\pi^2(n_o(\lambda)^2 - 1)^2}{\lambda^4 N_{aire}^2} \cdot \left(\frac{2(2 + \rho_n)}{6 - 7\rho_n} \right) \cdot \Phi(\cos \theta), \quad (2.20)$$

donde el término $\Phi(\cos \theta)$ es la función de fase de Rayleigh para el caso de anisotropía, que se expresa de la siguiente forma:

$$\Phi(\cos \theta) = 0,7629 \cdot (1 + 0,9324 \cos^2 \theta), \quad \text{caso Anisotrópico.} \quad (2.21)$$

Unidades de σ_R : 10^{-27} cm^2

λ [nm]	632,8	514,5	488,0	457,9	363,8
Molécula					
Oxígeno (O_2)	2,06	4,88	6,50	8,39	20,03
Nitrógeno (N_2)	2,24	5,61	7,26	10,38	23,82
Argón (Ar)	2,08	5,46	7,24	10,13	23,00
Neón (Ne)	0,103	0,25	0,33	0,42	1,01
Helio (He)	0,036	0,086	0,115	0,15	0,35
Hidrógeno (H_2)	0,493	1,17	1,56	2,01	4,80
Dióxido de Carbono (CO_2)	7,28	17,25	23,00	29,60	70,70
Metano (CH_4)	5,26	12,44	16,59	29,40	51,10

Cuadro 2.2: (Secciones transversales del scattering de Rayleigh para los principales gases atmosféricos para diferentes longitudes de onda). Datos extraídos desde *Absolute rayleigh scattering cross section of gases and freons of stratospheric interest in the visible and ultraviolet regions, NASA (1977) [29]*.

Haciendo una simplificación para el caso de moléculas del aire isotrópicas, Penndorf (1957) [28], la sección transversal angular de scattering se convierte en:

$$\sigma_{R\theta} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{(n_o^2(\lambda) - 1)^2}{\lambda^4 N_{aire}^2} \cdot (1 + \cos^2 \theta), \quad (2.22)$$

donde el término la función de fase de Rayleigh simplificada para el caso isotrópico, se expresa como:

$$\Phi(\cos \theta) = \frac{3}{4} \cdot (1 + \cos^2 \theta), \quad \text{caso Isotrópico.} \quad (2.23)$$

Los resultados de las observaciones visuales (en torno a $\lambda = 0,55\mu m$), tanto para situaciones de anisotropía, Ec. (2.21), como de isotropía, Ec. (2.23), se exponen en el gráfico polar de la Fig. 2.8.

Cuando la luz natural proveniente del Sol incide e interacciona con las moléculas del aire produce esparcimiento irradiado en todas las direcciones posibles, cuya intensidad está dada por la función de fase de Rayleigh $\Phi(\cos \theta)$, donde los casos de isotropía (*línea azul*) y anisotropía (*línea roja*) aparecen en el gráfico polar, Fig. 2.8. Esta radiación esparcida se encuentra parcialmente polarizada producto de la superposición de las componentes de luz esparcida polarizada // y \perp . La polarización paralela al plano del scattering muestra la dependencia de $\sin^2 \theta'$, correspondiente al dipolo de Hertz (*línea amarilla*), con $\theta' = \pi/2 - \theta$, siendo el ángulo entre el eje del dipolo y la radiación incidente, mientras que la contribución de polarización perpendicular al plano de scattering es independiente de θ (*línea verde*). Por ello, es posible localizar y examinar con un polarizador lineal una región del cielo de aproximadamente 90° con respecto a la posición del Sol. Esta porción del cielo se encuentra polarizada en forma parcial y no totalmente debido a anisotropías moleculares, presencia de grandes partículas en el aire y los efectos depolarizantes del esparcimiento múltiple. Para mayor detalle, revise la explicación demostrativa en [32].

2.3.3. Scattering de Mie

La teoría del esparcimiento de la radiación producido por partículas esféricas dieléctricas cuyo tamaño es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente $d \sim \lambda$, fue descrito por primera

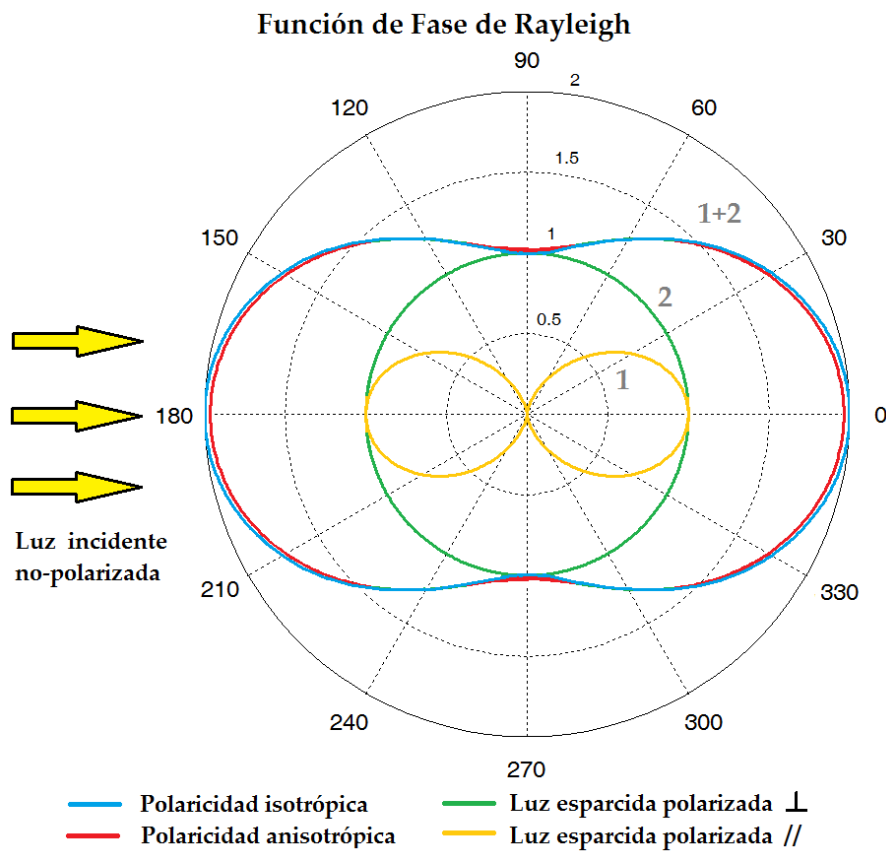


Figura 2.8: Función de fase del scattering de Rayleigh, $\Phi(\cos \theta)$. La cual es responsable de la polarización de la luz esparcida en la atmósfera y del color azul del cielo.

vez por Gustav Mie, en 1908 [33], cuya teoría es actualmente conocida como Scattering de Mie. La radiación esparcida tiene la misma longitud de onda que la luz incidente. La extinción o la pérdida en la intensidad de un haz de luz esparcido, disminuye rápidamente con el aumento de la longitud de onda, dejando pasar el cual es también responsable del color rojizo de los atardeceres, producido por aerosoles y polvo en suspensión en la tropósfera. Una diferencia importante con respecto al scattering de Rayleigh es que la dependencia de la sección transversal de Mie con la longitud de onda es mucho más débil (típicamente proporcional a $\lambda^{-1,3}$) y que la radiación esparcida tiene una componente dominante hacia adelante al igual que la radiación incidente. Generalmente, la función de fase de Mie, $\Phi(\cos \theta)$, depende del *parámetro de tamaño*, α_S que se define como la razón entre el radio r de una partícula esférica y la longitud de onda λ de la radiación interactuante, definido por:

$$\alpha_S = \frac{2\pi r}{\lambda}. \quad (2.24)$$

En la Figura 2.9 se detalla una simulación (empleando MiePlot v4.2.11) sobre la función de fase de scattering de Mie para tres parámetros de tamaño diferentes $\alpha_S = 1, 3, 14$ y 10, representado por gotas de agua esféricas cuyo diámetro en unidades de nanómetros son 170, 532 y 1694, respectivamente y con su respectivo índice de refracción $n = 1,335788 + 1,82 \times 10^{-9}i$, válido para la radiación incidente de una onda plana con longitud de onda $\lambda = 532nm$. Las gotas yacen en suspensión en un medio como el aire con índice de refracción $n = 1,0002774$, a $15^\circ C$ de temperatura. Cuando el parámetro de tamaño

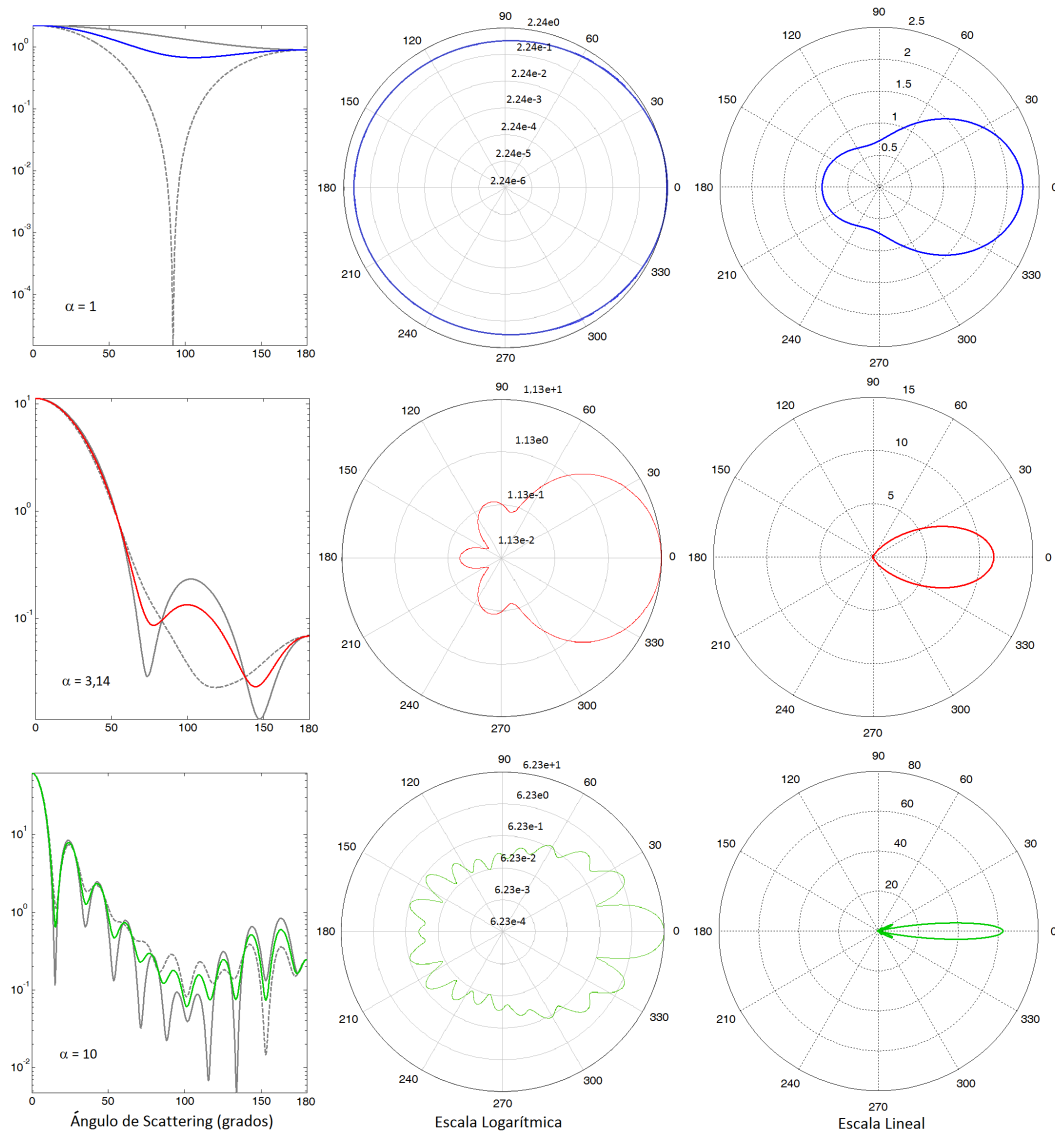


Figura 2.9: Ejemplos de función de fase para el scattering de Mie, simulados con software MiePlot v4.2.11

$\alpha_S = 1$, el tamaño de la partícula 170nm es menor que $\lambda = 532nm$, por lo cual el esparcimiento producido es semejante al de Rayleigh (visto en la Fig. 2.8), pero con un lóbulo de radiación mayor que otro hacia la dirección de la radiación incidente. Luego, cuando $\alpha_S = 3, 14$ conduce a que $d = \lambda$ por lo que la distribución esparcida es dominante en la misma dirección que la radiación incidente. Finalmente, cuando $\alpha = 10$, $d > \lambda$, produce un esparcimiento fuertemente dominante hacia adelante (vista en el gráfico polar lineal, derecha). Los complicados patrones de la distribución del backscattering⁸ son evidentes al ser graficados en un diagrama polar con eje logarítmico (centro). Las curvas para cada función de fase (izquierda) contiene luz no-polarizada (en color), luz con polarización paralela (línea segmentada) y luz con polarización perpendicular (línea continua).

⁸El *backscattering* es la parte de la radiación esparcida que se devuelve hacia atrás, opuesta a la dirección de la radiación incidente.

El esparcimiento de Mie puede ser tratado parcialmente como si fuese un proceso de absorción con coeficiente de extinción:

$$\varepsilon_M(\lambda) = \varepsilon_{M0} \cdot \lambda^{-\alpha}, \quad (2.25)$$

donde típicamente α conocido como el exponente de Angström puede hallarse en el rango de 0,5-2,5, con un valor promedio en aerosoles de $\alpha = 1,3$, Anders Ångström (1930) [34].

En resumen, una descripción más que comprende el efecto sobre la extinción de un haz de luz por causa de la absorción atmosférica (en presencia de una sola especie de traza de gas), puede expresarse modificando el término exponencial de la ley de Beer-Lambert, vista anteriormente en Ec. (2.14), como:

$$I(\lambda, x) = I(\lambda, 0) \exp[-L(\sigma(\lambda)c + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda))], \quad (2.26)$$

añadiendo los términos interactuantes de los coeficientes de extinción de Rayleigh, Ec. (2.19), y de Mie, Ec. (2.25), respectivamente.

2.4. Visibilidad atmosférica

Se ha señalado que el color azul del cielo y el blanco de las nubes, son una consecuencia directa de la dependencia con la longitud de onda en los procesos de scattering de Rayleigh y de Mie, respectivamente. Otra consecuencia importante del scattering y la extinción de la luz en la atmósfera, se manifiesta con la reducción de la visibilidad del aire, por la presencia de niebla, smog, polvo, o bruma. ¿Qué tan lejos podemos ver en un día cualquiera?, cotidianamente experimentamos con este tipo de situación, donde los objetos distantes dejan de ser visibles al confundirse con el brillo blanco del cielo en el horizonte, bajo condiciones de un fuerte incremento del scattering.

Para poder responder esta pregunta, se recurre a una estimación cuantitativa sobre la visibilidad de objetos distantes, a través del *contraste* entre un objeto oscuro (edificio, montaña, etc.) y la porción del cielo en el horizonte (background), en el que la diferencia relativa entre la intensidad de radiación recibida desde el objeto oscuro I_R comparado con la radiación de su entorno I_O , a una distancia L en una atmósfera homogénea con coeficiente de scattering ε , están relacionados mediante la ecuación:

$$I_R = I_O(1 - e^{-\varepsilon L}). \quad (2.27)$$

El contraste C entre cualquier objeto y el cielo en el horizonte está definido como:

$$C = \frac{I_R - I_O}{I_O} = \frac{I_O(1 - e^{-\varepsilon L} - I_O)}{I_O} = -e^{-\varepsilon L}. \quad (2.28)$$

Esta última ecuación, describe como se reduce el contraste, con la longitud de camino óptico, y es matemáticamente similar, pero no físicamente, a la ley de la absorción atmosférica Ec. 2.14. Frecuentemente se confunde el concepto de la reducción de la visibilidad atmosférica a causa de la atenuación por absorción y scattering, lo cual es incorrecto, dado a que no hay luz desde un objeto oscuro para ser atenuada, por lo tanto el rango visual finito, no puede ser una consecuencia de la atenuación. Un ejemplo de ello, es una explanada de cerros secuenciales cada vez más distantes Fig. 2.10, donde la irradiancia de un objeto negro no es cero debido al esparcimiento de la luz acumulado a lo largo de la línea de visión hacia el objeto oscuro, cuyo brillo se incrementa en la medida que la distancia de la línea de visión aumenta, hasta el punto en que se vuelve indistinguible con el brillo del

cielo cercano al horizonte, para distancias suficientemente grandes.



Figura 2.10: Pérdida de la visibilidad óptica vista a través de una cadena de montañas. Debido al scattering por moléculas y partículas a lo largo de la línea de visión, cada loma es más brillante que la loma anterior, a pesar de que todas ellas están cubiertas con el mismo tipo de vegetación oscura.

La distancia más allá de la cual un objeto oscuro no puede ser distinguido con respecto al brillo del horizonte, está determinado por el *umbral de contraste*: es decir, el contraste más pequeño detectable por un observador humano. Un valor de este contraste varía en promedio entre 0,01 y 0,02 equivalente al 1% y 2%, representando así, a los últimos objetos que se pueden resolver en el rango de visibilidad a la distancia L_V , tal que;

$$C = e^{-\varepsilon L_V}. \quad (2.29)$$

Conduciendo a una expresión útil para estimar el rango de visibilidad óptica L_V

$$L_V = -\frac{\ln C}{\varepsilon} \approx (3,9 \dots 4,6) \cdot L_E, \quad (2.30)$$

donde $L_E = 1/\varepsilon$, considerando como coeficiente de scattering $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_M$, es decir, la suma de los coeficientes de scattering de Rayleigh y Mie respectivamente. Valores típicos de visibilidad óptica L_V están resumidas en el Cuadro 2.3.

Un ejemplo cotidiano sobre la pérdida de la visibilidad, pero a distancias cortas, es por medio del uso de luces neblineras en automóviles en condiciones de neblina densa. Las luces blancas de un auto no trabajan bien en la neblina porque la luz se refleja en las partículas de agua y regresan hacia el conductor. Usando el concepto de esparcimiento, las luces neblineras han sido desarrollados para tratar con esta situación. En la neblina, necesitamos una luz que sea capaz de penetrar a través de las partículas de agua, para lograr un mayor rango de visibilidad. Solo las longitudes de onda más largas serán menos esparcidas y podrán alcanzar a través de la neblina una mayor distancia, porque los coeficientes de scattering de Rayleigh y Mie decrecen en un factor de λ^{-4} y $\lambda^{-1,3}$, respectivamente, por lo que el efecto de esparcimiento será menor, logrando así un mayor alcance de visibilidad. El color para este tipo de fuente de luz, emplea componentes del espectro visible amarillo-anaranjado

Longitud de onda λ (nm)	Sección transversal de scattering de Rayleigh σ_R (10^{-26} cm^2)	Coefficiente de scattering de Rayleigh ϵ_R (10^{-5} m^{-1})	Coefficiente de scattering de Mie típico ϵ_M (10^{-5} m^{-1})	Longitud de extinción de Rayleigh (km)	Longitud de extinción total L_E (km)	Rango de visibilidad atmosférica L_V ($C = 0,02$) $L_V = 3,9 \cdot L_E$ (km)
300	5,653	13,524	5,8	7,39	5,1	—
400	1,672	4,013	4	24,9	12,5	49
500	0,672	1,612	3	62,1	21,7	85
600	0,317	0,760	2,4	131,6	31,6	123
700	0,170	0,408	1,9	245,4	43,3	169

Cuadro 2.3: Coeficientes de scattering de Rayleigh y Mie típicos, en función de la longitud de onda y su correspondiente rango de visibilidad. Datos extraídos desde *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, página 102, (2008) [6].

(570-620nm). La luz roja no es usada por la baja sensibilidad fotópica del ojo humano en esa región del espectro (630-700nm), disminuyendo desde un 25 % a 0 %, respectivamente.

2.5. Turbulencia óptica en la atmósfera

El siguiente apartado tiene como objetivo dar una breve noción introductora acerca de la **teoría de turbulencia atmosférica** para comprender como diversos efectos aparecen cuando se perturba el medio de propagación de la luz. Específicamente, estamos interesados en como la refracción atmosférica altera, modifica y distorsiona la propagación de ondas ópticas en el aire, los cuales tienen gran importancia en aplicaciones en sistemas de formación de imagen, comunicaciones ópticas en espacio libre, radar láser y en particular aplicado a la técnica de monitoreo remoto LP-DOAS (long path - differential optical absorption spectroscopy) activo.

Sabemos que una onda plana se puede describir por medio de la ecuación

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \mp \omega t)}, \quad (2.31)$$

donde A es la amplitud de la onda y $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \mp \omega t)$ es la fase del frente de onda (\mathbf{r} vector de onda y ω frecuencia angular). La velocidad de un haz de luz representado por una onda plana que se propaga a través de la atmósfera, cambiará con el inverso del índice de refracción del aire. Debido a la carencia de homogeneidad del índice de refracción en las distintas capas atmosféricas, el haz de luz irá a diferentes velocidades, alterando la fase del frente de onda. Esta distorsión puede ser caracterizada por las fluctuaciones de intensidad y por las variaciones de fase, siendo esta última la de mayor importancia. Los efectos de la variación de fase influyen en la operación de la instrumentación con LP-DOAS activo, como veremos en los posteriores capítulos.

El origen de la turbulencia óptica en la atmósfera está referido fundamentalmente a los vientos y el proceso de convección de masas de aire, produciendo el movimiento del aire a nivel de la tropósfera. La movilidad del aire induce variaciones aleatorias de la temperatura, causando pequeñas fluctuaciones locales del índice de refracción del aire, n . Estas variaciones aleatorias en n , dan origen a la turbulencia óptica. Daremos detalle sobre dos modelos de turbulencia óptica atmosférica, la primera es la teoría

de turbulencia de Kolmogorov [35] y el segundo es el modelo de refracción atmosférica a través del efecto mirage [39, 40].

2.5.1. Teoría de turbulencia de Kolmogorov

Clásicamente, la turbulencia está asociada con la aleatoriedad de las *fluctuaciones del campo de velocidad* de un fluido viscoso ⁹ tal como la atmósfera, dando origen a dos posibles estados de movimientos: uno es un flujo tipo laminar y otro turbulento. Cuando el flujo es laminar, no ocurre el proceso de mezcla, pero cuando el flujo es turbulento, el sistema se caracteriza por desarrollar una dinámica de mezcla constante, causando nuevos sub-flujos aleatorios llamados vórtices o remolinos turbulentos, ver Fig. 2.11.

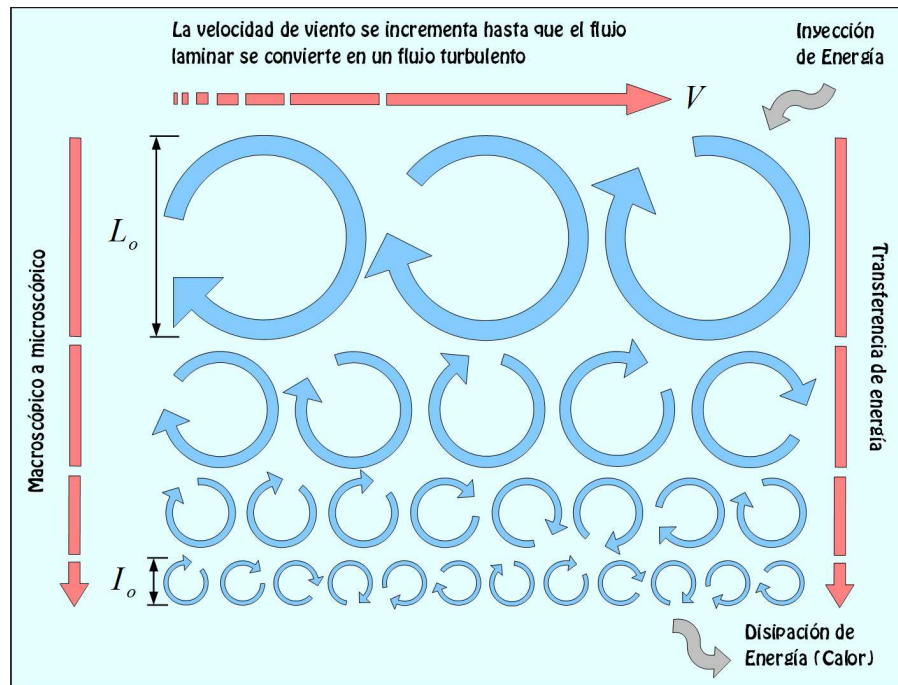


Figura 2.11: Existe un modelo de transferencia de energía con forma de cascada, donde las masas de aire inestables bajo la influencia de fuerzas inerciales, se transforman en remolinos más pequeños, formando un continuo de remolinos decrecientes en tamaño, para transferir la energía desde una macro escala L_o (fuera de la escala de turbulencia) a una micro escala l_o (dentro de la escala de turbulencia). Las fuentes de inyección de energía para escalas de gran tamaño son el viento de cizalle y la convección de masas de aire. Cuando la velocidad del viento es suficientemente alta (para que el número de Reynolds sea excedido), se producen grandes masas de aire inestables. El excedente de energía en el movimiento del fluido es disipado como calor.

El estudio de la turbulencia atmosférica a través de la teoría de Kolmogorov, define un conjunto de hipótesis en donde una estructura de escala pequeña es estadísticamente homogénea, isotrópica e independiente de las estructuras de gran escala. Se supone también que la velocidad longitudinal

⁹Un fluido con viscosidad η es la resistencia que ejerce un fluido al flujo, medido en unidades de pascal por segundo [Pas], definido como la constante de proporcionalidad en $F = \eta A(dv/dr)$, donde F es la fuerza de rozamiento proporcional al área de sección transversal A , multiplicada por el gradiente de velocidad dv/dr .

del viento está asociada al valor medio de la aleatoriedad fluctuante de la atmósfera turbulenta. Esto quiere decir que el campo de velocidad del viento asume una naturaleza aleatoria o de campo estocástico, indicando que la velocidad en cada punto del espacio y el tiempo dentro de un flujo puede ser representada por una variable aleatoria.

La aproximación estadística ha mostrado ser fructífera en la descripción de la turbulencia atmosférica y sus efectos sobre sistemas ópticos [35, 37]. Tal aproximación supone que la separación de puntos dentro de una cierta escala de tamaños exhibe una característica importante de **homogeneidad estadística e isotropía**. Al aplicar este concepto a un campo de velocidades aleatorio implicará que el valor medio del campo es constante y que las correlaciones entre las fluctuaciones aleatorias del campo punto a punto son independientes del punto de observación escogido, pues solo dependerá de la separación de su vector. Ahora bien, si las fluctuaciones aleatorias son también estadísticamente isotrópicas, entonces la correlación punto a punto dependerá solo de la magnitud del vector de separación entre los puntos de observación.

Un parámetro importante en esta teoría es el **número de Reynolds**, siendo un índice adimensional que da a entender si el flujo en cuestión es de tipo laminar o turbulento, siendo el punto de transición entre ambos, el número de Reynolds crítico.

$$Re = \frac{Vl}{\nu}, \quad (2.32)$$

donde $V[m/s]$, $l[m]$ y $\nu[m^2/s]$ representan la rapidez, la dimensión y la viscosidad cinemática del flujo, respectivamente. Por ejemplo, un número de Reynolds cercano a $Re \sim 10^5$, es considerado altamente turbulento, mientras que valores $Re \leq 2 \times 10^3$, el flujo se mantiene estacionario y se le llama flujo laminar.

2.5.2. Dispersión e Índice de Refracción del Aire

Los efectos de la refracción atmosférica, conocidos también con el nombre de efecto Mirage, se pueden derivar a partir de la *ecuación diferencial de un rayo de luz* geométrico:

$$n \frac{d\mathbf{r}}{ds} = \nabla S. \quad (2.33)$$

donde $S(x, y, z)$ es un plano geométrico constante que representa al frente de onda de un rayo de luz, el cual es siempre ortogonal a la propagación del haz; \mathbf{r} es un vector posición sobre un punto del haz; y finalmente s es la longitud del haz medido desde un punto fijo sobre este.

El efecto Mirage es causado por la refracción atmosférica, desviando la dirección del haz cuando este se propaga a través de un medio que es ópticamente no homogéneo [85].

Al suponer un tratamiento vectorial para describir la deflexión de un haz de luz por refracción atmosférica. Esto involucra un desarrollo de cálculos un poco más técnico. Para hacer más efectiva la aplicación de la teoría a situaciones prácticas y reales, se describirá un desarrollo sobre la refracción que involucre parámetros geométricos y atmosféricos basados en el modelo de una atmósfera estándar.

Comenzaremos describiendo la deflexión por efecto de la refracción atmosférica, el cual es una consecuencia directa del esparcimiento o scattering molecular presente en el medio. Considerando un haz de luz que se propaga a través de un medio ópticamente homogéneo, la luz será esparcida en todas las direcciones posibles. Una minúscula porción de la radiación $\sim 3\%$ se devolverá hacia atrás (backscattering), otra porción será irradiada hacia los lados (ambas con una intensidad muy débil, pero observable), y la mayor parte de la radiación conservará la misma dirección del haz.

Para visualizar esta situación, considere un rayo de luz láser verde (532nm) que se propaga en un cuarto oscuro a través del aire con un alto grado de partículas de polvo en suspensión. Al final del trayecto óptico un detector apropiado (interferómetro), verá una superposición coherente (patrón de interferencia) de la luz incidente (rayo láser) más la luz dispersada hacia adelante excitado por el propio haz láser (causado por el scattering de Mie sobre las partículas de polvo). Mientras que la luz esparcida en otras direcciones (trayectoria rectilínea débilmente visible) es incoherente.

Los procesos de scattering incoherentes son muy importantes en la interpretación de los resultados de mediciones ópticas de fuentes de radiación naturales y artificiales. En sistemas LIDAR (Light Detection and Ranging) atmosféricos, el proceso es usado eficientemente para obtener información acerca de los parámetros físicos de la atmósfera, por ejemplo: para la determinación de la concentración y altitud de aerosoles atmosféricos.

El origen de la refracción atmosférica es una consecuencia directa en su mayoría al scattering molecular. Típicamente el índice de refracción se define frecuentemente por relaciones de la velocidad de fase, tal como $n = c/v_{fase}$, pero también se puede considerar n como un parámetro que especifica el cambio de fase entre el haz incidente y el haz esparcido hacia atrás. La conexión entre scattering incoherente por esparcimiento y el scattering coherente por refracción se puede deducir a partir de las expresiones para el índice de refracción n de un gas y la sección transversal de scattering σ_S de una molécula gaseosa.

$$n = 1 + \frac{1}{2}\alpha N, \quad (2.34)$$

$$\sigma_S = \frac{k^4}{6\pi}|\alpha|^2, \quad (2.35)$$

donde N es la densidad molecular de un gas [$molec \cdot cm^{-3}$] (no la densidad de masa); $k = 2\pi/\lambda$ es el número de onda de la luz incidente; y α es la polarizabilidad de una molécula (momento dipolar eléctrico inducido sobre una molécula por la acción de un campo eléctrico externo). La aparición de la polarizabilidad α en la Ec. (2.34) y su cuadrado en la Ec. (2.35) es debido a que la refracción está asociado con el campo eléctrico, mientras que el scattering lateral está asociado con el cuadrado del campo eléctrico. El scattering sin calificativo, normalmente está referido al scattering incoherente en todas las direcciones. La refracción de scattering coherente es en la dirección del vector de onda k .

Al relacionar el índice de refracción para un medio gaseoso débilmente absorbente Ec. (2.34) con la ecuación de los gases ideales:

$$pV = Nk_B T, \quad (2.36)$$

da origen al fenómeno conocido comúnmente como el **Efecto Mirage**, del cual reemplazando $N = pV/k_B T$ en Ec. (2.36) al interior de la Ec. (2.34), aplicando logaritmo natural y derivando con respecto

a z (dirección normal a la superficie terrestre), se describe el gradiente del índice de refracción vertical como una función (bajo argumentos termodinámicos) de la presión absoluta p y la temperatura T , obteniendo:

$$\frac{d}{dz} \ln(n - 1) = \frac{1}{p} \frac{dp}{dz} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}. \quad (2.37)$$

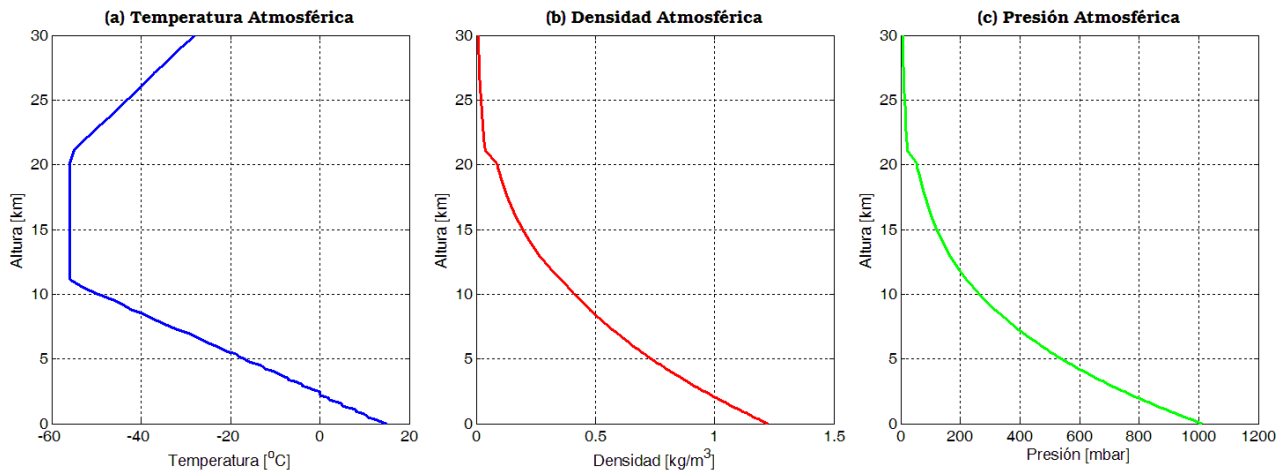


Figura 2.12: Variaciones con respecto a la altitud de: (a) Temperatura, (b) Densidad y (c) Presión, empleando como referencia una atmósfera estándar.

Empleando un modelo de atmósfera estándar, tal como se muestra en la Fig. 2.12, los principales parámetros atmosféricos, temperatura $T[^\circ C]$, densidad $\rho[kg/m^3]$ y presión $p[mbar]$, están graficadas como una relación con respecto a la altitud, válidos para los primeros 30 kilómetros con respecto al nivel del mar. Observando el gráfico (c), la presión atmosférica disminuye de manera exponencial con respecto a la altura (dentro de una escala de unos 10 km, considerables para el espesor de la tropósfera).

Evaluando el primer término del lado derecho en la Ec. (2.37), se obtiene un valor aproximado de $0,1 \text{ km}^{-1}$ (este se calcula como $(1/p)(dp/dz) \approx (1/1013)(110/1) \approx 0,1086 \text{ km}^{-1}$). Considerando que la temperatura disminuye cercanamente de forma lineal (dentro de los 10 primeros kilómetros), con un valor promedio alrededor de $6,5^\circ C/km$, al evaluar la magnitud del segundo término del lado derecho en la Ec. (2.37), resulta un valor próximo a $0,02 \text{ km}^{-1}$ (este se calcula como $(1/T)(dT/dz) \approx (1/288)(6,5/1) \approx 0,0226 \text{ km}^{-1}$). En consecuencia, el gradiente del índice de refracción es dominante sobre el promedio (considerando 1 km de altitud), por el gradiente de presión vertical por sobre el gradiente de temperatura vertical (unas 5 veces).

En una escala de distancias mucho más cercano a la superficie del suelo, unos pocos metros, las condiciones difieren enormemente con relación a los valores promedios estimados anteriormente. En una situación hipotética durante un día soleado de verano, nuestros pies descalzos parados sobre la arena candente de una playa, se queman a una temperatura de $45^\circ C$, mientras nuestros pulmones respiran aire (a una altura de 1,5 m. sobre los pies), a $31^\circ C$. Esta diferencia en temperatura de $14^\circ C$ en tal solo 1,5 metros produce un gradiente de temperatura vertical de $(1/T)(dT/dz) \approx (1/318)(14/0,0015) \approx$

29,35 km^{-1} , es decir, que en esta situación se genera una diferencia que supera unas ~ 1300 veces al valor promedio de 0,02 km^{-1} calculado anteriormente. Por otra parte, en las capas superficiales de unos pocos metros de espesor, la presión se puede considerar constante, dejando al gradiente de temperatura vertical dominante por sobre al gradiente de presión. Por lo tanto, $(1/T)(dT/dz)$ en una escala de distancia de unos pocos metros, determina los cambios y variaciones sobre el gradiente del índice de refracción vertical.

Es por esto que en estas capas superficiales cercanas al suelo, es frecuente ver *espejismos* causados por el gradiente del índice de refracción vertical. Un valor referencial para el índice de refracción del aire a nivel del mar es de $n = 1,0003$. En el gráfico (a) de la Fig. 2.13 se observa la lenta dependencia de n con la longitud de onda λ y dos casos de temperatura del aire, de $15^\circ C$ y $-15^\circ C$ medidos con un refractómetro a nivel del mar.

Ahora bien, procediendo del mismo modo en el que se obtuvo la Ec. (2.37), pero derivando esta vez con respecto al tiempo t , se obtiene el índice de refracción como parte de una evolución temporal $n = n(T(K), p(mbar), t(s))$, con respecto a la temperatura T y la presión p , con respecto a una altura constante, representando un punto fijo en la atmósfera.

$$\frac{d}{dt} \ln(n - 1) = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dt}. \quad (2.38)$$

Esto significa que sobre una parcela de aire estacionaria con respecto a la superficie terrestre, su índice de refracción también cambia de acuerdo a los parámetros atmosféricos de temperatura, presión y humedad, para cualquier instante dado. Durante un día completo, la oscilación térmica entre sus valores de máxima y mínima, produce sobre un haz de luz colimado horizontalmente, una deflexión producto de la refracción del aire. Este tipo deflexión es similar al descrito por el efecto Mirage de la Ec. (2.37), pero para percibir su efecto real, deber ser observada prolongadamente en el tiempo.

En esta situación, el aire se convierte en un medio de propagación dispersivo con respecto al tiempo atmosférico, dado que el índice de refracción ya no depende solo de la longitud de onda, si no que ahora también de la temperatura, presión y de la cantidad de vapor de agua contenida en el aire.

Por ahora, considerando solo temperatura y humedad, para poder evaluar el segundo término del lado derecho de la ecuación Ec. (2.38), suponiendo una variación térmica de $\Delta T = 18^\circ C$ en un periodo de $\Delta t = 11$ horas, conduce a un valor aproximado $(1/T)(dT/dt) \approx (1/304K)(18,5K/11h) \approx 0,00553 h^{-1}$. Ahora, evaluando la magnitud del primer término, resultando un valor próximo a 0,00018 h^{-1} (calculado como $(1/p)(dp/dt) \approx (1/1005mbar)(2mbar/11h) \approx 0,00018 h^{-1}$). En consecuencia, el gradiente del índice de refracción está dominado por el gradiente de temperatura por sobre el gradiente de presión (unas 30 veces), considerando un periodo temporal de 11 horas.

Solamente para dar a conocer el orden de magnitud en el cambio del índice de refracción del aire para luz visible de manera simplificada, en 1984 Liljequist y Cehak [41] propusieron una aproximación empírica que estima el valor del índice de refracción promedio para una temperatura $T[K]$ y presión $p[mbar]$ dada, en un medio homogéneo de aire seco¹⁰, sin incluir longitud de onda específica, índice

¹⁰En condiciones de aire húmedo, el valor obtenido para n cambia muy levemente, que para nuestros intereses, como primera aproximación, el factor sobre la humedad relativa del aire, puede ser despreciable.

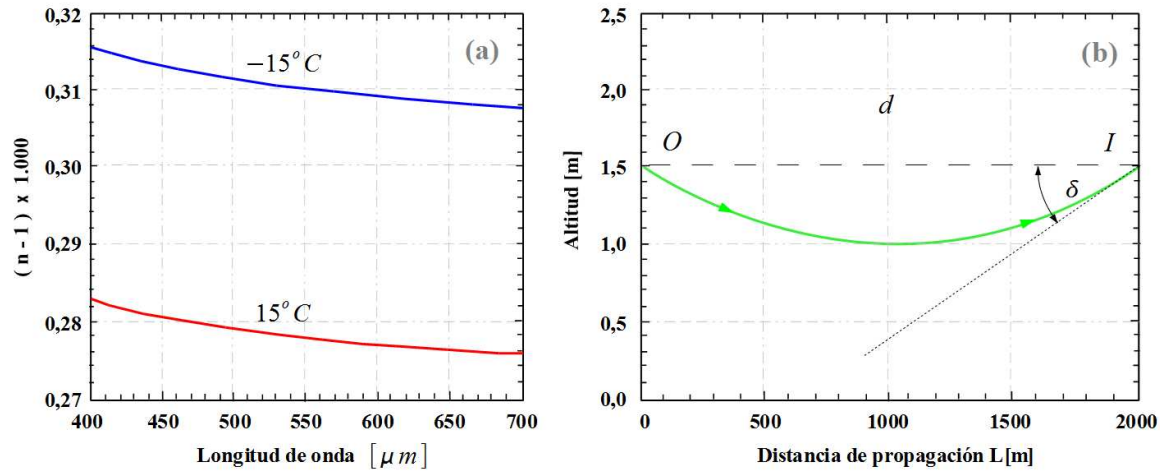


Figura 2.13: (a) Índice de refracción a nivel del mar versus longitud de onda a $-15^{\circ}C$ (línea azul) y $15^{\circ}C$ (línea roja). Datos desde Penndorf, R. (1957), J. Opt. Soc. Am. **47**, 176-182 [28]; (b) Trayectoria de un rayo parabólico en una atmósfera con un gradiente de índice de refracción constante. Desde el objeto en el punto O hasta la imagen en el punto I en el aire con una temperatura decreciente en una tasa mayor que 100 veces la tasa promedio en la atmósfera terrestre. El observador ubicado en I percibe que la luz desde O llega a él desplazada por bajo de la línea recta \overline{OI} con un ángulo de deflexión de δ del orden de $\sim 1^{\circ}$. Tenga en consideración la gran diferencia en las escalas para ambos ejes, por una factor, unas 600 veces.

de refracción de aire estándar, vapor de agua y libre de CO_2 , definida como:

$$n \approx 1 + \frac{77,6 \cdot p}{T} \times 10^{-6}, \quad (2.39)$$

tomando los valores numéricos del ejemplo anterior, para el gradiente vertical, Ec. (2.37).

$$T_1 = 45^{\circ}C = 318,15K; \quad p_1 = 1013,25 \text{ mbar}; \quad \implies \quad n_1 \approx 1,000247. \quad (2.40)$$

$$T_2 = 31^{\circ}C = 304,15K; \quad p_2 = 1013,25 \text{ mbar}; \quad \implies \quad n_2 \approx 1,000258. \quad (2.41)$$

De modo que esta diferencia sobre el índice de refracción $\Delta n \approx 1,1 \times 10^{-5}$ es responsable del mayor número de efectos sobre la deflexión de un rayo de luz, o espejismos a nivel superficial, conocidos como Mirages [39].

Del igual manera evaluamos el gradiente temporal, Ec. (2.38) usando los valores numéricos mencionados anteriormente.

$$T_1 = 31^{\circ}C = 304,15K; \quad p_1 = 1006,6 \text{ mbar}; \quad \implies \quad n_1 \approx 1,000257. \quad (2.42)$$

$$T_2 = 12^{\circ}C = 285,15K; \quad p_2 = 1004,4 \text{ mbar}; \quad \implies \quad n_2 \approx 1,000273. \quad (2.43)$$

Tal que esta vez, la diferencia sobre el índice de refracción resultante es $\Delta n \approx 1,65 \times 10^{-5}$, produciendo el mismo tipo de deflexión por refracción que el efecto mirage, pero vista en una evolución temporal de varias horas.

Como se verá más adelante en el *Capítulo 5*, es necesario adoptar desde ahora un modelo apropiado para describir la dispersión del aire, con respecto a la longitud de onda y parámetros atmosféricos de temperatura, presión, vapor de agua y concentración actual de dióxido de carbono. El valor del índice de refracción del aire dadas las condiciones del tiempo atmosférico en un instante determinado, introducirá fluctuaciones y cambios sobre la dirección en la propagación de un haz de luz, el cual forma parte del instrumento de medición de DOAS activo biestático. Conocer el orden de magnitud y sus cambios sobre el índice de refracción del aire en condiciones reales, aportará información necesaria para la estabilización del instrumento, anulando efecto de deflexión por la refracción del aire, acoplado permanentemente la señal de luz emitida y recibida. El siguiente apartado tiene la intención de presentar y explicar el modelo de dispersión del aire escogido para tal propósito.

Para describir la dispersión del aire y su índice de refracción, se inicia con la ecuación empírica de Bengt Edlén[18] corregida ¹¹ de (1966), conocida como la fórmula de dispersión del aire estándar ó también como la *ecuación corregida de Edlén*:

$$(n - 1)_s \times 10^8 = 8342,54 + \frac{2406147}{130 - \sigma^2} + \frac{15998}{38,9 - \sigma^2}, \quad \text{Edlén (1966)}. \quad (2.45)$$

del cual, el valor $(n - 1)_s$ representa la refractividad del aire estándar a 1 atmósfera y a 15°C y donde $\sigma = 1/\lambda$ es el número de onda en el vacío expresado en μm^{-1} .

Posteriormente, vinieron nuevos autores como Peck y Reeder [44] (1972) que optimizaron la fórmula de Edlén en la región del infrarrojo desde 0,185 a 1,69 μm modificando levemente sus cinco parámetros¹² con respecto a los valores numéricos de la Ec. (2.45).

Más recientemente Birch y Downs [45, 46] (1993-1994), Ciddor[47] (1996) junto con Bönsch y Potulski [49] (1998) estudiaron diferentes comparaciones con datos experimentales, corrigiendo y mejorando continuamente la fórmula de Edlén modificada de 1966. Por ello se muestra a continuación los principales resultados útiles para calcular el índice de refracción sobre la base de las mediciones

¹¹Este trabajo es una revisión y corrección al trabajo original de Edlén[42] (1953), donde define las bases sobre dispersión del aire adoptada en 1953, mediante la fórmula de dispersión para el aire estándar, obtenida a partir de mediciones experimentales hechas por Barrell y Sears[43] (1939):

$$(n_s - 1) \times 10^8 = 6431,8 + \frac{2949330}{146 - \sigma^2} + \frac{25536}{41 - \sigma^2}, \quad \text{Edlén (1953)}. \quad (2.44)$$

siendo $\sigma = 1/\lambda$ el número de onda en el vacío expresado en μm^{-1} .

¹²Los cinco parámetros requeridos para la curva de dispersión del aire estándar hallados por Peck y Reeder, cubren el rango de 0,185 a 1,694 μm , definidos en la siguiente fórmula:

$$(n - 1) \times 10^8 = 8060,51 + \frac{2480990}{132,274 - \sigma^2} + \frac{17455,7}{39,32957 - \sigma^2}, \quad \text{Peck y Reeder (1972)}. \quad (2.46)$$

La desviación cuadrática media con respecto a los datos medidos experimentalmente para la fórmula Peck y Reeder (1972), Ec. (2.46) es de $1,0 \times 10^{-8}$, mientras que para la fórmula de Edlén (1966), Ec. (2.45) es de $1,6 \times 10^{-8}$, comprendidos entre 0,23 a 1,53 μm . Sin embargo, Peck y Reeder también hallaron sobre este último rango espectral una segunda fórmula de cuatro parámetros que otorga una desviación cuadrática media de $0,23 \times 10^{-8}$, cuatro veces menor que el *rms* de la Ec. (2.46), la cual se ve a continuación:

$$(n - 1) \times 10^8 = \frac{5791817}{238,0185 - \sigma^2} + \frac{167909}{57,362 - \sigma^2}, \quad \text{Peck y Reeder (1972)} \quad (2.47)$$

experimentales.

Dada la Ec. (2.45) para la refractividad del aire estándar dependiente del número de onda de la luz en el vacío $\sigma = 1/\lambda$, su valor se ve modificado en función de la concentración x de CO_2 , diferente con respecto a su valor porcentual del presente 0,04% (x tiene unidades de $ppm \times 10^{-6}$), incrementando n levemente ($1,45 \times 10^{-10}$ por cada 1ppm de CO_2) de acuerdo a:

$$(n-1)_x = (n-1)_s \cdot \{1 + 0,5327 \cdot (x - 0,0004)\}. \quad (2.48)$$

Luego, la desviación de temperatura T expresado en grados Celsius y presión atmosférica p en *Pascal* con respecto a las condiciones de referencia, modifican el índice de refracción del aire $(n-1)_{Tp}$, de acuerdo a:

$$(n-1)_{Tp} = \frac{(n-1)_x \cdot (p/Pa)}{96095,43} \cdot \frac{1 + 10^{-8} \cdot (0,601 - 0,00972 \cdot T/^{\circ}C) \cdot p/Pa}{1 + 0,003661 \cdot T/^{\circ}C}. \quad (2.49)$$

Estas ecuaciones son válidas para aire estándar el cual está definido como aire seco, siendo constituido por la siguiente composición dados en porcentajes molares: nitrógeno 78,09%, oxígeno 20,95%, argón 0,93% y dióxido de carbono 0,04%.

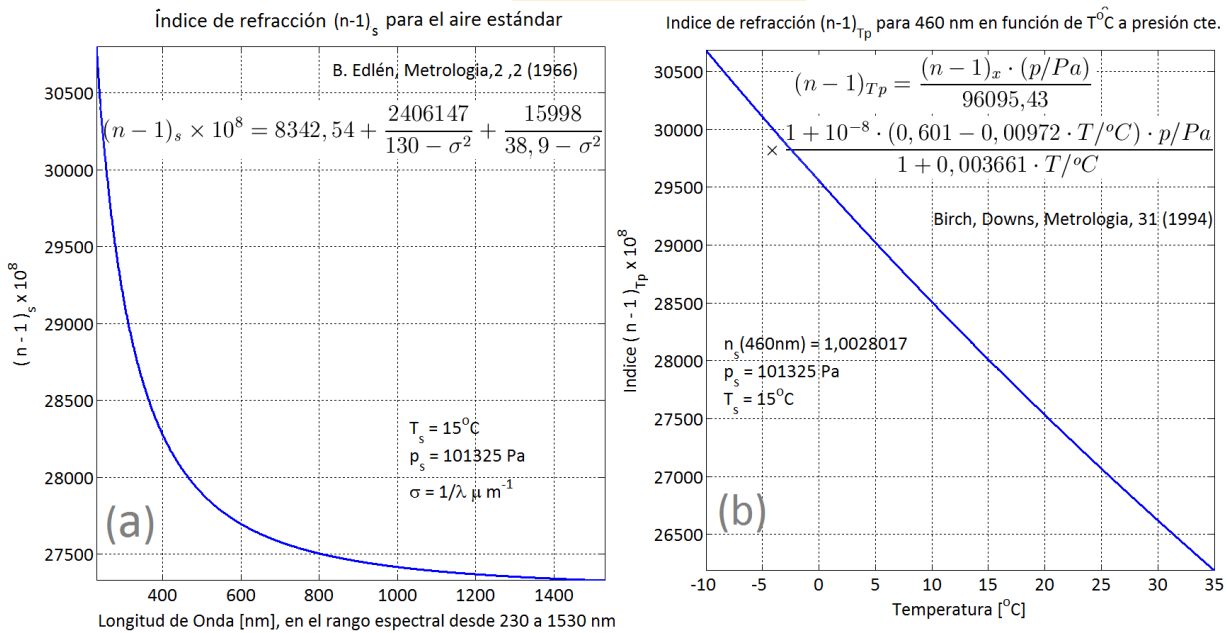


Figura 2.14: Gráfico (a): Índice de refracción del aire estándar $(n-1)_s$ en función de la longitud de onda λ para el rango espectral 0,23 a 1,53 μm , basándose en la fórmula empírica de Edlén de (1966), Ec. (2.45); Gráfico (b): Índice de refracción del aire $(n-1)_{Tp}$ como una función del índice de refracción del aire estándar corregida para la concentración actual del dióxido de carbono $CO_2 = 404 \text{ ppm}$ Ec. (5.10), junto con la presión p/Pa y la temperatura $T/^{\circ}C$, Ec. (2.49), para la longitud de onda constante de 460 nm.

El contenido de vapor de agua en el aire con presión parcial p_v , transforma el aire seco a húmedo, resultando un índice de refracción n_{Tpf} , ver resultados en Fig. 2.15, Gráfico (a). Luego, para aire

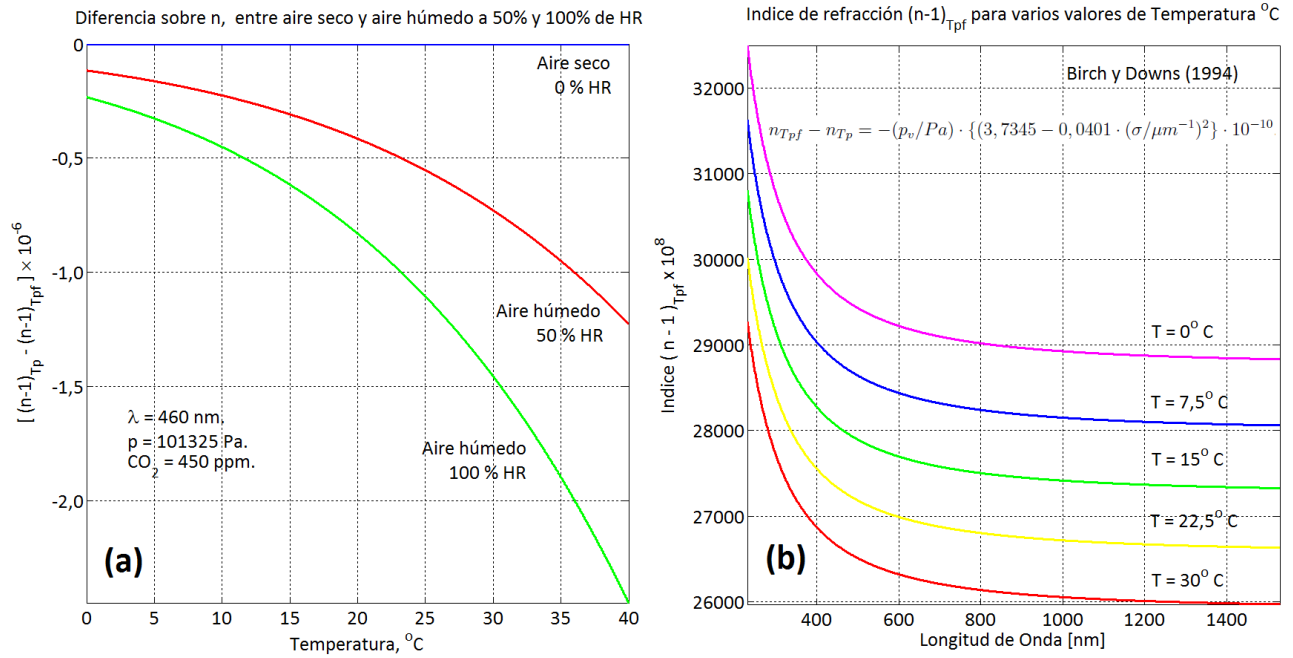


Figura 2.15: Gráfico (a): Diferencias del índice de refracción del aire seco estándar con respecto al aire húmedo $(n-1)_{Tp} - (n-1)_{Tpf}$ en los porcentajes de 0, 50 y 100 % de humedad relativa, manteniendo constante: $\lambda = 460 \mu m$, $p = 101325 Pa$, $T = 15^\circ C$ y $CO_2 = 450 ppm$; Gráfico (b): Índice de refracción del aire $(n-1)_{Tpf}$ aplicando la ecuación modificada de Birch y Bowns, Ec. (2.50). En este ejemplo se presenta una familia de curvas para el índice n a temperatura constante de 0, 7,5, 15, 22,5 y $30^\circ C$ como función de la longitud de onda, dentro del rango espectral 0,23 0 1,53 μm . Manteniendo constante los parámetros: $p = 101325 Pa$ y $CO_2 = 450 ppm$.

húmedo bajo una presión total p a una temperatura T y x contenido de CO_2 creando una diferencia entre n_{Tpf} y n_{Tp} dada por la siguiente expresión:

$$n_{Tpf} - n_{Tp} = -(p_v/Pa) \cdot \{(3,7345 - 0,0401 \cdot (\sigma/\mu m^{-1})^2) \cdot 10^{-10}\}. \quad (2.50)$$

La presión parcial p_v producida por el vapor de agua, se define como:

$$p_v = \left(\frac{HR}{100} \right) \times p_{vs}(T), \quad (2.51)$$

donde HR es la humedad relativa del aire, definido como el porcentaje de vapor de agua capaz de contener el aire a la temperatura T , y $p_{vs}(T)$ es la presión de vapor saturado a la temperatura T , el cual se puede calcular de acuerdo a Davis [48] (1992), como:

$$p_{vs}(T) = 1Pa \cdot e^{AT^2+BT+C+\frac{D}{T}}, \quad (2.52)$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin ($T^\circ K = T^\circ C + 273,15$) y sus constantes numéricas A ,

B , C y D , son respectivamente:

$$A = 1,2378847 \times 10^{-5} K^{-2}, \quad (2.53)$$

$$B = -1,9121316 \times 10^{-2} K^{-1}, \quad (2.54)$$

$$C = 33,93711047, \quad (2.55)$$

$$D = -6,3431645 \times 10^3 K. \quad (2.56)$$

La unidad de presión de vapor saturado de la Ec. (2.52), está en Pascal y su resultado se reemplaza directamente en la Ec. (5.7).

2.5.3. Refracción Atmosférica y efecto Mirage

Cuando un haz de luz atraviesa el espacio vacío e incide sobre una capa uniforme con un índice de refracción levemente incrementado con respecto al valor 1, correspondiente al vacío, el haz se refracta, de acuerdo a la ley de Snell

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t, \quad (2.57)$$

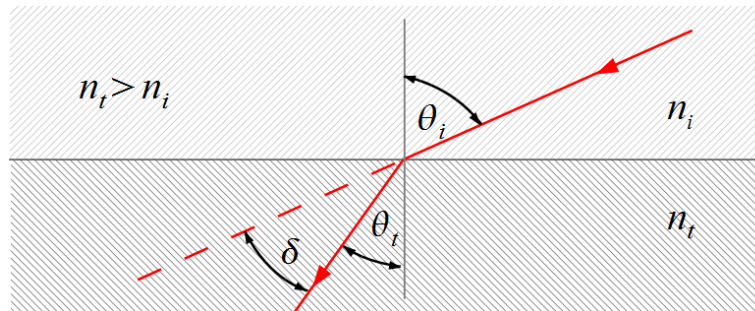


Figura 2.16: Ángulo de desviación o deflexión δ , para un rayo de luz que incide sobre la interface entre dos medios con índices de refracción diferentes ($n_t > n_i$). θ_i y θ_t son ángulos de incidencia y transmisión respectivamente, que se describen en función de la ley de Snell, $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$.

Tal que, la luz desde el espacio libre ($n_i = 1$) incide sobre una capa uniforme Fig. 2.16 con índice de refracción n_t , es desviado con respecto a su trayectoria rectilínea en ausencia de refracción por un ángulo δ dado por la ley de Snell.

$$\begin{aligned} \sin \theta_i &= n_t \sin \theta_t, \\ &= n_t \sin (\theta_i - \delta), \\ &= n_t (\sin \theta_i \cos \delta - \sin \delta \cos \theta_i). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Bajo estos argumentos, la propagación de la radiación describe una trayectoria que es débilmente curvada, pues los ángulos de incidencia son rasantes ($\theta_i = \frac{\pi}{2}$), conduciendo a

$$1 = n_t \cos \delta. \quad (2.59)$$

Por otro lado, el ángulo de desviación δ es suficientemente pequeño para tomar la expansión de $\cos \delta$ mediante su serie de potencias, en

$$\cos \delta = 1 - \frac{\delta^2}{2!} + \frac{\delta^4}{4!} - \frac{\delta^6}{6!} + \dots \quad (2.60)$$

Conservando los primeros dos términos de la serie, conducen a una buena aproximación de $\cos \delta$,

$$\cos \delta \simeq 1 - \frac{\delta^2}{2}. \quad (2.61)$$

De modo que, al reemplazar $\cos \delta$ en la Ec. (2.59) y cambiando $n_t = n$, generamos un valor aproximado para el ángulo de desviación

$$\delta \approx \sqrt{2 \left(1 - \frac{1}{n}\right)}, \quad (2.62)$$

el cual tiene unidades de radianes. Empleando como ejemplo el índice de refracción del aire a nivel del mar de $n = 1,0003$ como valor referencial, se obtiene un desplazamiento angular de $0,0245 \text{ rad}$ ó $1,4^\circ$, siendo esta cantidad la desviación límite.

Comúnmente, se aplica sobre δ una segunda aproximación, en consideración a que $n \approx 1$ junto con el hecho de $\delta \ll 1$, logrando así simplificar aún más la Ec. (2.62), en la siguiente

$$\delta \approx \sqrt{2(n-1)}. \quad (2.63)$$

La diferencia del error asociado entre la expresión aproximada en la Ec. (2.63) con respecto a la expresión calculada Ec. (2.62) es de $\pm 0,01$ segundos de arco, considerando como valor aproximado el índice de refracción del aire de 1,0003, en ambos casos.

Hemos visto hasta ahora diferentes caminos los cuales describen la trayectoria que siguen los rayos de luz en la atmósfera. Pues bien, otra vía es por medio del principio de Fermat, en el cual *la luz al viajar desde el punto O hasta el punto I , gráfico (b) Fig. 2.13, sigue la ruta que tiene la menor longitud de camino óptico*. De modo que la LCO (longitud de camino óptico)¹³ seguido por el haz de luz entre los puntos O e I es el trayecto real de este. Luego, en este medio no uniforme, donde $n(z)$ es un cantidad variable con respecto a la altura, y función de la posición, la LCO total corresponderá a la integral de camino

$$LCO = \int_O^I n(s) ds, \quad (2.64)$$

es un valor extremo por sobre todos los posibles caminos. Para escalas locales, en los espejismos se puede considerar que la superficie de la tierra es plana, y que dentro de la atmósfera terrestre el índice de refracción varía sólo en la dirección vertical. Luego, el principio de Fermat conduce a la generalización por medio de la ley de Snell:

$$n \sin \theta = \text{constante} = C, \quad (2.65)$$

donde θ es el ángulo que se forma entre el rayo de luz refractado y la dirección vertical, ver Fig. 2.17. Si el rayo que viaja a través de este medio, describe una curva que depende de la función $z = f(y)$, donde el plano $y - z$, es el plano de incidencia y z es la coordenada vertical. Luego, calculamos la pendiente de esta curva dz/dy , apoyándonos en el diagrama de la Fig. 2.17.

¹³La longitud de camino óptico (LCO), corresponde a la distancia recorrida por la luz en el vacío a la velocidad c en el tiempo t empleado por la luz para recorrer la distancia s , en un medio con índice n .

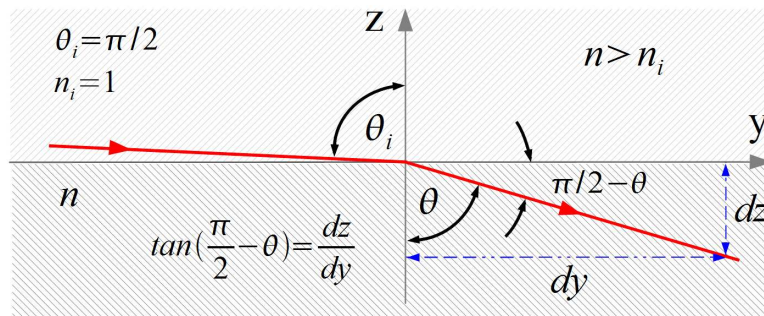


Figura 2.17: Haz de luz débilmente refractado sobre un medio con índice $n > 1$. El ángulo de incidencia θ_i es rasante, cercano a 90° . El ángulo de refracción θ , desvía la dirección del rayo según la ley de Snell y su complemento $\frac{\pi}{2} - \theta$, resulta útil para calcular el gradiente dz/dy .

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dy} &= \tan\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right), \\ \frac{dz}{dy} &= \frac{\tan\frac{\pi}{2} - \tan\theta}{1 + \tan\frac{\pi}{2} \cdot \tan\theta}, \\ \frac{dz}{dy} &= \frac{1}{\tan\theta}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Ahora, conseguimos $(dz/dy)^2$ elevando al cuadrado la Ec. (2.66), para ello es necesario generar el término $\tan^2\theta$, como

$$\tan^2\theta = \frac{\sin^2\theta}{1 - \sin^2\theta}. \quad (2.67)$$

Empleando el resultado de la Ec. (2.65), podemos reemplazar en la Ec. (2.67) $\sin^2\theta = C^2/n^2$, conduciendo a

$$\tan^2\theta = \frac{C^2}{n^2 - C^2}, \quad (2.68)$$

de modo que $(dz/dy)^2$ resultará

$$\left(\frac{dz}{dy}\right)^2 = \frac{n^2 - C^2}{C^2}. \quad (2.69)$$

Derivando con respecto a y en ambos lados:

$$\frac{d^2z}{dy^2} = n \frac{dn}{dz} \frac{1}{C^2}. \quad (2.70)$$

Recuerde que estamos restringiendo esta aplicación, solo a rayos de luz casi horizontales ($\theta \approx \pi/2$) y $n \approx 1$, por lo que podemos hacer a la vez n y C iguales a 1 en la Ec. (2.70) para obtener una ecuación diferencial aproximada que será satisfecha solamente en rayos horizontales:

$$\frac{d^2z}{dy^2} = \frac{dn}{dz}. \quad (2.71)$$

Esta última ecuación no dice otra cosa más que recalcar que los efectos de espejismos terrestres, son consecuencia de gradientes verticales del índice de refracción del aire: En este sentido, un gradiente

será cero, si el rayo de luz describe una trayectoria rectilínea.

Para el caso en que el aire presente un gradiente dn/dz constante es un buen indicador para que ocurra un gradiente de temperatura constante dT/dz . La solución de segundo orden de la Ec. (2.71) será una trayectoria con forma de parábola:

$$z = \frac{1}{2} \left(\frac{dn}{dz} \right)_{cte} y^2. \quad (2.72)$$

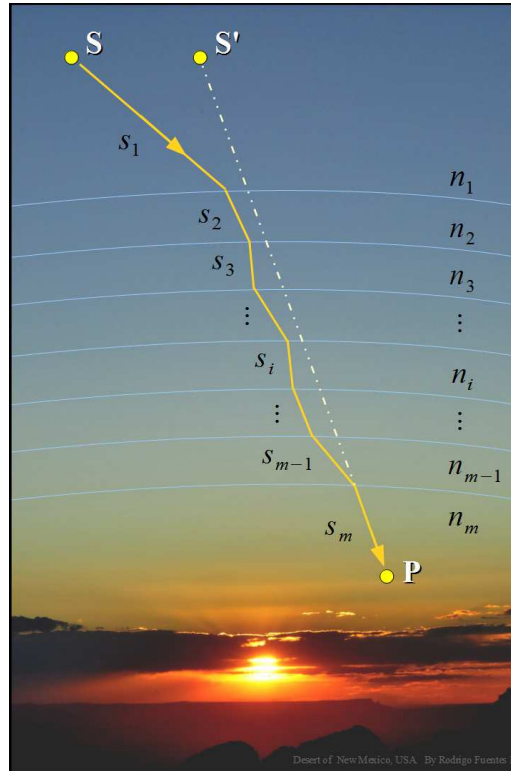


Figura 2.18: Los rayos de luz que se propagan a través de un medio estratificado, no homogéneo como la atmósfera terrestre, compuesto de m capas infinitesimales, donde cada una de ellas posee un índice de refracción diferente. Dichos rayos experimentarán una refracción con trayectoria curvilínea, correspondiente a la menor longitud de camino óptico posible, satisfaciendo así, el principio de Fermat.

El desplazamiento angular es

$$\delta = \frac{1}{2} L \frac{dn}{dz}. \quad (2.73)$$

Esto se obtiene resolviendo la ecuación (2.71), determinando las dos constantes de integración, haciendo que el rayo pase a través de los puntos $(h, 0)$ y (h, L) , donde h es la altura y L es la distancia horizontal entre el objeto (O) y la imagen (I), el desplazamiento es entonces:

$$\tan \delta = \left(\frac{dz}{dy} \right)_{y=L} \approx \delta. \quad (2.74)$$

Este ángulo de desvío δ es muy pequeño, incluso para gradientes de temperaturas que superen unas 1000 veces al valor promedio atmosférico, el desplazamiento angular de los espejismos es menor a un grado en distancias extendidas sobre unos pocos kilómetros.

Ahora queremos analizar el tipo de trayectoria que recorre el haz de luz, entre los puntos de salida O y de arribo I , ver gráfico (b) Fig. 2.13. Ya es conocido que el rayo de luz arriba al punto de recepción en I con un ángulo de desvío δ con respecto a la línea recta \overline{OI} , evidenciando la naturaleza curvilínea de esta trayectoria (en el plano vertical con respecto al horizonte). Pero, ¿Qué tipo de curvatura describe de mejor manera la trayectoria seguida por la luz?. Algunos autores dedicados a estudiar el efecto Mirage [38], emplean una trayectoria parabólica del tipo $z \approx \frac{1}{2}x^2$ que puede ser aproximado por un círculo tipo $z \approx \pm\sqrt{1-x^2}$, para radios de curvatura R suficientemente grandes.

Obsérvese la situación geométrica mostrado en la Fig. 2.19, donde se desea destacar el mismo arco de circunferencia extraído de la situación hipotética visto en el gráfico (b), Fig. 2.13. El ángulo de desviación δ se forma entre la cuerda \overline{OI} y la recta tangente a estos puntos, que a su vez pertenecen a la misma circunferencia de radio R .

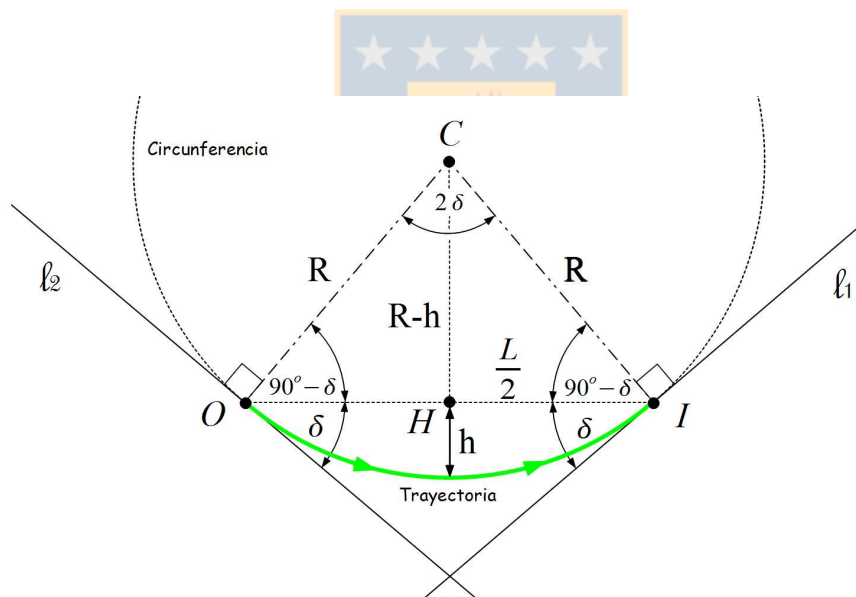


Figura 2.19: Proyección geométrica para un rayo de luz con trayectoria circular, representado por una sección de arco de circunferencia con centro C y radio de curvatura R ; ℓ_1 y ℓ_2 son las rectas tangentes a los puntos I y O respectivamente; el ángulo $\angle OIC$ es el complemento del ángulo de desvío δ ; h es el máximo distanciamiento entre la cuerda \overline{OI} y la trayectoria, medido con respecto al punto H . Por último, el ángulo de desvío es equivalente tanto para la salida en O como en el arribo I .

Considerando el triángulo marcado por los puntos IOC , es factible usar el ángulo $\angle OIC$ para

aplicar el teorema del coseno, conduciendo a

$$R^2 = R^2 + L^2 - 2RL \cos\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right), \quad (2.75)$$

$$L = 2R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right),$$

$$L = 2R \left\{ \cos \frac{\pi}{2} \cos \delta + \sin \frac{\pi}{2} \sin \delta \right\},$$

$$L = 2R \sin \delta, \quad (2.76)$$

$$R = \frac{L}{2 \sin \delta}. \quad (2.77)$$

Obteniendo así, en la totalidad de nuestros casos, con $\delta \ll 1$ una expresión para el radio de curvatura de la trayectoria R , dado por

$$R = \frac{L}{2\delta}, \quad (2.78)$$

donde δ está en radianes. Este resultado nos da información acerca del orden de magnitud que tiene una trayectoria curvada a través de su radio de curvatura, en función de tan solo la longitud del trayecto óptico L y el ángulo de desvío δ . Mientras menor sea el radio de curvatura, mayor será la deflexión total sobre el haz de luz, pues más intenso será el efecto de un fuerte gradiente de índice de refracción, y viceversa.

Otro resultado de interés, se trata del parámetro h , definido como la máxima separación entre la trayectoria curvilínea y una línea recta, que en este caso se representa por la cuerda \overline{IO} . Usando nuevamente el teorema del coseno con respecto al ángulo recto $\angle CHI$, conduce a

$$R^2 = \left(\frac{L}{2}\right)^2 + (R-h)^2 - 2\left(\frac{L}{2}\right)(R-h) \cos \frac{\pi}{2}, \quad (2.79)$$

es decir,

$$h = R \pm \frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - L^2}. \quad (2.80)$$

La solución de esta última ecuación es exacta, pero se consigue una aproximación excelente en la práctica y mucho más simple, al despreciar el término h^2 . De esta forma conseguimos la máxima diferencia en el centro de la trayectoria, como

$$h = \frac{L^2}{8R}. \quad (2.81)$$

Por último, se define el parámetro e , como la máxima diferencia entre una trayectoria circular y otra del tipo parabólica, ver Fig. 2.20, para un haz de luz que une los puntos I y O . Esta diferencia está dada por la siguiente ecuación [89]

$$e = \frac{1}{128} \cdot \frac{L^4}{R^3}. \quad (2.82)$$

Es asombroso percibir que en promedio todas las situaciones que estamos ejemplificando (con distancias del orden de kilómetros), la diferencia entre una trayectoria circular o parabólica, como veremos son del orden de unos pocos micrones.

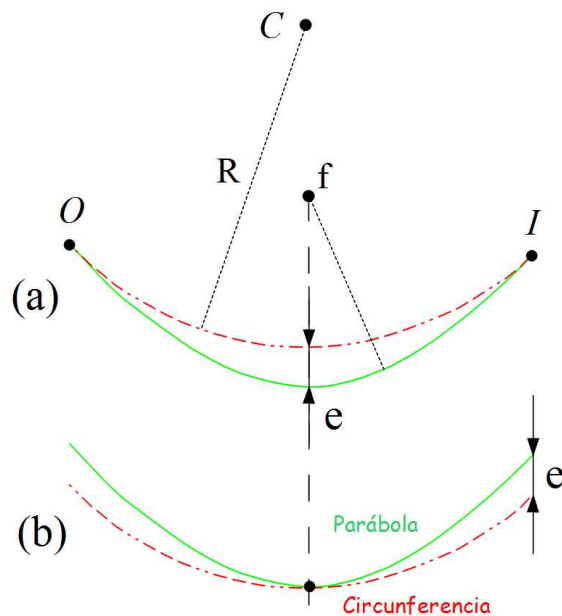


Figura 2.20: Comparación entre una curva parabólica de foco f (verde) con una curva esférica de centro C y radio de curvatura R (rojo) que se intercepta tangencialmente: (a) con respecto a ambos bordes, marcados por los puntos O e I . (b) con respecto al centro. e , es el máximo distanciamiento entre ambas superficies.

Calculemos ahora, suponiendo una situación real, los parámetros típicos para R , h y e de una trayectoria curvada por efecto de la refracción atmosférica. Considerando para ello un ángulo de desvío $\delta = 6,8 \text{ mrad}$ (dentro del Capítulo 4, se dará una información precisa de cómo medir δ , usando el instrumento de medición DOAS).

$$R = \frac{L}{2\delta_{rad}} = \frac{0,976}{2 \cdot 6,8 \times 10^{-3}} \approx 70,76[\text{km}], \quad (2.83)$$

$$h = \frac{L^2}{8R} = \frac{0,976^2}{8 \cdot 70,76} \approx 0,00168[\text{km}] \approx 1,68[\text{m}], \quad (2.84)$$

$$e = \frac{1}{128} \cdot \frac{L^4}{R^3} = \frac{1}{128} \frac{0,976^4}{70,76^3} \approx 2 \times 10^{-8}[\text{km}] \approx 20[\mu\text{m}]. \quad (2.85)$$

Para este ejemplo, la longitud óptica fue de $L = 0,976 \text{ [km]}$, obteniendo un radio de curvatura de $R = 70,76 \text{ [km]}$, una desviación máxima de trayectoria de $h = 1,68 \text{ [m]}$ y una diferencia máxima de $e = 20 \text{ micrones}$. Por esta razón es indiferente privilegiar un modelo teórico, ya sea que involucre una trayectoria circular u otra de tipo parabólica.

Capítulo 3

Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial

La detección remota de especies moleculares mediante técnicas ópticas espectroscópicas es una de las herramientas más poderosas que posee la ciencia hoy por su gran número de aplicaciones tecnológicas, destacando entre estas, la determinación de la abundancia de gases trazas en el medio ambiente. La espectroscopía de absorción óptica diferencial posee características únicas que son relevantes para el análisis de la composición química de gases trazas y por tanto para el monitoreo del aire en la atmósfera. La técnica DOAS desde sus comienzos hasta el final de la década de los 70 ha hecho contribuciones significativas al entendimiento de la química atmosférica. D. Perner & Ulrich Platt, (1979) [67] fueron los primeros que reportaron observaciones simultáneas de $HCHO$, HNO_2 , O_3 , NO_2 y SO_2 . Desde entonces las mayores reseñas de publicaciones se basan en la comparación entre diferentes diseños de Long Path DOAS, (LP-DOAS) y desarrollos de algoritmos y software para el análisis de los espectros de absorción. Una de las mediciones atmosféricas más sorprendentes con DOAS ha sido la observación de BrO responsable de la destrucción progresiva del ozono estratosférico (Hausmann & Platt, 1994) [70].

3.1. Revisión histórica sobre la Ley de Absorción Óptica

Es bien conocido que la intensidad de la luz (u otra radiación electromagnética) disminuye exponencialmente con la distancia L recorrida a través de un medio absorbente, intensidad que es descrita por medio de la ecuación

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot L), \quad (3.1)$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, μ es la atenuación lineal, conocido más contemporáneamente como el coeficiente de extinción ϵ). La ecuación (3.1) es usualmente conocida como la ley de absorción de Lambert, sin embargo, hay alguna confusión con respecto al origen de esta ley, dado a que es llamado con otros nombres, como por ejemplo: la ley de Lambert-Beer o la ley de Bouguer. Entonces resulta interesante para una mejor comprensión, conocer un poco más sobre los científicos asociados con la ley de absorción y como sus experimentos contribuyeron al entendimiento del fenómeno de la absorción óptica.

En 1948 Fred H. Perrin publicó un artículo [51] llamado *Whose Absorption Law?*, y desde aquel

entonces, ya han transcurrido más de 60 años y aún existe confusión acerca del origen de la ley de absorción.

Para clarificar el aporte realizado por Bouguer-Lambert-Beer se incluye una breve recopilación bibliográfica de sus trabajos.

3.1.1. Pierre Bouguer (1698-1758)

Pierre Bouguer es conocido como el padre de la fotometría. En 1729 publicó un extenso trabajo [50], al cual llamó “*Essai de optique sur la gradation de la lumière*” (Prueba de la luminosidad de la luz). En este trabajo, Bouguer investiga la absorción de la luz en la atmósfera y otros medios transparentes. Su trabajo se publicó en 1760, posteriormente a su fallecimiento. En el segundo capítulo de su artículo, Bouguer se refiere a la transparencia y la opacidad de la materia, explicando en detalle cómo la intensidad de la luz disminuye al atravesar un cuerpo transparente. Específicamente introdujo un modelo, donde el cuerpo (medio absorbente), está dividido en un número de capas de igual espesor, donde los rayos de luz inciden de manera perpendicular a las capas. En primera instancia, uno podría pensar que la intensidad de la luz debiera disminuir como una progresión aritmética ¹, pero Bouguer sostiene que esto no puede ser verdad. En lugar de ello, él señala que la intensidad siempre disminuirá como si fuera una progresión geométrica ², ya que cada capa absorbe una fracción *constante* de la intensidad incidente sobre ella. Por lo tanto,

La intensidad de la luz, después de atravesar diferentes espesores, puede ser representado por la ordenada de una curva logarítmica, el cual tiene los espesores del medio como el eje de la abscisa. (Bouguer, 1729)

Como fue notado por Bouguer, la intensidad representado por una curva logarítmica, disminuye en función de una progresión geométrica. Para ilustrar este punto, Bouguer consideró un cuerpo \overline{ABCD} perfectamente homogéneo dividido por capas internas de igual espesor, ver Fig. (3.1).

La luz incide de forma perpendicular en el segmento \overline{AB} . El segmento \overline{QB} representa la intensidad incidente después de haber atravesado la profundidad \overline{BF} , la luz entra en la segunda capa a través de la capa \overline{EF} . En esta profundidad la intensidad es \overline{RF} . De esta forma, la intensidad como función de la profundidad, puede ser descrita por la curva logarítmica $\overline{QRSTVXY}$, donde \overline{BC} es el eje de la abscisa (eje-x). Para cuerpos menos transparentes o más opacos la intensidad disminuirá más rápidamente. La forma de la curva de transmisión es determinado únicamente por su *subtangente* (proyección sobre la ordenada, flecha roja) y por la intensidad de la radiación incidente.

A pesar de que Bouguer pudo dar una descripción e interpretación correcta acerca de la transmisión de la luz en un cuerpo transparente. No pudo expresar la ley de absorción con la forma concisa de la Ec. (3.1), la cual fue derivada más tarde por Lambert [5].

¹Una **progresión aritmética** es una serie de números, cuyos términos se obtienen sumándole la diferencia constante del término anterior. Por ejemplo, la progresión 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, ... es una progresión aritmética con diferencia constante igual a 2. Matemáticamente los términos de la progresión se calculan como: $a_n = a_1 + (n - 1) \cdot d$, siendo a_1 el primer término, a_n el n -ésimo término de la progresión, y d la diferencia en común

²Una **progresión geométrica** es una serie de números, cuyos términos se obtiene multiplicando el anterior por una constante denominada *razón* o *factor* de la progresión o sucesión. Por ejemplo, la progresión 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, ... es una progresión geométrica con razón igual a 2. Matemáticamente los términos de la progresión se calculan como: $a_n = a_1 \cdot r^{n-1}$, siendo a_n el término en cuestión, a_1 el primer término y r la razón

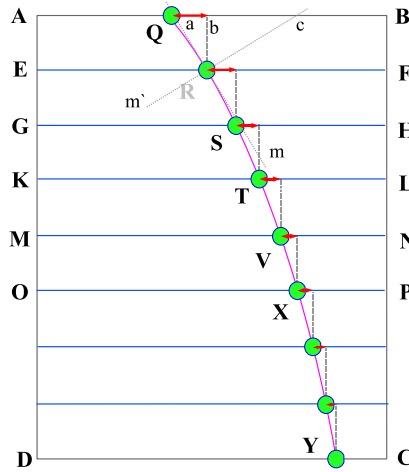


Figura 3.1: La transmisión de la luz en un cuerpo transparente \overline{ABCD} . La longitud \overline{QB} representa la intensidad incidente I_0 , la sección \overline{RF} es la intensidad después de haber atravesado la primera capa, \overline{SH} es la intensidad después de haber cruzado la segunda capa, etc. El eje-x (eje de la abscisa) es \overline{BC} .

3.1.2. Johann Heinrich Lambert (1728-1777)

En 1760 Heinrich Lambert publicó su trabajo sobre fotometría llamada *Photometria sive de mensura et gradibus luminus, colorum et umbrae* [5], donde exitosamente encontró una ecuación que describe las propiedades físicas de la absorción de la luz usando el lenguaje matemático del cálculo diferencial, del cual se deriva trivialmente la Ley de Absorción de Lambert con la forma concisa de la Ec. (3.1).

Lambert, en su trabajo derivó la Ley de Absorción considerando una capa con espesor diferencial dz a una distancia z dentro del cuerpo absorbente, ver Fig. 3.2.

Lambert, Asumió que la reducción fraccional de la intensidad del haz, $-dI/I$, es proporcional a la

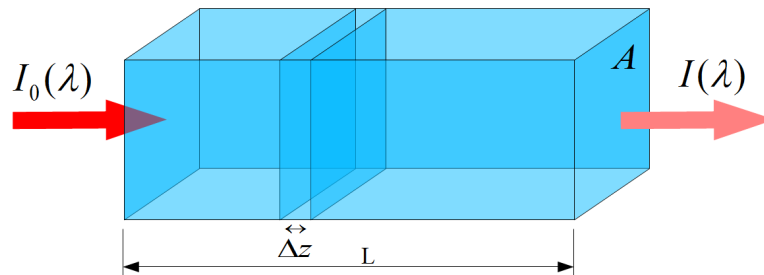


Figura 3.2: Absorción de un haz de luz que atraviesa una muestra macroscópica de algún medio transparente en la dirección z .

densidad del medio y al espesor de la capa dz , obteniendo la siguiente ecuación diferencial:

$$-dI = \mu \cdot I \cdot dz, \tag{3.2}$$

donde el coeficiente de extinción o atenuación lineal μ es proporcional a la densidad de masa. Al integrar la Ec. (3.2), se obtiene la intensidad después de atravesar la distancia L al interior del cuerpo

absorbente:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \int_0^L \mu \cdot dz. \quad (3.3)$$

Al considerar un medio homogéneo, la Ec. (3.3) se reduce a:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu \cdot L, \quad (3.4)$$

desde el cual se consigue derivar la ecuación exponencial de la ley de absorción, $I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot L)$ [5].

3.1.3. August Beer (1825-1863)

En 1852, August Beer publicó un artículo que trata la absorción de luz roja en soluciones líquidas teñidas con varios tipos de sales. Beer derivó haciendo uso de las leyes de absorción de Bouguer y Lambert, que la intensidad de la luz transmitida a través de la solución, para alguna longitud de onda dada, disminuye exponencialmente con la distancia de camino recorrido L y la concentración c del soluto (el solvente es considerado no absorbente). Beer en su artículo definió el coeficiente de absorción como la transmitancia (o razón de transmisión), $T = I/I_0$. Con estas palabras.

La transmitancia de una solución concentrada puede ser derivada a partir de una medición de la transmitancia de una solución diluida. (Beer, 1852)

Incluso, para cualquier concentración y distancia de camino óptico recorrido la transmitancia medida puede ser normalizada a la correspondiente transmitancia para una concentración y longitud de camino óptico estándar. Beer, mediante la experimentación confirmó esta correlación, para el cual definió una concentración estándar de 10% y una longitud de camino óptico estándar de 10 cm. El fotómetro usado por Beer, se muestra en Fig. 3.3.

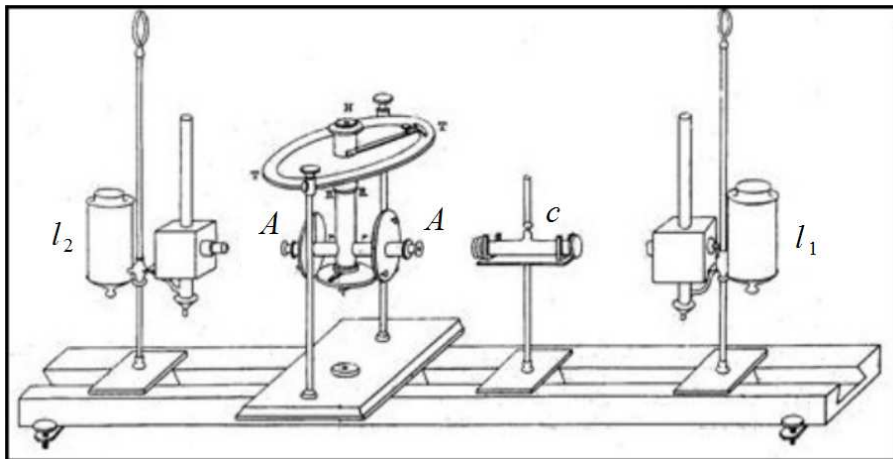


Figura 3.3: Fotómetro ideado por August Beer. La luz desde la lámpara l_1 al dado derecho del banco óptico, pasa a través de una celda de absorción c , mientras una segunda lámpara l_2 al lado izquierdo actúa como una fuente de referencia. El fotómetro está calibrado para que las intensidades provenientes de ambas fuentes luminosas sean iguales en el dispositivo A .

Explícitamente, la ley de absorción de Beer para un soluto disuelto en un solvente no absorbente puede ser expresado como:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\sigma \cdot c \cdot L, \quad (3.5)$$

donde A es la *absorbancia* (formalmente conocido como la *densidad óptica*) y σ es el coeficiente de absorción molar (formalmente es la *sección transversal de absorción molar*), normalmente expresado en unidades de $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ haciendo evidente el hecho, en que σ es una sección transversal molar para la absorción.

Como conclusión, podemos notar que la ley de absorción óptica fue descubierta de manera independiente por Pierre Bouguer en 1729, Johann Heinrich Lambert en 1760 y August Beer en 1852, y de distintas maneras, como se ha señalado. Ahora, aisladamente tanto Lambert como Beer propusieron que la absorbancia de una muestra, A , la cual es proporcional a la cantidad de la especie absorbente (concentración) y también de la distancia recorrida por la luz al interior de la sustancia. Coincidentemente ambos hallaron una ecuación analítica, Ec. (3.1), la cual describe una relación del tipo exponencial entre la *transmisión* de la luz que atraviesa una sustancia y la *concentración* de la sustancia.

En estricto rigor, el nombre de la ley de absorción debiera llevar el apellido de los tres autores y ser reconocida como la ley de Bouguer-Lambert-Beer, pero tradicionalmente a través de los años en el área de la espectroscopía de absorción óptica diferencial, es referida como la ley de Absorción de Lambert-Beer. Para efectos de la nomenclatura en la redacción del presente trabajo de tesis doctoral, se referirá recurrentemente a la ley de absorción, como la *Ley de Lambert-Beer*³.

3.2. Teoría Clásica de la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial

Como se ha visto recientemente, la teoría sobre la absorción óptica fue presentada en sus inicios por Pierre Bouguer en 1729 [50] y más tarde mejorada por Johann Heinrich Lambert en 1760 [5] y por August Beer en 1852 [4], que hoy en día en materia de la espectroscopía de absorción óptica, hacemos referencia a como la Ley de Beer-Lambert. Esta ley es enunciada como: “En un medio transparente y uniforme la atenuación de un haz de luz colimado es una función exponencial decreciente de la longitud de su trayecto en el medio”, y su atenuación se debe a la absorción de la radiación electromagnética por la materia, como aparece en Fig. 3.4. Una formulación apropiada de la ley de Beer-Lambert para el análisis de un gas absorbente, se encuentra partiendo de la base que la Ec. (3.5) hallada por Beer, puede ser escrita en términos de una exponencial decreciente:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L), \quad (3.6)$$

donde $I_0(\lambda)$ describe la intensidad inicial del haz de luz emitida por una fuente apropiada de radiación, e $I(\lambda)$ es la intensidad de la radiación después de pasar a través de una columna de longitud L , donde el

³El descubrimiento de que la intensidad de la radiación disminuye exponencialmente al atravesar la muestra fue realizado por Johann H. Lambert en 1760 [5] e independientemente por August Beer en 1852 [4]. El descubrimiento de que, en disolución (mezcla homogénea a nivel molecular), el coeficiente de absorción es proporcional a la concentración de soluto fue realizado por August Beer en 1852 [4].

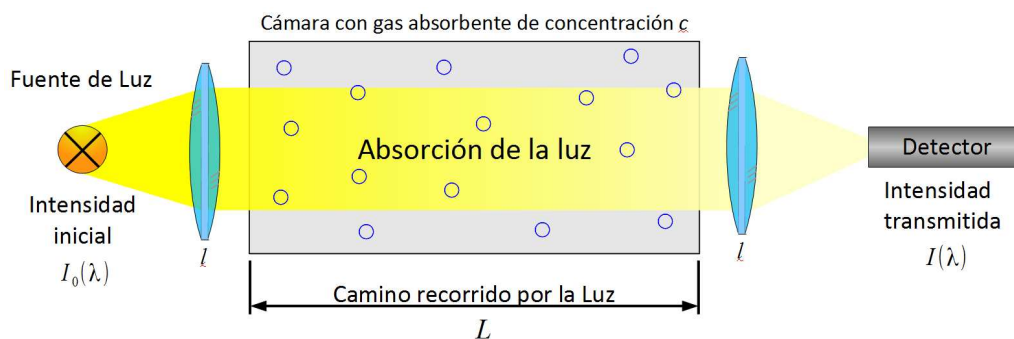


Figura 3.4: Principio básico de la espectroscopía de absorción óptica para la detección de un gas traza en un laboratorio, se basa en la medición de la atenuación de intensidad de un haz de luz colimado después de haber cruzado un volumen de longitud L , el cual contiene el gas absorbente diluido de concentración c . Un detector apropiado mide la intensidad transmitida al final del trayecto óptico $I(\lambda)$, cantidad que se compara con la intensidad inicial transmitida sin la especie absorbente $I_0(\lambda)$.

absorbente está presente en una concentración uniforme c . La cantidad $\sigma(\lambda)$ es la sección transversal de absorción, dependiente de la longitud de onda λ que es una propiedad característica de cada especie. Luego la concentración promedio del gas, c , se obtiene aplicando en la Ec. (3.6) logaritmo natural para posteriormente despejar c , como función de las cantidades restantes, tal que:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) &= c \cdot \sigma(\lambda) \cdot L, \\ c &= \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot L}, \\ c &= \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $D(\lambda) = \ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))$, es conocido como la **densidad óptica** de una extensión de volumen para un absorbente dado, usando el logaritmo natural en su definición. Ahora bien, la Ec. (3.7) es la base de las aplicaciones espectroscópicas por absorción óptica en un laboratorio, donde las intensidades $I(\lambda)$ y $I_0(\lambda)$ pueden medirse con el absorbente y sin él dentro de la celda por donde pasa el haz de luz de prueba (ver Fig. 3.4). Este simple principio se convierte en un desafío cuando se aplica la ley de Beer-Lambert hacia la atmósfera. Determinar la intensidad inicial o real $I_0(\lambda)$ de esta nueva situación representa una dificultad mayor, porque significaría recibir la fuente luminosa a través del espacio en la ausencia de cualquier absorbente atmosférico, esto sería equivalente a remover por completo los gases absorbentes en la atmósfera. La solución para este dilema se resuelve midiendo la llamada “*Absorción Diferencial*”, es decir, la diferencia entre las absorciones en dos longitudes de onda diferentes. Estas longitudes de onda se eligen de tal forma que la atenuación debida a la especie absorbente sean muy diferentes entre ambas longitudes de ondas.

Un planteamiento experimental para medir absorciones de gases trazas en la atmósfera abierta se muestra en la Fig. 3.5. Ahora la luz emitida por una fuente espectral de ancho de banda apropiado, con intensidad $I_0(\lambda)$, pasa a través de un volumen con varios absorbentes atmosféricos presentes, luego al final del camino la intensidad es reducida por la absorción de varios gases trazas, por el esparcimiento

de moléculas del aire y partículas de aerosol, por la disminución de la transmisión del instrumento (lentes, espejos, redes de difracción, filtros, fibras ópticas, etc.).

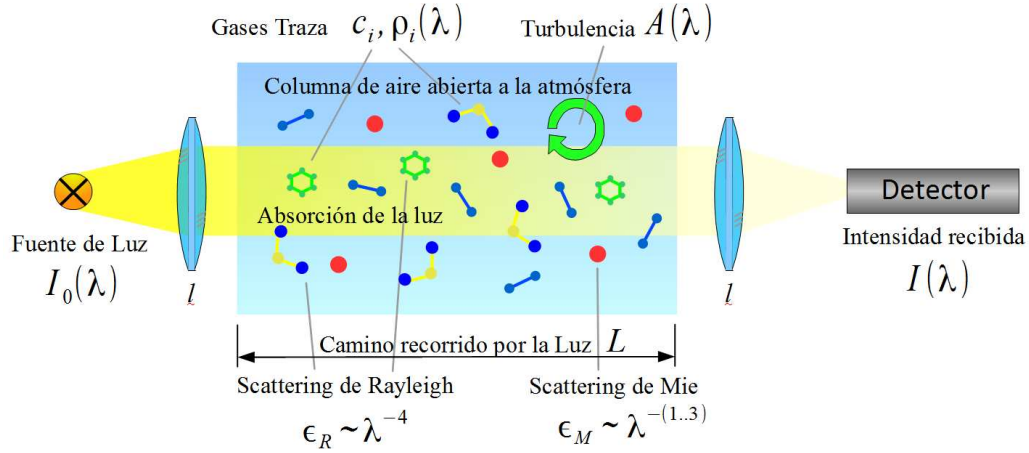


Figura 3.5: Esquema experimental para medir la absorción de un gas traza en atmósfera abierta, similar al caso de Fig. 3.4. Pero ahora, la luz viaja a través de la atmósfera, y la extinción de la intensidad es debido por la acción de: (i) la absorción de varios gases traza $c_i, \rho_i(\lambda)$ contenidas en la columna de aire; (ii) por el scattering de moléculas del aire (Rayleigh) y partículas de aerosol (Mie); (iii) por la transmisividad óptica de los instrumentos; (iv) por el ensanchamiento del haz de luz por divergencia y turbulencia atmosférica $A(\lambda)$.

Debido a que la medición experimental de concentraciones de gases traza atmosféricas por medio de la absorción óptica debe ser aplicada bajo condiciones de una atmósfera abierta, la ley absorción de Beer-Lambert, Ec. (3.6), no puede ser aplicada a mediciones atmosféricas directamente debido a las causas que contribuyen a la extinción de la radiación en la atmósfera.

Las causas que contribuyen a la extinción o atenuación de un haz de luz en la atmósfera son debidas a:

1. Scattering de Rayleigh (moléculas en el aire, $d \ll \lambda$).
2. Scattering de Mie (aerosoles atmosféricos, $d \approx \lambda$).
3. Absorción por otras moléculas presentes en la atmósfera c_j (gases trazas).
4. Pérdida de la transmisión por los componentes ópticos del instrumento (espejos, redes de difracción, fibras ópticas, etc.).
5. Pérdidas por efectos de la turbulencia del medio (efecto Mirage, $dn/dz > 1 \times 10^{-5}$).

Al modificar la expresión original de Ec. (3.6) sobre la ley de Beer-Lambert, de modo que incluya los factores que influyen en la extinción de la intensidad de la luz enunciados anteriormente, generará la siguiente ecuación:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_i(\lambda) \cdot c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda). \quad (3.8)$$

Esta ecuación incluye la absorción de trazas gaseosas multi-especies con concentraciones c_j y de secciones transversales de absorción $\sigma_j(\lambda)$, únicas para cada una de ellas. Adicionalmente, la extinción debido a la dispersión de Rayleigh, cuyo coeficiente de extinción $\varepsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot c_{aire}$, con una sección transversal de $\sigma_R(\lambda) \approx \sigma_{RO} \cdot \lambda^{-4}$, donde $\sigma_{RO} \approx 4,4 \times 10^{-16} \text{cm}^2 \cdot \text{nm}^{-4}$, $c_{aire} = 2,4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ a 20°C , a 1 atm para el aire. También actúa la dispersión de Mie, cuyo coeficiente de extinción es $\varepsilon_M(\lambda) = \varepsilon_{MO} \cdot \lambda^{-n}$, estando n comprendida en el rango entre 1 a 3 [62]. El factor de atenuación $A(\lambda)$ describe la dependencia lenta con la longitud de onda de la transmisión del sistema óptico, más efectos de turbulencia del medio.

Todos estos factores pueden ser superados aplicando el método de la espectroscopía de absorción óptica diferencial DOAS, proveniente de sus siglas en inglés *Differential Optical Absorption Spectroscopy*. El cual plantea la suposición de que los procesos de extinción por scattering de aerosoles y moléculas, los efectos de la turbulencia, la transmisión instrumental de los componentes ópticos y la presencia de absorciones de gases traza secundarios, muestran características espectrales anchas y suaves, es decir, varían lentamente con la longitud de onda.

Por ello, es posible aplicar uno de principales postulados de la técnica DOAS, introducidos por Perner y Platt (1979) [67], descrita con mayor detalle por Platt (1994) [62], que consiste en la **separación** de las estructuras de absorción de las especies atmosféricas, representados por estructuras espectrales de banda estrechas, desde la extinción debido al scattering sobre moléculas y aerosoles, representados por estructuras espectrales de banda ancha.

Al poder identificar y separar ambas estructuras espectrales se logra el objetivo de **“aislar las características espectrales de absorciones estrechas”** (*narrowband*) de los gases traza atmosféricos.

Consecuentemente, la sección transversal de absorción de una especie absorbente σ_i es dividida en dos porciones.

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda), \quad (3.9)$$

donde, $\sigma_{i0}(\lambda)$ de la Ec. (3.9), representa las características espectrales anchas, es decir, las variaciones **lentas** de la sección transversal con la longitud de onda λ en que la mayoría de los casos representa una curva general donde están contenidas los esparcimientos de Rayleigh y Mie, mientras que $\sigma'_i(\lambda)$ representa las características espectrales estrechas, correspondiendo a las variaciones **rápidas** con λ causado por una banda de absorción. La definición del límite entre variación *lenta* y *rápida* de la sección transversal de absorción como una función de la longitud de onda depende sobre el intervalo de la región espectral observada y del ancho de las bandas de absorción a ser detectadas. Convencionalmente $\sigma'_i(\lambda)$ se llama **sección transversal de absorción diferencial**, ver en Fig. 3.6 un ejemplo del cálculo de $\sigma'_{NO_2}(\lambda)$ aplicado a la especie $i = NO_2$, el dióxido de nitrógeno ⁴.

⁴Para calcular la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'_{NO_2}(\lambda)$, primero se debe conocer trivialmente la sección transversal de absorción $\sigma_{NO_2}(\lambda)$, la cual debe ser medida en un laboratorio bajo condiciones estrictamente controladas. En el ejemplo mostrado en la Fig. 3.6, la sección transversal de absorción para NO_2 fue obtenida por Mérienne, Jenouvrier y Coquart (1995) [68], donde el laboratorio fue optimizado para medir a temperatura ambiente de 293,24K (20,09°C), en el rango espectral desde 300-500 nm, empleando un monocromador de 1,5 m de distancia focal, iluminado con una fuente de arco de argón a presión ambiental y otra fuente de xenón para la región UV, el escaneamiento en λ posee una resolución de 0,01 nm, cuya intensidad fue detectada con foto-multiplicador R928 Hamamatsu, con un tiempo de

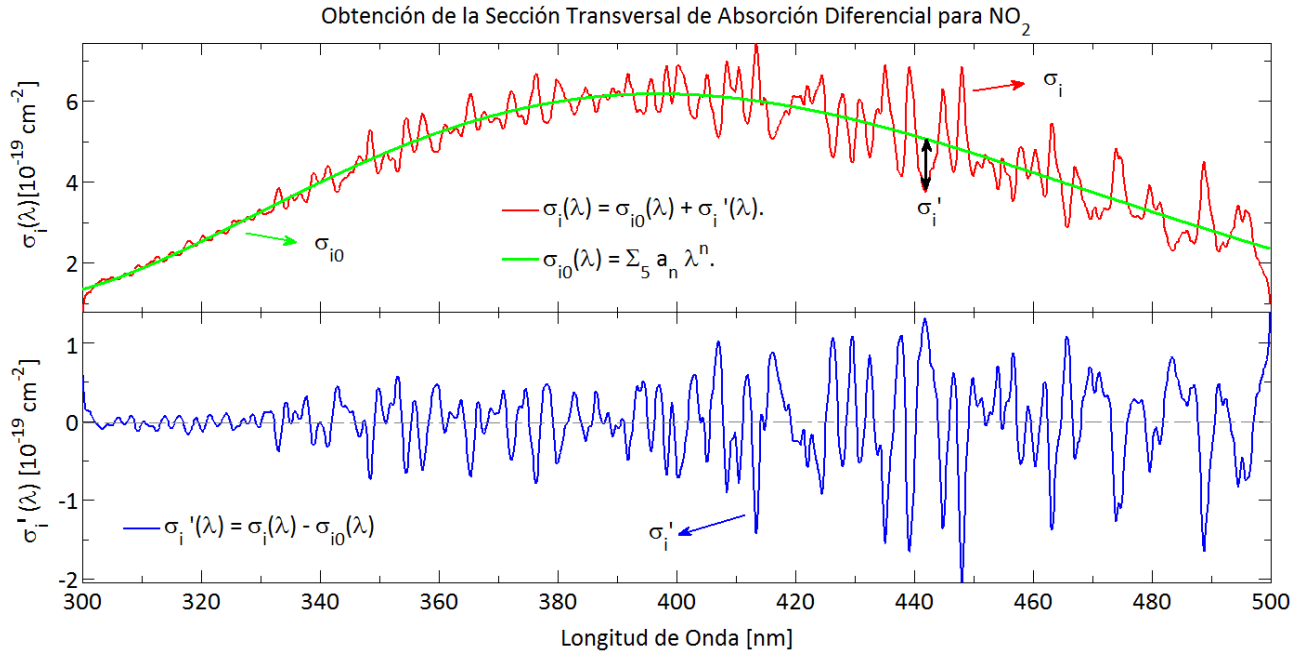


Figura 3.6: Ejemplo sobre la separación de la sección transversal de absorción para el dióxido de nitrógeno NO_2 , en una cantidad que varía *lentamente*, $\sigma_{i0}(\lambda)$ (curva verde), y de otra parte que varía *rápidamente*, $\sigma'_i(\lambda)$ (curva azul), la cual es llamada *sección transversal de absorción diferencial*. El término de variación lenta $\sigma_{i0}(\lambda)$ fue aproximado por un polinomio de quinto grado $n = 5$, por medio de un ajuste de mínimos cuadrados. La cantidad diferencial $\sigma'_i(\lambda)$ se calcula mediante la sustracción de $\sigma_i(\lambda) - \sigma_{i0}(\lambda)$.

Al sustituir la Ec. (3.9) dentro de la Ec. (3.8), queda:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i \{ \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \} \cdot c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda). \quad (3.10)$$

Haciendo la multiplicación respectiva y ordenando los términos de acuerdo a sí, su dependencia con respecto a λ es lenta o rápida, se obtiene la siguiente ecuación:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i) \right) \right] \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda). \quad (3.11)$$

El primer término exponencial en Ec. (3.11) describe la estructura fina de la **absorción diferencial** para cada especie, mientras que el segundo término exponencial describe la absorción, la cual varía lentamente para un gas traza atmosférico, debido a la influencia de los procesos de scattering de Mie, Rayleigh y otros procesos de dependencia lenta, considerados con la expresión $A(\lambda)$.

integración de 0,6 s. La celda óptica de multi-pasos de acero inoxidable simula una longitud de camino óptico de 60,73 m, la cual contiene 1000 ppm de NO_2 en estado puro, diluido en nitrógeno molecular N_2 .

Para obtener las gráficas en Fig. 3.6, se optó por bajar la resolución de 0,01 a 1,2 nm, aplicando una convolución de función instrumental tipo gaussiana con un FWHM de 1,2 nm.

Si el segundo término exponencial de Ec. (3.11) considera las variaciones lentas de la intensidad con respecto a la longitud de onda, este término se puede emplear como un nuevo espectro de referencia, definiendo así $I_0^{(L)}(\lambda)$ como la intensidad inicial en ausencia de la absorción diferencial.

$$I_0^{(L)}(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma'_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda). \quad (3.12)$$

Finalmente la nueva ley Beer-Lambert queda escrita como:

$$I(\lambda) = I_0^{(L)}(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i) \right) \right]. \quad (3.13)$$

De donde se deriva la **densidad óptica diferencial** [6, 62] como:

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0^{(L)}(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \cdot \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i). \quad (3.14)$$

La diferencia en la interpretación física entre la densidad óptica diferencial, $D'(\lambda)$ Ec. (3.19) y la densidad óptica, $D(\lambda)$ Ec. (3.7), se detallan mejor en Fig. 3.7.

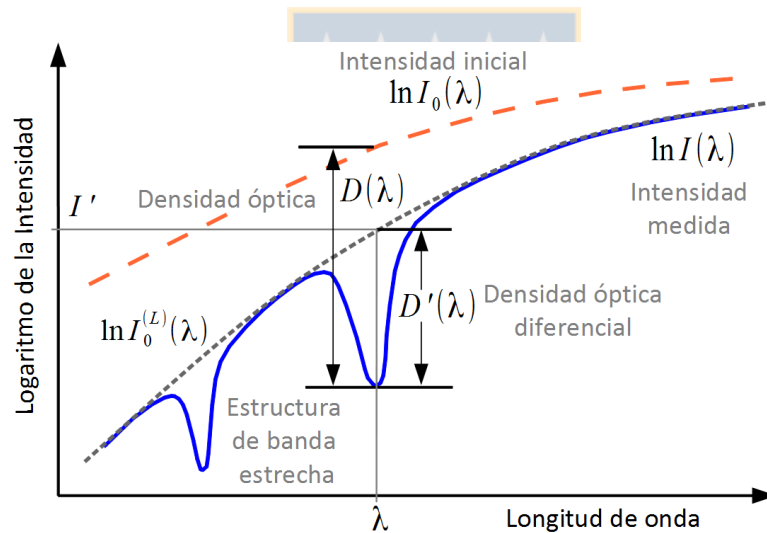


Figura 3.7: Aquí se muestra un ejemplo de la densidad óptica, donde se define como el logaritmo de la división entre la intensidad inicial de la fuente de luz empleada $I_0(\lambda)$ y la intensidad de luz medida $I(\lambda)$. Luego, la densidad óptica diferencial es definida como la división entre la intensidad de la fuente de luz interpolada $I_0^{(L)}(\lambda)$ y la intensidad medida $I(\lambda)$.

La separación de las absorciones diferenciales en la suma $\sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)$ es posible usando un proceso de deconvolución por medio de una Transformada de Fourier y procesos de regresión [65], dado a que las estructuras de absorción de los gases trazas son únicas. Así, la concentración de una traza atmosférica puede ser calculada, de misma forma a como se calculó en la Ec. (3.7), usando esta vez las cantidades diferenciales $D'(\lambda)$ y $\sigma'(\lambda)$, por medio del cálculo de.

$$c = \frac{D'(\lambda)}{L \cdot \sigma'(\lambda)}. \quad (3.15)$$

Este procedimiento puede ser aplicado a especies cuyos espectros contengan características de absorción razonablemente estrechas (unos pocos nanómetros), despreciando todas las estructuras de absorción continua de trazas, por lo que el método será insensible a los procesos de extinción, donde λ varía lentamente, tales procesos como el esparcimiento de Mie por aerosoles, polvo o partículas en suspensión y por el esparcimiento de Rayleigh en el caso de moléculas. Aquí se expondrá el protocolo mayormente aceptado para obtener la concentración de una traza gaseosa a partir de su espectro de absorción medido. En toda medición real *in situ* hay dos cantidades conocidas:

- La sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$ del gas traza a determinar, conocida a través de la literatura (HITRAN)⁵, o puede ser medida de manera controlada en un laboratorio.
- El camino óptico recorrido por el haz de luz L , entre los sistemas emisor y receptor.

Para determinar la concentración c , se debe sortear dos problemas. Primero, se debe determinar las variaciones lentas (promedio sobre el espectro continuo de emisión, varias decenas de nanómetros de longitud de onda, $\sim 30 \text{ nm}$) del espectro $I_0^{(L)}(L)$ para luego ser removidas completamente del espectro de absorción y así poder aislar las variaciones rápidas (estructuras espectrales de pocos nanómetros de longitud de onda, $\sim 2-3 \text{ nm}$). Segundo, en ciertas regiones espectrales puede ocurrir una interferencia por la superposición de dos o más trazas de especies absorbentes, produciendo interferencias entre éstas.

En el proceso de evaluación, el primer problema se resuelve aplicando un filtro espectral pasa-alto, es decir, la curva de variación lenta del espectro debiera ser removida tanto como sea posible, dejando pasar sólo las estructuras de variación rápida de banda estrecha.

Al separar cada término exponencial de la Ec.(3.12), vemos cada uno de los factores que producen la extinción de luz lentamente dependiente con λ , son los siguientes:

$$\exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) \right) \right], \quad \exp(-L \cdot \varepsilon_M(\lambda)), \quad \exp(-L \cdot \varepsilon_R(\lambda)) \quad \text{y} \quad A(\lambda). \quad (3.16)$$

El espectro de referencia se escribe en base de los términos anteriores Ec. (3.16), los cuales conforman la intensidad relativa $I_0^{(L)}(\lambda)$ definidos anteriormente en la Ec. (3.12). Esta cantidad, tiene una dependencia lenta con respecto a la longitud de onda extendida sobre un rango espectral de análisis (unos 20-30 nm para el caso del dióxido de nitrógeno NO_2 , en el VIS 432-450 nm), a diferencia de las estrechas estructuras de un espectro de absorción molecular, el cual cambia muy rápido con λ .

La intensidad $I_0^{(L)}(\lambda)$, puede ser bien aproximado aplicando un ajuste por mínimos cuadrados usando un polinomio de alto orden, $P(\lambda) = \sum a_n \lambda^n$, como un filtro pasa-alto. Típicamente se emplea un ajuste polinomial de grado quinto o sexto, para ser aplicado en la aproximación de la intensidad relativa de $I_0^{(L)}(\lambda)$.

$$I_0^{(L)}(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum (\sigma'_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \approx P(\lambda). \quad (3.17)$$

Por lo tanto, tomando el resultado de la ecuación 3.13, usando la aproximación de $P(\lambda)$ para $I_0^{(L)}(\lambda)$, nos conduce a:

$$\frac{P(\lambda)}{I(\lambda)} \approx \exp L \cdot \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i) \quad (3.18)$$

⁵HITRAN es el acrónimo de High Resolution Transmission molecular absorption database. Siendo este un sitio online que posee una amplia compilación de parámetros espectroscópicos para moléculas que son usados para predecir y simular la transmisión y emisión de luz en la atmósfera [63].

De esta última ecuación es posible calcular la densidad óptica diferencial $D'(\lambda)$, como

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{P(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \approx L \cdot \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i). \quad (3.19)$$

En el caso simplificado de sólo una especie absorbente, el problema se reduce a la ecuación 3.6, donde $P(\lambda)$ funciona como una aproximación de $I_0^{(L)}(\lambda)$, dado que el problema de interferencia no existe o la concentración de otra traza presente es extremadamente baja, del orden del límite detectable, por lo tanto es considerado despreciable.

3.3. Trazas de Gases Medibles con DOAS

La separación entre las estructuras de absorción espectrales anchas y estrechas de una determinada especie gaseosa en la atmósfera, restringen las especies que pueden ser detectadas con DOAS, dado que es necesario que presenten estructuras de absorción más estrechas que $\sim 10nm$, además de contener concentraciones suficientes en la atmósfera junto con el límite de detección instrumental, restringe el número de gases trazas que pueden ser detectables.

Cada molécula se puede identificar por medio de su sección transversal de absorción, siendo esta cantidad una propiedad intrínseca de cada molécula. Esto se interpreta como una medida para cuantificar la probabilidad de que ocurra un evento de interacción fotón-partícula, como por ejemplo: scattering elástico, scattering inelástico y absorción electromagnética. En el caso de la absorción molecular, la sección transversal de absorción representa la capacidad de que una molécula absorba un fotón de longitud de onda y estado de polarización específica. También se interpreta como la superficie efectiva que ofrece cada átomo o molécula al flujo de fotones incidentes para que una colisión se produzca.

El rango espectral utilizable de varios gases traza de interés medibles con DOAS, están resumidas en la Fig. 3.8, donde el logaritmo de la sección transversal de absorción de cada especie se representa de forma simplificada por medio de bandas de colores con espesor variable. El cuadro inserto en la figura es un indicador de la fuerza de absorción de $\sigma(\lambda)$ correspondiente al límite de concentración detectable, graduado por medio del espesor de la banda de color. Los intervalos espectrales de mayor interés para mediciones DOAS son aquellos donde $\sigma(\lambda)$ es más alta porque mostrará densidades ópticas mayores $D'(\lambda)$ y límites de sensibilidades mejores.

En la Figura 3.9, se muestra las características espectrales anchas y estrechas de cada sección transversal de absorción para algunas especies de gases trazas medibles con la técnica DOAS. Cada especie gaseosa posee una sección transversal de absorción única, por lo cual cada especie absorberá sólo en ciertos intervalos de longitudes de onda del espectro UV/VIS. Esta importante propiedad hace posible la separación de diferentes estructuras, identificando el respectivo gas traza absorbente. Por ejemplo, entre 290 y 315 nm (ver Fig. 3.8 y Fig. 3.9) varias especies gaseosas como SO_2 , NO_2 , CH_2O y BrO , comparten la misma ventana espectral, pero sus características de absorción son únicas, siendo posible identificar y separar cada especie presente en el mismo rango de absorción a partir de una única medición atmosférica. El Cuadro 3.1 muestra un resumen los rangos de detección de los principales gases absorbentes detectables con DOAS en la región UV/VIS con sus respectivos límites de detección, suponiendo una longitud de camino óptico de 5 km.

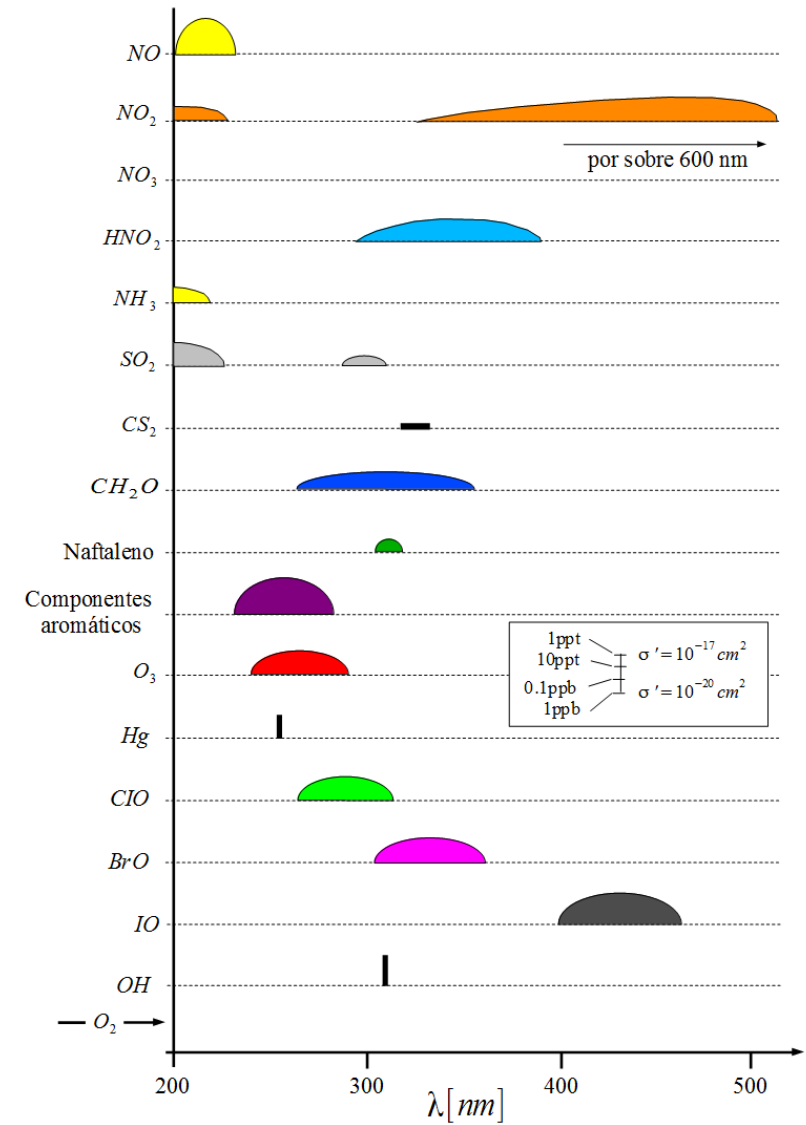


Figura 3.8: Rangos espectrales en el UV/VIS usados para la detección de trazas de gases atmosféricos. La escala vertical corresponde al logaritmo de la sección transversal de absorción de la molécula contenida entre 10^{-20} a 10^{-17} $\text{cm}^2/\text{moléculas}$; también se aproxima un cuadro con el límite de detección para una longitud de camino óptico de 10 km desde 1 ppt hasta 1 ppb. Figura extraída y adaptada desde la referencia [62], *Air Monitoring by Spectroscopy Techniques*, página 35.

Para longitudes de onda corta del UV, el rango utilizable del espectrómetro está limitado por el rápido incremento del scattering de Rayleigh y por la absorción del O₂. Estos efectos limitan la máxima longitud de camino óptico utilizable a unos pocos cientos de metros entre rango de 200 a 230 nm de longitud de onda. Solo las especies NO, NH₃ y SO₂ son utilizables en esta región (ver Fig. 3.8). En el rango desde 230 a 260 nm las especies O₃, benceno y componentes aromáticas como el naftaleno, absorben fuertemente esta ventana espectral. En el rango del espectro desde 290 a 310 nm, la especie SO₂ domina fuertemente las estructuras de absorción, dentro de este rango el O₃ tiene estructuras muy similares al de SO₂ el cual puede causar interferencia, pero como su sección transversal de absorción tiene dos órdenes de magnitud menor en condiciones de aire limpio, siendo

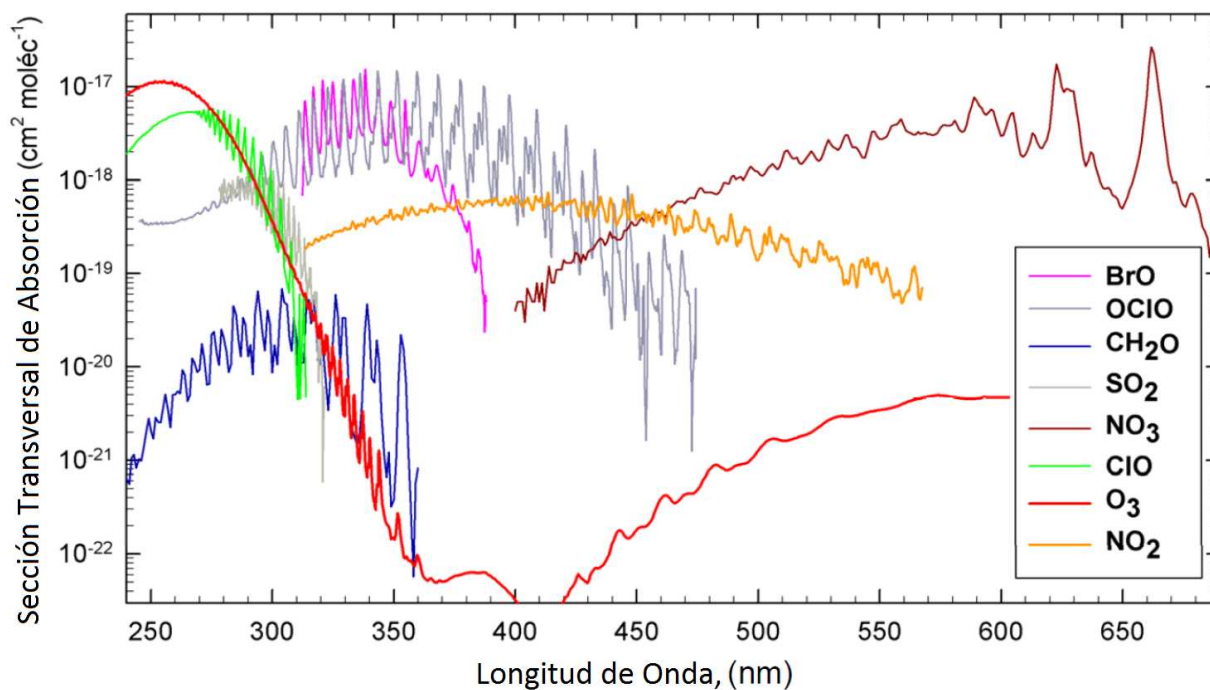


Figura 3.9: Detalles de las características de las secciones transversales de absorción de varias especies moleculares presentes en la atmósfera como una función de la longitud de onda [nm]. Note que cada espectro es único para cada especie. Figura extraída y adaptada desde, Lecture 3 Instrument Intercomparison - Paul Simon, Advanced Training Course in Atmosphere Remote Sensing, European Space Agency (esa).

su efecto despreciable. Extendiendo un poco más esta última zona, desde 260 a 360 nm, podría estar acompañado de estructuras de absorción por la presencia del formaldehído CH_2O .

Para las longitudes de onda más largas de la región UV, desde 300 a 400 nm, las estructuras de absorción de las especies CH_2O , NO_2 , HNO_2 y BrO se localizan en esta región. Por sobre los 400 nm, el NO_2 es el absorbedor dominante. También contribuyen las especies IO , NO_3 , H_2O y O_4 con menor absorbancia hasta unos 680 nm del espectro visible.

El monitoreo de la calidad del aire sobre plataformas de observación montadas a bordo de satélites, también permite la capacidad de medición de algunas especies mediante el uso de la técnica DOAS, incluyendo: aerosoles, O_3 troposférico, NO_2 troposférico, CO , $HCHO$ y SO_2 . Refiérase para mayores detalles a Martin Randall (2008), ver [64].

3.4. Montajes de observación con DOAS

El principio del funcionamiento de la técnica DOAS puede ser adaptada a una gran variedad de arreglos de caminos de luz y modos de observación. Como consecuencia de ello, existen muchas variantes del uso de la técnica, por lo cual se introduce un sistema de clasificación de acuerdo al tipo de montaje y origen de fuente luminosa, el cual será útil posteriormente para la aplicación del método de análisis correspondiente, según sea el caso.

Sustancias detectables por espectroscopía de absorción óptica en modo activo y pasivo para el rango UV-VIS. El límite de detección fue calculado para un mínimo de densidad óptica detectable 5×10^{-5} .

Especie	Intervalo (nm)	Sección transversal de absorción diferencial (σ'_i) ($10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molec.}$)	Límite de detección para la Densidad de Columna $10^{15} \text{ molec./cm}$	Límite de detección ^a camino óptico (5 km) ppt
SO_2	200-230	65	0,077	240 ^b
	290-310	5,7	0,88	70
CS_2	320-340	0,4	13	1000
NO	200-230	24	0,21	167 ^b
NO_2	200-230	0,26		10 ^{5b}
	330-500	2,5	2,0	160
NO_3	600-670	200	0,025	2
NH_3	200-230	180	0,028	22 ^b
HNO_2	330-380	5,1	0,98	78
O_3	300-330	0,1	50	4000
H_2O	sobre 430	3×10^{-3}	$1,67 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$
CH_2O	300-360	0,48	10	830
CIO	260-300	35	0,14	11
$OCIO$	300-440	107	0,047	3,5
BrO	300-360	104	0,048	4
$OBrO$	400-600	113	0,044	3,5
I_2	500-630	18	0,28	22
IO	400-470	170	0,029	2
OIO	480-600	110	0,045	3,6
Benceno	240-270	21,9	0,23	180 ^b
Tolueno	250-280	12,8	0,39	310 ^b
Xileno (o/m/p)	250-280	2,1/6,6/20,3	2,4/0,76/0,25	2000/650/210 ^b
Fenol	260-290	198	0,0025	20 ^b
Cresol (o/m/p)	250-280	20,1/31,8/87,2	0,25/0,16/0,06	200/135/50 ^b
Benzaldehído	280-290	44	0,11	90 ^b
Glioxal	400-480	10	0,5	40 ^b

^a Límite de detección medido en ppt (1 ppt = 1 parte en 10^{12}).

^b 200-m de longitud de camino óptico.

Cuadro 3.1: Selección de especies de relevancia atmosférica medibles por DOAS y sus respectivos límites de detección, para una longitud de camino óptico de 5 km. Información recopilada desde *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*, Platt, Stutz, páginas 150-151, (2008) [6].

De acuerdo a la clase de fuente luminosa empleada, se puede distinguir dos modos diferentes: Existe un modo de **DOAS activo** y otro de **DOAS pasivo**. En palabras simples, un DOAS activo emplea una fuente de luz artificial, como una lámpara halógena o algún gas incandescente, mientras que un DOAS pasivo utiliza una fuente de luz natural, proveniente del Sol, la Luna o las estrellas.

3.4.1. DOAS Activo con fuente de Luz artificial

En aplicaciones de DOAS activo se emplea luz artificial acoplada a montajes ópticos para enviar y recibir la luz propagada a través del aire. La detección se realiza mediante un espectrómetro ubicado al final del trayecto de luz. Debido a las bajas concentraciones de trazas de gases en la atmósfera se requiere un camino óptico extenso, desde 100 metros hasta 10 kilómetros en algunos casos, en

dirección paralela al suelo y también oblicua. Esta aplicación es muy empleada en estudios sobre la dinámica y composición química de los gases y de la presencia de especies aromáticas en la tropósfera. La elegancia del método de DOAS activo, radica en la aplicabilidad directa de la ley de Beer-Lambert a través del cálculo de concentración de un gas traza, basado en el conocimiento previo de la sección transversal de absorción y la longitud de camino óptico recorrido, sin la necesidad de tener que calibrar el instrumento en el campo. Las aplicaciones de DOAS activo son típicamente empleadas para estudiar la composición química en la tropósfera de especies trazas, así como también en experimentos de medición de constituyentes del smog y cámaras de aerosoles.

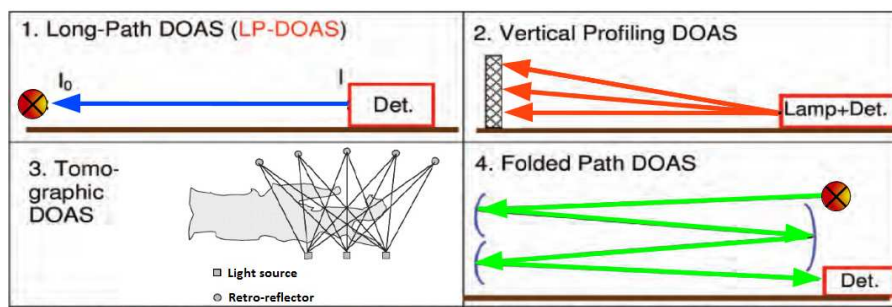


Figura 3.10: Variaciones de observación con fuente de luz artificial empleando DOAS activo. Figura adaptada desde Differential Optical Absorption Spectroscopy; Principles and Applications, Platt and Stutz, page 142.

Los arreglos de camino óptico mayormente aplicados con fuente de luz artificial en el modo de DOAS activo se muestran en Fig. 3.10, los cuales se dan a conocer a continuación:

1. Sistema tradicional de “*Long-Path (LP-DOAS)*” de una o dos pasadas;
2. Sistema de medición de gradientes verticales de gases traza;
3. Sistema de medición tomográfica para la determinación de distribuciones de trazas de gases en 2D y 3D dimensiones por medio de un DOAS activo de multiples haces;
4. Sistema activo de laboratorio, empleando una celda de multiples reflexiones.

La aplicación más temprana usando DOAS activo fue la medición de los radicales OH [66] usando un laser como fuente de luz a lo largo de una sola pasada (ver Fig. 3.10, cuadro 1). Este montaje llamado **long-path DOAS** es hoy en día es comúnmente empleado con una amplia variedad de fuentes de iluminación, tales como las lámparas de arco de xenón, importante fuente de emisión de radiación ultra violeta (desde 250 nm), útiles para medir gases trazas como O_3 , ClO , NO_2 , SO_2 , especies aromáticas, etc. La expansión de este método involucra la duplicación del camino óptico ubicando un retro-reflector en un extremo del trayecto de luz, simplificando el despliegue del instrumento sobre el terreno. Cuando se emplean grandes extensiones de longitudes de camino óptico, se consigue mejorar la precisión y límite de sensibilidad, *Long-Path DOAS (LP-DOAS)* [73]. Adicionalmente, se ha llevado a cabo aplicaciones donde montaje emplea múltiples retro-reflectores. El cuadro 2 en Fig. 3.10, muestra un montaje para medir perfiles o gradientes verticales de concentración de gases trazas [75], cuyo principio se expande al uso de múltiples haces cruzados para realizar mediciones de reconstrucción tomográficas con DOAS [74] en (2D-3D) de alguna especie de interés alrededor de una zona saturada

o latente ⁶ (ver cuadro 3, Fig. 3.10). Otras aplicaciones como *folden-path DOAS* son implementables cuando se requiere una alta sensibilidad en un volumen de aire pequeño (Fig. 3.10, cuadro 4). Es posible conseguir una longitud de camino óptico grande por medio de múltiples pasadas al interior de una celda óptica de reflexiones múltiples. Estos montajes son comunes en aplicaciones de laboratorio, donde es un requerimiento imprescindible aislar los efectos de interferencia por aerosoles.

Los sistemas de medición con DOAS activo ha contribuido al descubrimiento y cuantificación de un número importante de especies trazas atmosféricas, tales como los radicales⁷ OH y NO_3 Perner (1976) [66], Platt (1979) [67]. La elegancia de un montaje con DOAS activo, radica en la aplicación directa la ley de Beer-Lambert (3.8) para el cálculo de la concentración de un gas traza, basado tan solo en el conocimiento de la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'_i(\lambda)$ de la i -especie, junto con la longitud de camino óptico L . El método activo no requiere una calibración del instrumento en el campo. Otorgando un excelente nivel de sensibilidad y precisión mientras más largo sea la longitud de camino óptico.

3.4.2. DOAS pasivo con fuente de luz natural directa o esparcida

En las aplicaciones de DOAS pasivo se usan fuentes de luz natural, siendo las más importantes el Sol, la Luna y las estrellas, las que se separan en dos alternativas adicionales haciendo el uso de la luz solar directa y la luz solar dispersada en la atmósfera por moléculas del aire y aerosoles.

Las aplicaciones de DOAS pasivo directo, al igual que DOAS activo usan la ley de Beer-Lambert pero con DOAS pasivo no es posible hacer una conversión directa desde absorción a concentración porque la luz cruza un extensión vertical entera de la atmósfera antes de alcanzar al detector. En lugar de ello, se mide la densidad de la columna en el cual está contenida la concentración total integrada a lo largo del camino óptico con respecto a una dirección de observación.

Los arreglos de camino óptico mayormente aplicados con fuente de luz artificial en el modo de DOAS activo se muestran en Fig. 3.11, de los cuales se dan a conocer a continuación:

1. Luz Solar directa DOAS (*direct light DOAS*);
2. A bordo de globo mereorológico;
3. A bordo de satélite - Ocultación;

⁶El Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA) Territorial del Ministerio del Medio Ambiente de Chile, define como *Zona Saturada* a aquella localidad en que una o más normas de calidad ambiental se encuentran sobrepasadas y una *Zona Latente* a aquella en que la medición de la concentración de contaminantes en el aire, agua o suelo, se sitúa entre el 80% y el 100% de la respectiva norma de calidad ambiental.

⁷Los **radicales** atmosféricos; hidróxil OH y nitrato NO_3 son especies químicas extremadamente inestable y, por tanto, con gran poder reactivo, por acción de la radiación electromagnética, por poseer un electrón desapareado, el cual favorece la creación de un enlace con otro átomo o átomos de una molécula. El proceso básico para la formación de los radicales OH y NO_3 es a través de la *fotólisis* del ozono:



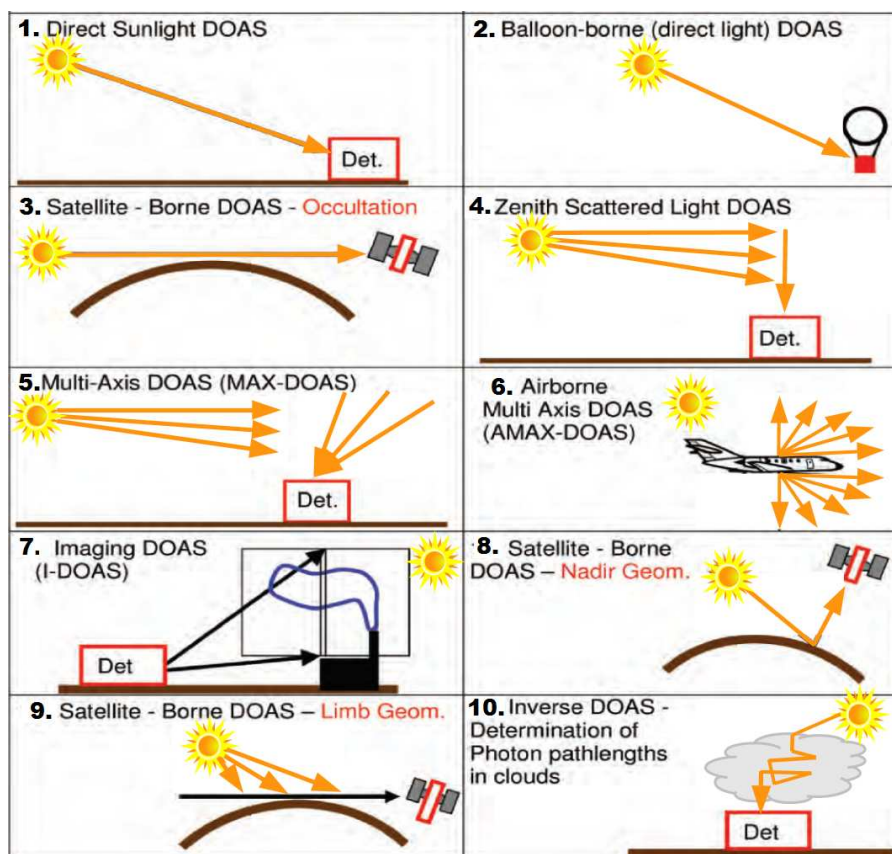


Figura 3.11: Variaciones de observación con DOAS empleando el modo **pasivo** con fuente de luz natural directa, reflejada o esparcida. Figura adaptada desde *Differential Optical Absorption Spectroscopy; Principles and Applications*, Platt and Stutz, page 142-143.

4. luz espacida hacia el zenit, *Zenith Scattered Light* (ZSL-DOAS);
5. *Multi-Axis DOAS*, (MAX-DOAS);
6. *Multi-Axis DOAS* a bordo de un avión, Airborne Multi Axis (AMAX-DOAS);
7. *Imaging DOAS* (I-DOAS);
8. DOAS a bordo de satélite - con geometría Nadir.;
9. DOAS a bordo de satélite - con geometría Limbo.;
10. DOAS Inverso - Determinacion de la longitud de camino óptico de un fotón en una nube [83, 84].;

Para poder reducir las mediciones con DOAS pasivo, se debe incluir un modelo geométrico Tierra-Atmósfera adecuado y cálculos de transferencia radiativa para convertirlas en perfiles de concentración vertical o en una densidad de columna vertical integrada (*VCD*, *Vertical Column Density*), como el caso de mediciones de ozono zenital. En Fig. 3.11, se muestra varios ejemplos de DOAS pasivo con luz solar directa, aplicado con plataformas de observación tanto desde el suelo, el aire o desde un satélite, correspondiente a los Cuadros 1, 2 y 3 en Fig. 3.11.

Por otro lado, las mediciones hechas con DOAS pasivo que emplean luz solar esparcida, abren un nuevo horizonte de posibilidades al empleo de esta técnica gracias a la gran variedad de aplicaciones por sus múltiples geometrías de medición. Una de las primeras aplicaciones fue medir la luz esparcida proveniente desde el zenit (Fig. 3.11, Cuadro 4), técnica conocida como Zenith Scattered Light DOAS (ZSL-DOAS), la cual ha contribuido considerablemente al entendimiento de la química atmosférica y del transporte radiativo en nubes [76](Fig. 3.11, Cuadro 10). Un desarrollo más reciente de DOAS con esparcimiento pasivo es el uso de múltiples geometrías de visualización (Fig. 3.11, Cuadro 5). Esta variante conocida como multi-axis DOAS (MAX-DOAS) aplica el principio que cuando se observa con una elevación baja, la longitud de camino óptico en la tropósfera baja es considerablemente grande (limitado por el factor de masa de aire, AMF⁸), extendiendo la sensibilidad de una medida a nivel de la tropósfera, siendo posible generar perfiles verticales derivados a partir de varias medidas de ángulos de elevación [79, 80]. También se puede emplear MAX-DOAS montado sobre un avión, permitiendo realizar mediciones por debajo y por sobre la altitud de vuelo (Fig. 3.11, Cuadro 6). El sondeo vertical también se puede combinar conjuntamente con otro sondeo en la dirección horizontal, obteniendo una herramienta de reconstrucción topográfica, llamada Topographic Target Light scattering DOAS (ToTal-DOAS) [77, 78]. Otra expansión de MAX-DOAS en constante desarrollo, es la técnica de Imaging DOAS (IDOAS) (Fig. 3.11, Cuadro 7), donde un número grande de elevaciones son medidos simultáneamente para observar, mediante la reconstrucción de una imagen, plumas de contaminación ya sea por origen antrópico, en el caso de industrias, o de origen natural, en el caso de monitoreo de volcanes activos [81, 82].

Muy desarrollado hoy en día es el empleo de instrumentación en base a la técnica DOAS montado a bordo de satélites. El cual puede hacer uso de la luz solar directa, observando el instante previo en que la luz solar es ocultada por la Tierra, atravesando tangencialmente toda la atmósfera terrestre (Fig. 3.11, Cuadro 3) o la luz solar esparcida en el suelo terrestre, observando en dirección del Nadir (hacia abajo, opuesto al Zenith) (Fig. 3.11, Cuadro 8), u observando la luz solar esparcida en la atmósfera, mirando la región cercana al limbo terrestre (Fig. 3.11, Cuadro 9). Dos de los instrumentos para tales propósitos son el GOME y el SCIAMACHY⁹, el primero emplea la geometría Nadir del Cuadro 8 para proveer concentraciones globales de los gases trazas O_3 , NO_2 y $HCHO$, y el segundo satélite realiza mediciones en el limbo, para la determinación de perfiles verticales de gases trazas con alta resolución espectral.

La principal ventaja de la aplicación de DOAS pasivo es el simple montaje experimental que se debe realizar, dado que para hacer una medición sobre la luz solar esparcida, se requiere solo un pequeño telescopio. Consecuentemente al emplear la luz natural, las fuentes de luz artificial no son necesarias. Sin embargo existen otras dificultades que deben ser resueltas y que el método DOAS activo, no posee. Algunas de estas dificultades están referidas a la remoción de las líneas de absorción de Fraunhofer, el ensanchamiento por colisión por el efecto Ring, la conversión de la densidad de la columna observada a densidad de columna vertical, concentración y perfiles verticales, conceptos que se explicarán posteriormente en la sección 3.2.2.

⁸El factor de masa de aire AMF (Air Mass Factor), se definirá extensamente en la sub-sección 3.6.1. aplicado a mediciones con DOAS pasivo, empleando la luz solar esparcida.

⁹SCIAMACHY (*SC*anning *I*maging *A*bsorption *s*pectro*M*eter for *A*tmospheric *CH*artograph*Y*) es un instrumento escaneador pasivo abordo del satélite ENVISAT, que actualmente dejó de funcionar quedando fuera de servicio desde el 8 de Mayo del 2012, después de 10 años desde su lanzamiento en Abril del 2002.

3.5. Evaluación de los espectros medidos con DOAS activo

Las mediciones realizadas con DOAS se pueden dividir en varias etapas. La primera de ellas es la medición del espectro de absorción atmosférica por efecto de la presencia del gas traza, el cual debe estar acompañado de varias mediciones auxiliares. En segundo lugar, la sección transversal de absorción de la especie se debe adaptar a la función instrumental del espectrómetro o, alternativamente, se debe emplear una celda de absorción óptica para medir la sección transversal de absorción del gas traza bajo estudio, utilizando el mismo instrumento. El siguiente paso es el procedimiento de filtraje en donde se lleva a cabo la separación de la absorción del espectro de medición y, por último, se debe estimar el error de la medición correspondiente.

3.5.1. Realización experimental

Como se ha dicho previamente, un instrumento DOAS activo hace uso de una fuente de luz artificial que mediante un dispositivo de transferencia óptica envía la luz a través de la atmósfera que luego un sistema de detección tipo espectrómetro al final del trayecto óptico, grava las estructuras espectrales de absorción de la luz.

Consideraciones sobre el uso del espectrómetro

Existen varios tipos de espectrómetros o espectrógrafos y todos ellos son útiles al momento de obtener un espectro de absorción. El tipo de configuraciones óptica empleada no es un factor importante, como sí lo son algunas propiedades de su construcción. Lo más importante de estas propiedades son la *estabilidad de la función instrumental* y la calibración de su *posición espectral*. Sus fluctuaciones tienden a ser atribuidos a la variación de temperatura del espectrómetro, la cual debe mantenerse constante con variaciones del orden de $\pm 0,5^{\circ}C$ por medio de calor regulado y aislación térmica. Otro inconveniente que se presenta especialmente en la región UV del espectro, es la entrada de luz parásita hacia el detector, efecto conocido como *stray light*¹⁰, donde otras longitudes de onda no deseadas provenientes de órdenes de difracción mayores en las redes de difracción son superpuestas sobre la superficie del detector. Para este tipo de situación se debe tener cuidado en el diseño del espectrógrafo y usar filtros de pasa-banda para reducir el efecto.

La resolución espectral se debe escoger lo suficientemente alta para poder resolver las estructuras diferenciales de la sección transversal de absorción en los diferentes gases trazas, pero también debe ser suficientemente bajo para poder detectar sobre un intervalo espectral suficientemente ancho, visto anteriormente en el Cuadro 3.1. para cada molécula. Cuando hay muy pocos píxeles en el plano focal del sensor en comparación con la resolución espectral del espectrómetro se produce un problema conocido como el *efecto de aliasing*¹¹, el cual requiere una cierta cantidad de sobre muestreo para distinguir una señal, ver Fig. 3.12. Para un detector es necesario un arreglo de al menos 4 píxeles como ancho mínimo de la función instrumental FWHM (*Full Width at Half Maximum*) promedio del espectrómetro. Por

¹⁰La luz parásita o *stray light* es toda luz esparcida por elementos ópticos, reflexiones, órdenes de difracción, o porciones del espectro sin usar, los cuales alcanzan la superficie del detector. Su aparición tiende a ser mayor en espectrómetro donde el intervalo en longitud de onda es relativamente ancho.

¹¹ El efecto de aliasing es un problema de indistinguibilidad, que se produce cuando se muestra digitalmente la transformación desde una señal que es originalmente continua a una señal digital discreta. Se producirá en los casos donde la resolución espectral es demasiado alta para un número dado de píxeles como los detectores en el plano focal del espectrómetro. Se puede corregir este problema aplicando un algoritmo de interpolación.

ejemplo: si la combinación entre rendija y red de difracción de un espectrómetro genera una resolución espectral cuyo valor de función de convolución instrumental es $\langle FWHM \rangle = 0,56 \text{ nm}$, el espectrómetro deberá poseer una resolución espectral de al menos $0,14 \text{ nm}$ por pixel, para que el efecto de aliasing presente un error aceptable.

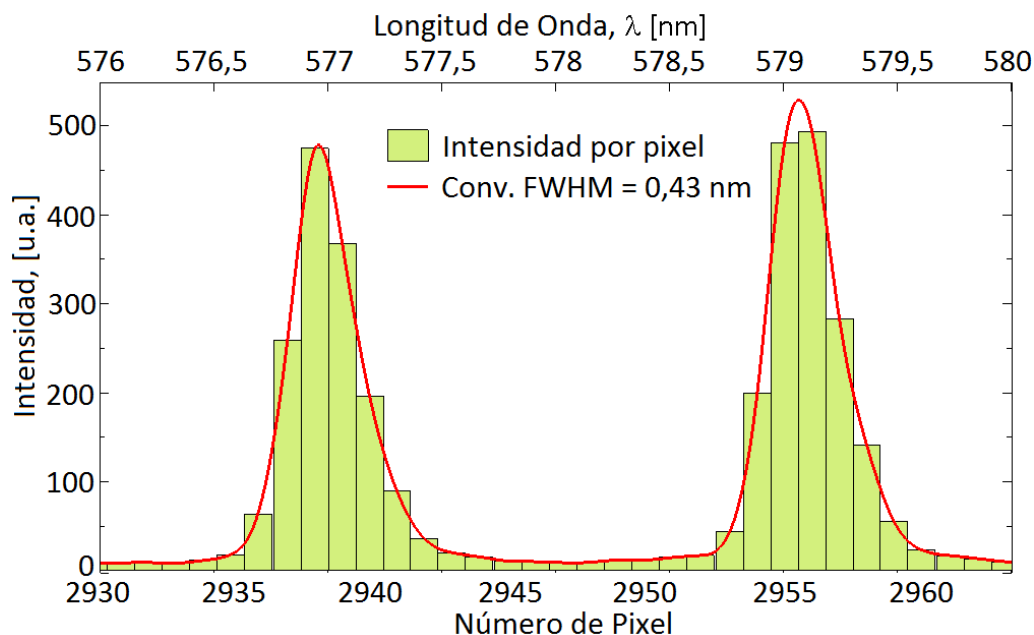


Figura 3.12: El problema de aliasing ocurre, si hay muy pocos píxeles en el plano focal del arreglo CCD en comparación con la resolución espectral del espectrómetro. En este ejemplo real, usando el espectrómetro Ocean Optics HR-4000, se observan dos líneas de emisión atómica desde una lámpara de calibración de Hg-Ar (Ocean Optics HG-1), centradas en 576,960 y 579,066 nm de izquierda a derecha. La digitalización de la señal está dada por intensidad registrada por cada píxel (histograma), mientras que la señal original se genera por el patrón de difracción de la rendija del espectrógrafo, el cual es de tipo continua y está representada por la función de convolución instrumental $FWHM=0,43 \text{ nm}$ (curva roja). En este caso la resolución por píxel es de $0,14 \text{ nm}$, conduciendo a un valor insuficiente de 3 píxeles como ancho mínimo al requerido.

La determinación de concentraciones de gases trazas mediante DOAS activo requiere de varias mediciones auxiliares para asegurar el rendimiento óptimo del instrumento.

- La intensidad de la luz del *background* atmosférico causado por el scattering de la luz solar de aerosoles dentro del telescopio tiene que ser medido. Esto se logra apagando o bloqueando la lámpara durante un ciclo de medición. Esta intensidad luminosa proveniente del background tiene que ser sustraída desde el espectro de absorción, ver Fig. 3.13.
- Las formas en las líneas de emisión en las lámparas de xenón, usados comúnmente en instrumentos DOAS, cambian con el tiempo por lo que la alineación del instrumento debiera ser monitoreada regularmente.
- La función instrumental de convolución H^{12} y la calibración de la posición con respecto a λ de los espectros son los parámetros más importantes para analizar los espectros medidos con DOAS.

¹²Cuando se trata de hacer un procesamiento digital de un espectro medido $I(\lambda)$ disponemos de valores discretos en

Las líneas de emisión atómica son dos órdenes de magnitud más estrechas que las resoluciones típicas de los espectrómetros usados en DOAS. Las mediciones de estas líneas de emisión atómica permite una precisión suficiente para describir la función H y la calibración de la posición de los espectros. Para mayor información, consulte la sección *Calibración del Espectrómetro* en el Apéndice C.

- Una manera de superar la necesidad de determinación periódica de H y junto con la posición espectral consiste en calibrar el instrumento realizando una medida con el mismo espectrógrafo, empleando una celda de absorción la cual contiene una concentración conocida del gas traza.

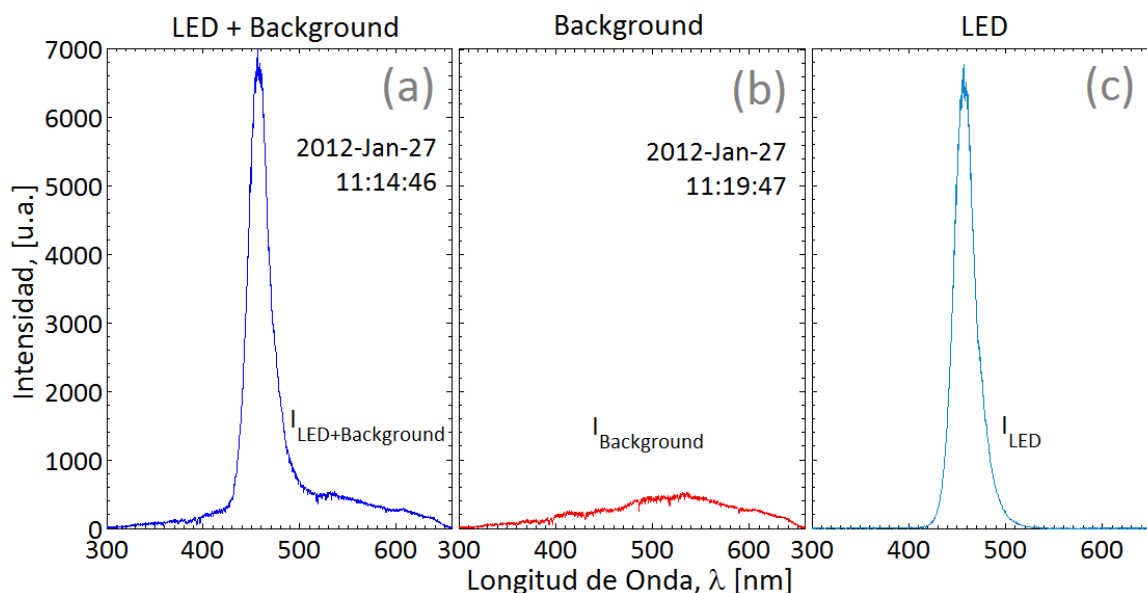


Figura 3.13: Medición y sustracción de la intensidad del background por scattering de luz solar para la obtención del espectro de absorción (c). La intensidad del background en (b), se obtuvo apagando el LED durante un ciclo de medición (a). El espectro de absorción en (c) es el que se utiliza como espectro de absorción atmosférico en el algoritmo de procesamiento de DOAS activo, y está dado por la intensidad de la lámpara tipo LED I_{LED} , el cual incluye las características de absorción del gas traza que se quiere medir. Su intensidad se calcula sustrayendo la luminosidad del background medido en (b) al espectro de absorción hecha en (a), dado por $I_{(LED+Background)} - I_{Background}$.

La función Instrumental de convolución H , calculada para todo el rango espectral de detección en el espectrómetro (197-657) nm , visto en el Apéndice C, Cuadro C.1, Muestra un valor promedio de $\langle FWHM \rangle = (0,43 \pm 0,02) nm$. La posición de calibración en longitud de onda λ medidos con respecto al centro de emisión de las líneas atómicas para una lámpara de calibración de mercurio-argón, resultó en un corrimiento menor a $0,13 nm$ entre (300-450) nm , cuyo valor se calcula de la diferencia $\Delta\lambda(Spec_{absorción} - Hg_{emisión})$. Para el rango de análisis de la molécula NO_2 , comprendido entre (400-450) nm , la diferencia $\Delta\lambda$ alcanza un valor en torno a $0,1 nm$. Esta diferencia permite definir la calibración de la posición con respecto a λ de los espectros de absorción medidos.

longitud de onda. Luego, para realizar la convolución entre la señal digital $I(\lambda)$ y una segunda función $H(\lambda_n - \lambda)$, se evaluará el área de la función $I(\lambda) * H(\lambda_n - \lambda)$. Generalmente en óptica, la función H que convoluciona a la señal digital se trata de una función gaussiana, donde el parámetro $FWHM$ se relaciona con la desviación estándar σ por medio de $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \approx 2,35482 \cdot \sigma$.

3.5.2. Análisis de los espectros medidos con DOAS

Después de haber hecho las mediciones descritas anteriormente, la concentración actual de una medición tiene que ser determinado analizando el espectro de absorción atmosférico. Para que los resultados obtenidos con DOAS sean reproducibles, es necesario realizar los siguientes pasos para cada instrumento.

- Cálculo de la sección transversal de absorción para instrumento específico.
- Procedimiento de filtrado Pasa-Alto.
- Aplicación de algoritmo de separación.

A continuación se detalla cada una de estas etapas que posteriormente en la sección 3.5.6. mostrarán su aplicabilidad con un ejemplo dado, calculando para ello la concentración de NO_2 , empleando mediciones con DOAS activo, usando como fuente de iluminación un LED blanco de 60mW de consumo eléctrico.

3.5.3. Determinación de la sección transversal de absorción del instrumento.

Cuando se mide con un instrumento de una resolución espectral limitada cambia la forma y el tamaño de las bandas de absorción y también la correspondiente sección transversal de absorción. Luego, la ley de absorción de Beer-Lambert se puede utilizar para la determinación de la concentración, siempre y cuando, la resolución espectral tanto para la medición atmosférica como para la sección transversal de absorción sean idénticas para que los cambios en la forma y el tamaño de las estructuras espectrales afecten a ambos sin diferencias.

Existen dos aproximaciones básicas para determinar la sección transversal de absorción específica de un instrumento. El primero de ellos consiste en una calibración del instrumento por medio de la medición de la absorción del gas al interior de una celda óptica de referencia dada una concentración conocida del gas al interior de ella ¹³.

La segunda aproximación es mediante el uso de una sección transversal de absorción con una alta resolución espectral (en general unas 20 – 100 veces mejor que la resolución del instrumento con el que se medirán los espectros atmosféricos), el cual ya ha sido medido y publicado por otros autores, Merienne (1994,1995) [68, 69], los cuales se usarán como referencia. Usando la medición de la función instrumental de convolución H con la respectiva calibración de la posición de los espectros atmosféricos en λ , la sección transversal de absorción de la especie se puede adaptar de manera precisa a la del instrumento individual. El algoritmo de adaptación está basado en la convolución de un espectro simulado de alta resolución para un H dado, ver Fig. 3.14, y la conexión de este espectro de acuerdo

¹³Esta medición trae consigo varios desafíos experimentales, haciendo su realización difícil de llevar a cabo. Por ejemplo la concentración de NO_2 al interior de una celda es dependiente de la temperatura, debido al equilibrio con su dímero N_2O_4 (molécula compuesta por dos unidades similares) y la fotólisis (disociación o ruptura de enlaces químicos de una molécula por efecto de la energía radiante) excitado por el haz de luz. También es de especial cuidado evitar la condensación del agua en las paredes de la celda, la cual formará ácido nitroso $HONO$, por medio de la reacción química $H_2O + NO_2 \rightarrow HONO + OH$, donde $HONO$ absorbe el mismo rango de longitud de onda del NO_2 (330-380 nm), por lo que su presencia modifica el análisis del espectro atmosférico. Se puede conseguir una celda libre de agua mezclando una pequeña cantidad de NO_2 con una gran cantidad de O_2 de alta pureza a presión atmosférica.

con la posición espectral para cada pixel individual. Además de su fácil realización experimental (sólo se requiere la medición de la línea atómica de emisión), la precisión obtenida mediante esta vía, es ciertamente mayor que la descrita a la primera aproximación, dado que es improbable que una calibración hecha en el campo, llegue a alcanzar una precisión mayor al de estudios efectuados bajo condiciones controladas en un laboratorio. Por lo tanto, esta última aproximación es considerada un método absoluto para determinar concentraciones de gases trazas para todas las investigaciones que involucran instrumentación DOAS.

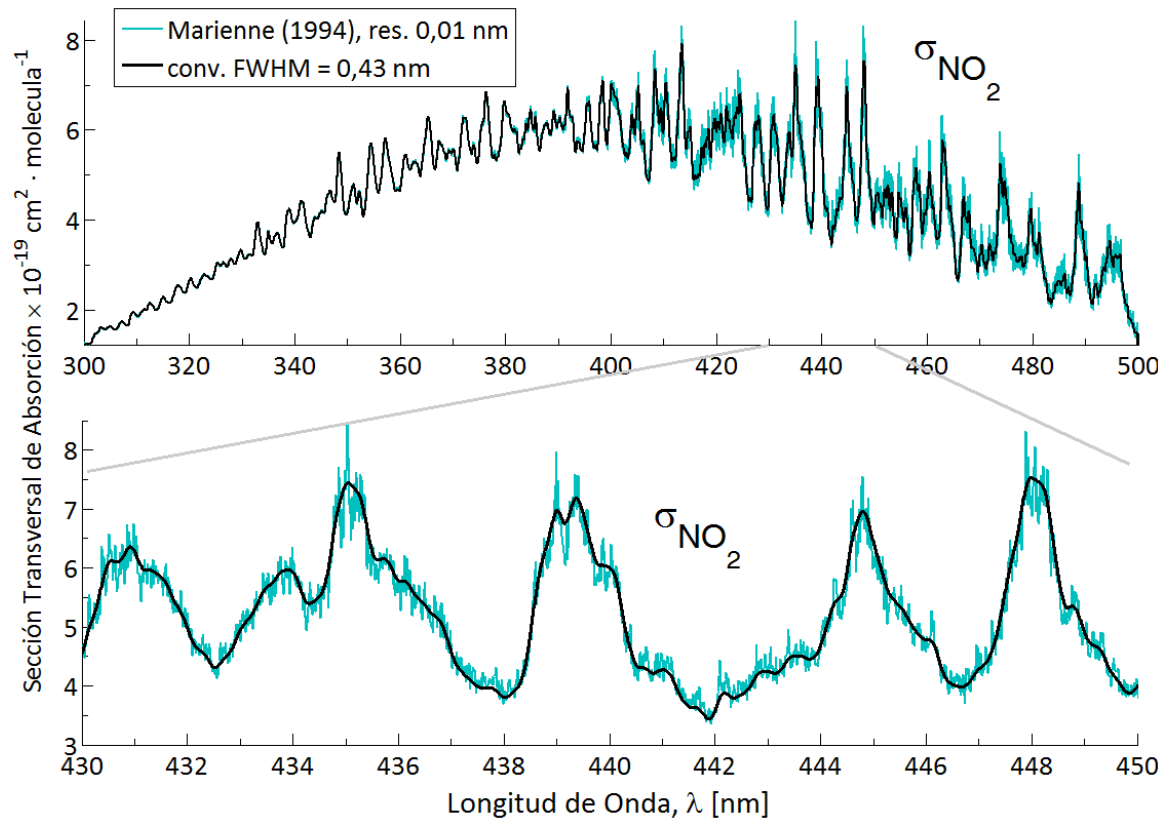


Figura 3.14: Transformación de la sección transversal de absorción del NO_2 de alta resolución 0,01 nm, Merienne (1994,1995) [68, 69], a la resolución instrumental del espectrómetro 0,14 nm por pixel, Ocean Optics HR-400. El valor H que se utilizó para la función instrumental de convolución gaussiana fue de 0,43 nm, medido previamente en el Apéndice C.

El valor numérico de la sección transversal de absorción del gas traza correspondiente para cada pixel del arreglo CCD está adaptado precisamente con la resolución instrumental del espectrómetro a partir el resultado del proceso de convolución descrito anteriormente.

3.5.4. Procedimiento de filtrado.

La separación de la absorción en sus partes de dependencia *diferencial* estrecha y dependencia *broadband* ancha, es la parte esencial de la técnica DOAS. No existe un único método que optimiza esta separación. En general todos los procedimientos de filtrados *high-pass* (pasa-alto) se pueden usar, en la medida en que ellos no modifiquen las estructuras de absorción diferencial. Independiente de que método de filtrado se utilice, es de gran importancia que la sección transversal de absorción o el

espectro de absorción de referencia simulado empleado en el análisis, sea tratado de la misma forma y que la sección transversal de absorción diferencial se ajuste al espectro de absorción filtrado. El procedimiento de filtrado debe estar bien documentado, dado que de él puede influir fuertemente el tamaño de la absorción y la sección transversal de absorción diferencial.

El procedimiento de filtrado que se empleó para el análisis de las mediciones fue a través del ajuste de un polinomio de orden ($n \sim 5$ ó 6) alto para lograr la separación de las estructuras de dependencia ancha o lenta con λ con respecto de la dependencia rápida de las estructuras de absorción diferencial.

3.5.5. Algoritmo de separación.

El análisis del espectro de absorción es uno de los principales problemas de la aplicación de la técnica DOAS. Dado que diferentes gases absorbentes y otras estructuras espectrales comparten los mismos rangos espectrales entre (300-400) nm, como se muestra en Fig. 3.9, en donde para poder medir las especies NO_2 y $HONO$, tienen que ser separadas ¹⁴.

El procedimiento de evaluación está basado típicamente en un modelo que describe el comportamiento físico del algoritmo del espectro medido con DOAS, $\ln(I_o^L(\lambda)/I(\lambda))$. El modelo más frecuente incluye una función que consiste de una combinación lineal $\sum_i a_i \cdot \sigma_i$ entre los espectros de referencia y un polinomio de alto orden para describir las estructuras de banda ancha. Aquí, a_j representa el factor de escalamiento como resultado del ajuste necesario para calcular la concentración C_j de los respectivos gases: $C_j = a_j/(\sigma_j \cdot L)$. Un ajuste lineal por medio de mínimos cuadrados es usado para optimizar el factor de escalamiento a_j del espectro de referencia y parámetros polinomiales, con el objetivo de minimizar las diferencias entre el espectro medido y el espectro modelado. En caso de que el procedimiento de filtrado del espectro sea realizado antes del proceso de separación, el grado del polinomio puede ser elegido igual a 1. Si adicionalmente fuese necesario, se pueden escoger polinomios de mayor orden.

Uno de los problemas que ocurren frecuentemente en DOAS es el corrimiento de la posición en λ del espectro atmosférico medido. Si este corrimiento es grande (del orden de unos 10 pixeles sobre el arreglo lineal del CCD), producirá errores sistemáticos en el algoritmo de reducción debido al alineamiento imperfecto del espectrómetro. Procedimientos de análisis más avanzados (compresión y elongación) permiten una auto-alineación desde el espectro de referencia al espectro medido.

Dos maneras de evaluar el corrimiento en los espectros atmosféricos, se puede llevar a cabo. En primer lugar: una comparación con respecto a λ de las líneas de emisión atómica en una lámpara de Hg-Ar de calibración, para un instrumento dado, y calcular la diferencia que existe entre la longitud de onda de la línea central de emisión de la transición atómica de referencia con respecto al valor medido por el propio espectrómetro para todas las líneas de emisión observables dentro del rango espectral del instrumento (Consulte el Apéndice C, para revisar los resultados de esta medición). En segundo lugar: se puede usar como referencia las líneas de absorción de Fraunhofer del espectro solar directo [60, 61].

¹⁴Cuando se emplea DOAS activo con una fuente de xenón, para medir NO_2 se prefiere usar la región alrededor de 370 nm, porque entorno a los 440 nm, donde es la absorción diferencial del NO_2 es más fuerte, la lámpara de xenón tiene fuertes peak de emisión. No es así el caso de LEDs como fuente luminosa, se puede utilizar el rango de mayor prominencia sin ningún problema, entre (432-450) nm.

Simulaciones numéricas han mostrado que las interferencias del proceso de ajuste entre diferentes absorbentes no superan al propio error de la concentración calculada, solo si el espectro de referencia esta precisamente alineado y si no existen estructuras indefinidas en el espectro [55]. Pueden ocurrir problemas si la calidad del espectro de referencia es pobre o si sus estructuras de absorción es debida a más de un gas absorbente (como en el caso de de $HONO$ y NO_2 alrededor de 370 nm).

3.5.6. Ejemplo: Medición de NO_2 usando LP-DOAS activo

A continuación se muestra en seis pasos el procedimiento de evaluación para un espectro medido *in situ* en condiciones reales. Se calculará la concentración de NO_2 en torno al centro de Concepción. La medición escogida para mostrar el método fue hecha el 1^{er} de Mayo del 2010, durante a las 00:20:04 AM. La configuración del instrumento usado fue en DOAS activo bi-estático, con una distancia de trayecto óptico de $L=969m$, distancia comprendida entre el 6^{to} piso de la Facultad de Ciencias y Matemática ($36^{\circ}49'41,76'' S$ $73^{\circ}02'07,45'' O$) y el piso 12^{vo}, edificio Tucapel, a un costado de los Tribunales ($36^{\circ}49'29,62'' S$ $73^{\circ}02'43,94'' O$). La fuente radiativa usada fue un LED blanco Energizer de alta eficiencia (EVLL21S Flashlight) con potencia de consumo eléctrico de $P = 0,06 W$ con $3 V$ y $20 mA$.

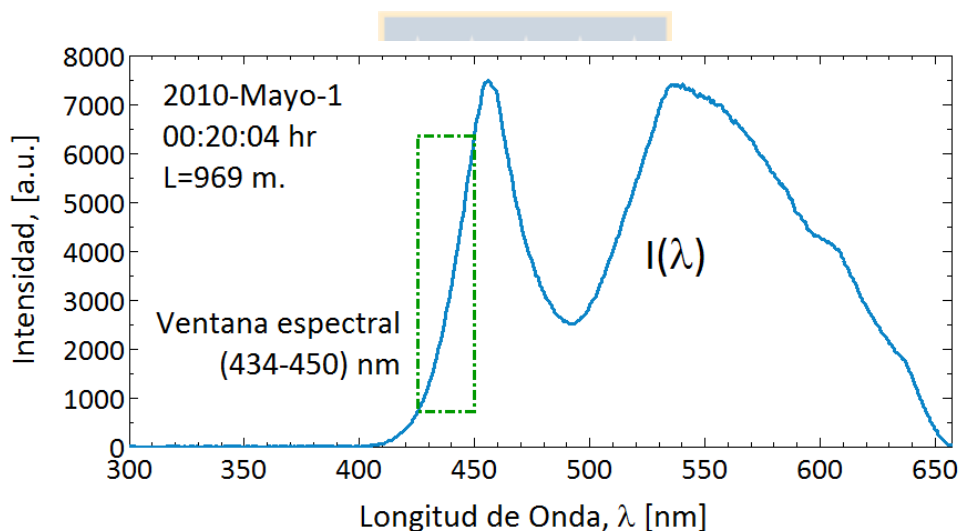


Figura 3.15: Espectro de absorción $I_{medido}(\lambda)$ para un LED de color blanco, medido al final del trayecto óptico, a través de un distanciamiento de $L = 969 m$. en atmósfera abierta, empleando la configuración LP-DOAS bi-estático. La intensidad por scattering del background es nula por estar en la oscuridad de la noche.

1.- En primer lugar se debe medir el espectro de absorción recibido $I(\lambda)$, medido por el espectrómetro al final del trayecto óptico, ver Fig. 3.15, descrito por la ley de Beer-Lambert, Ec. (3.8).

$$I(\lambda) = I_o^{(L)} \cdot e^{-L \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)}. \quad (3.24)$$

El espectro recibido corresponde al espectro de emisión de una fuente radiativa tipo LED de color blanco. Este espectro está acompañado de pequeñas estructuras de absorción (imperceptibles hasta ahora). Luego, se elije un rango espectral acotado entre $(434 - 450) nm$, esto se debe a que alrededor

del mismo rango de longitudes de onda, coincide con las estructuras más fuertes y prominentes de la sección transversal de absorción del gas que queremos detectar, del gas traza NO_2 .

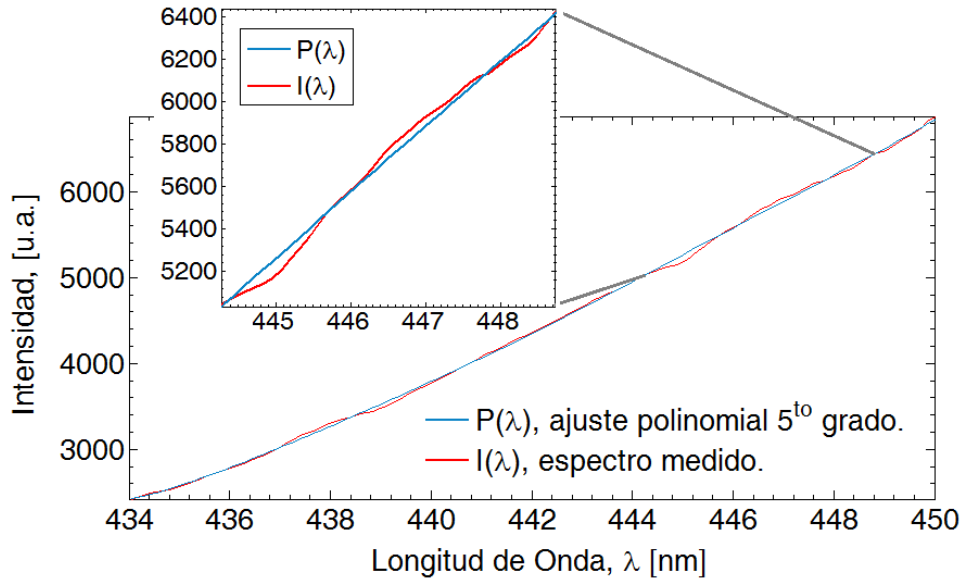


Figura 3.16: Corte en λ sobre el rango espectral de análisis, del espectro de absorción medido $I(\lambda)$ (línea azul), recuadro verde en Fig. 3.15. Adicionalmente de la señal $I(\lambda)$ medido por el espectrómetro, se grafica un ajuste polinomial de 5^{to} orden (línea roja), designada por $P(\lambda)$, cantidad necesaria para llevar a cabo el proceso de filtrado pasa-alto.

2.- Se hace un recorte sobre el rango espectral de análisis, visto previamente en el recuadro verde de Fig. 3.15, destacado entre las longitudes de onda (434–450) nm del espectro de absorción medido para el LED blanco (curva azul). Sobre esta curva se ajusta un polinomio $P(\lambda) = \sum a_n \lambda_n$ de grado quinto (curva roja) por el método de mínimos cuadrados, este polinomio aproxima la intensidad relativa $I_0^{(L)}(\lambda)$ a través de $P(\lambda)$, en el cual están contenidos todos los factores con dependencia lenta con respecto a la longitud de onda, estudiados en la Sección 3.2.

$$I_0^{(L)}(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum (\sigma'_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \approx P(\lambda). \quad (3.25)$$

Observando la Figura 3.16, es perceptible mediante una magnificación entre los 444 y 449 nm una débil modulación del espectro medido con respecto al ajuste polinomial. Estas pequeñas diferencias, sirven como indicio de que hubo absorción de la radiación por la presencia de alguna especie molecular en la atmósfera.

3.- Ya habiendo medido directamente desde el espectrómetro la intensidad del espectro de absorción $I(\lambda)$ (curva roja) más su ajuste polinomial $P(\lambda)$ (curva azul) en Fig. 3.16, se procede a calcular la densidad óptica diferencial $D'(\lambda)$ del espectro medido, tal como:

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{P(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \approx L \cdot \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i). \quad (3.26)$$

La densidad óptica diferencial $D'(\lambda)$ del espectro medido, está representada por la curva de color

azul graficada en Fig. 3.17, válida en el rango espectral de análisis (434 – 450) nm.

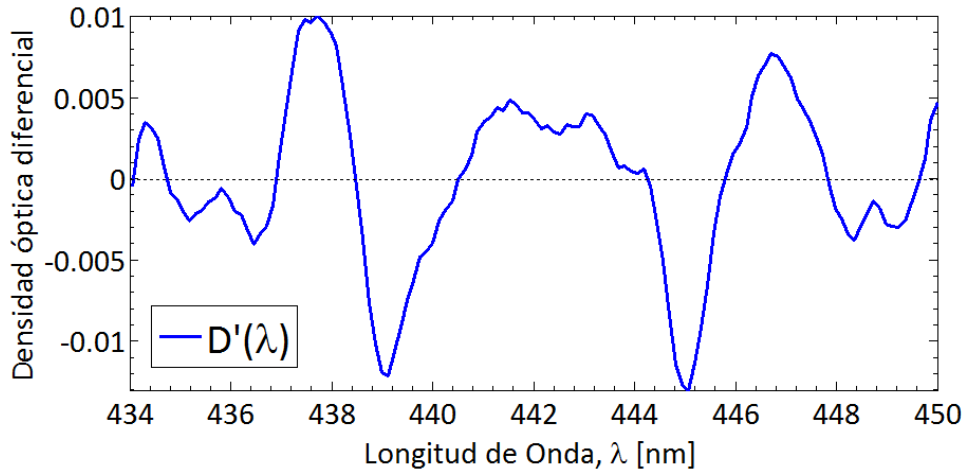


Figura 3.17: Densidad óptica diferencial $D'(\lambda)$.

Es en este punto precisamente, con el cálculo de $D'(\lambda)$, de donde se produce una de las principales ventajas por el uso de la espectroscopía de absorción óptica diferencial para el monitoreo remoto de la calidad del aire. La principal ventaja de la técnica para el caso de DOAS activo es que no se requiere un espectro de referencia de la fuente luminosa sin absorción a través de la atmósfera abierta porque el polinomio $P(\lambda)$ reconstruye la intensidad de luz inicial $I_o(\lambda)$ antes de ser absorbida y el término $\ln(P(\lambda)/I(\lambda))$ hace que el cálculo de la densidad óptica sea independiente de la intensidad del espectro medido, importando solo la absorción diferencial que éste haya acumulado por cada metro de propagación.

4.- A continuación se procederá del mismo modo visto previamente en Fig. 3.6, donde se utilizó la sección transversal de absorción $\sigma_i(\lambda)$ del dióxido de nitrógeno NO_2 , para calcular la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'_i(\lambda)$ por medio de la aplicación de un filtro pasa-alto. Esto se consigue ajustando el término de variación lenta, $\sigma_{i0}(\lambda)$ a través un polinomio de alto orden, $\sum_n a_n \lambda^n$, por medio de un ajuste mínimos cuadrados. La cantidad diferencial $\sigma'_i(\lambda)$ se obtiene mediante la sustracción de:

$$\sigma'_i(\lambda) = \sigma_i(\lambda) - \sigma_{i0}(\lambda). \quad (3.27)$$

En Fig. 3.18 se muestra la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'_i(\lambda)$ para el rango de análisis de (434 – 450) nm. La función de convolución instrumental empleada fue de $FWHM = 0,43$ nm, que resulta de la transformación unívoca para cada pixel del espectrómetro obtenido a partir de la sección transversal diferencial vista en Fig. 3.14

5.- Suponiendo la presencia de una sola especie absorbente, el término $L \cdot \sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)$ en la Ec. (3.26), se simplifica a $L \cdot \sigma'_{NO_2}(\lambda) \cdot C_{NO_2}$, de modo que la densidad óptica diferencial, queda escrita como:

$$D'(\lambda) = L \cdot \sigma'_{NO_2}(\lambda) \cdot C_{NO_2}, \quad (3.28)$$

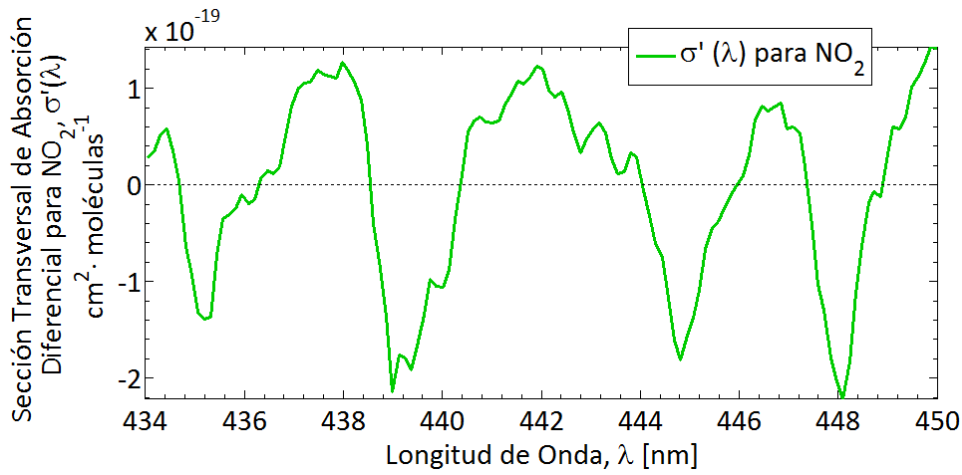


Figura 3.18: Sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$ para NO_2 .

de modo que la concentración C del gas traza, queda expresado en términos de:

$$C_{NO_2} = \frac{1}{L} \cdot \frac{D'(\lambda)}{\sigma'_{NO_2}(\lambda)}, \quad (3.29)$$

ecuación desde el cual se calcula el factor de escalamiento a necesario para ajustar la concentración c de la especie. Este factor se prepresenta a través de la razón entre:

$$a = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)}. \quad (3.30)$$

Se puede estimar el factor de escala, por más de un método. El primero de ellos busca una correlación lineal cuando se grafica $D'(\lambda)$ versus $\sigma'(\lambda)$, ver Fig. 3.19. Si ambas cantidades están correlacionados, sus puntos presentarán una dispersión lineal, en donde la pendiente de la línea recta ajustada, representará el factor de escalamiento a en Ec.(3.30).

En la Figura 3.19 se muestra un gráfico de dispersión entre las variables densidad óptica diferencial del espectro medido $D'(\lambda)$ y la sección transversal de absorción diferencial del gas $\sigma'(\lambda)$. El grado de correlación se cuantifica por el coeficiente de correlación lineal: Para el ejemplo visto se obtuvo un valor de $R^2 = 0,77$ correspondiente a un 77% de correlación lineal entre ambas variables. La pendiente hallada para esta recta fue $4,5121 \times 10^{16}$, cantidad que se interpreta como la razón de $D'(\lambda)/\sigma'(\lambda)$, con unidades de $moléculas/cm^2$. Por lo tanto, al dividir este factor por el trayecto óptico total $L = 96900 \text{ cm}$, se obtiene la concentración presente en la atmósfera, la que es igual a $C = 4,5120 \times 10^{11} \text{ moléculas/cm}^3$, en unidades de $NO_2 = 30,21 \text{ } [\mu\text{g/m}^3\text{N}]$ (*microgramos por metro cúbico normalizado*), o en unidades de $NO_2 = 15,80 \text{ ppb}$ (*partes por billón*).

La aplicabilidad del método es efectivo aplicado en mediciones atmosféricas cuando las concentraciones existentes en un lugar superan unas pocas decenas de *ppb* de concentración. Se vuelve poco efectivo cuando la concentración es muy baja, entorno al límite de detección, para una longitud L dada. En condiciones de baja concentración, el gráfico de dispersión lineal, Fig. 3.19 evoluciona rápidamente en alguna distribución no lineal, disminuyendo con ello el factor de correlación lineal R^2 cercano a cero y devolviendo valores erróneos para la concentración.

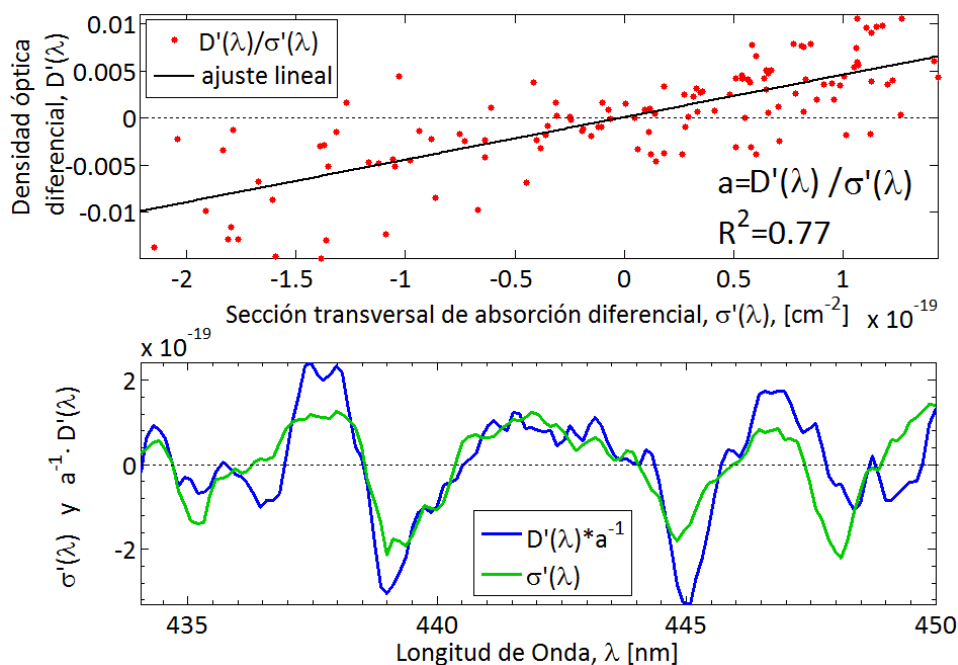


Figura 3.19: Cálculo del factor de escalamiento a por medio de un ajuste lineal usando el método de mínimos cuadrados.

6.- Un segundo método más eficiente para calcular la concentración cuando los niveles son cercanos al límite de detección, es empleando el método de regresión lineal de los residuales, en el cual se calcula la norma de los residuales de $D'(\lambda)$ y se divide por la norma de los residuales de $\sigma'(\lambda)$, de modo que el nuevo factor de escalamiento b calculado por regresión lineal será:

$$b = \frac{\text{norma de los residuales de } D'(\lambda)}{\text{norma de los residuales de } \sigma'(\lambda)}. \quad (3.31)$$

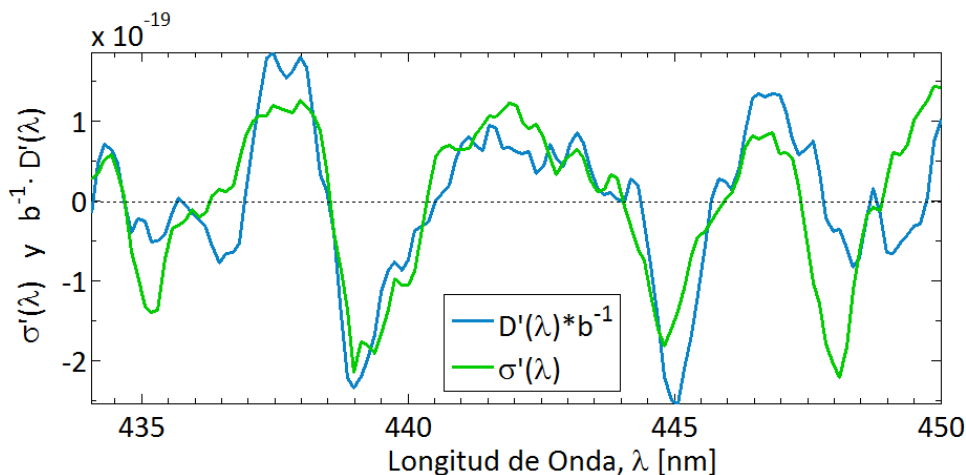


Figura 3.20: Cálculo del factor de escalamiento b por medio del método de regresión lineal de los residuales.

De esta forma se obtuvo la constante de escalamiento b por el método de regresión lineal, donde haciendo el producto $D'(\lambda) \cdot b^{-1}$ se puede comparar simultáneamente con $\sigma'(\lambda)$ en un mismo gráfico,

ver Fig. 3.20. El escalamiento entre los términos $D'(\lambda)$ y $\sigma'(\lambda)$ en Fig. 3.20 calculado con el método de la regresión lineal de los residuales, difiere considerablemente con respecto al gráfico obtenido en Fig. 3.19, calculado con el valor de la pendiente por ajuste lineal de mínimos cuadrados. El nuevo factor de escala conduce al valor de $b = 5,8779 \times 10^{16}$ moléculas/cm² cantidad que se interpreta como la razón entre las normas de los residuos, Ec. (3.31), con unidades de moléculas/cm². Al dividir b por la longitud de camino óptico $L = 96900$ con unidades de centímetros, se obtiene la concentración de NO_2 a lo largo de la columna de aire en la atmósfera abierta, la que es igual a $C = 6,0659 \times 10^{11}$ moléculas/cm³, que también se puede expresar en unidades de $NO_2 = 39,36 \mu g/m^3 N$, o en unidades de $NO_2 = 20,58$ ppb. Este método optimiza mejor el escalamiento, que el método de ajuste lineal, aprovechando en un 23,2 % las características espectrales entre máximos y mínimos de absorción diferencial para un espectro de absorción medido.

Comparación de los valores obtenidos usando DOAS activo con respecto a SINCA en Concepción.

Es posible hacer una comparación cuantitativa de los valores de concentración medidos por el instrumento DOAS activo comparando directamente con las mediciones publicadas por el Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire (SINCA)¹⁵ perteneciente al Ministerio del Medio Ambiente. La estación de medición Kingston College está ubicada en la comuna de Concepción (coordenadas UTM, 673840E 5927246N), la que realiza mediciones de NO_2 en línea desde 11-08-2009, empleando la técnica de quimiluminiscencia.

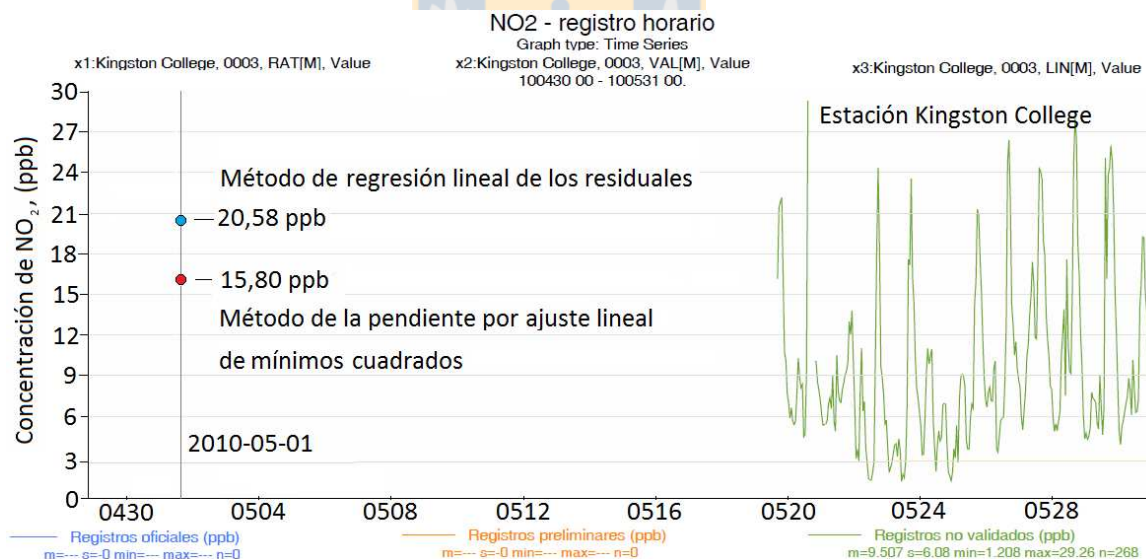


Figura 3.21: Comparación estimativa de una medición hecha con DOAS con respecto a la medición usando quimiluminiscencia hecha en la Estación Kingston College en Concepción. La curva de color verde representa el registro horario de NO_2 con unidades de ppb. Los puntos Rojos y Azul, indican el valor de la medición realizada con DOAS, empleando los métodos de ajuste lineal por mínimos cuadrados y regresión lineal de los residuales, respectivamente.

¹⁵<http://sinca.mma.gob.cl>

La Figura 3.21 muestra los resultados obtenidos con el ejemplo de prueba del 2010-05-01, calculado por los métodos de ajuste lineal por mínimos cuadrados 15, 80 *ppb* y de regresión lineal de los residuales 20, 58 *ppb*, los que se comparan con los valores publicados por esta estación de medición. Por parte de la estación de monitoreo, no existen datos asociados al día 2010-05-01, sino posterior al día 19 de Mayo en adelante. El color verde en el gráfico muestra del registro horario de NO_2 , indicando que son valores no validados por los operadores de la estación. Sin embargo, esta información se recibe en línea directamente desde el instrumento en la estación de monitoreo, el cual se encuentra conectada al sistema nacional, los cuales solo sirven como referencia para mostrar el estado de la calidad del aire de aquel instante. Luego, los valores obtenidos con la técnica DOAS activo en el centro de Concepción están dentro de los valores reportados por la estación de monitoreo Kingston College del SINCA.

Conversión de unidades

Para explicar de mejor manera la conversión de unidades desde la señal DOAS obtenida, el cual tiene unidades de $[moléculas/cm^3]$, transformadas a otras unidades de medidas mayormente utilizadas, como por ejemplo: $[\mu g/m^3 N]$, $[ppm]$, $[ppb]$ y $[ppt]$. Para ello, tomaremos como ejemplo el valor hallado de $a = 5,8779 \times 10^{16} [moléculas/cm^2]$ como factor de escala.

Comenzando a partir de la Ec. (3.29), calculamos la señal DOAS, dividiendo el factor de escala a $[moléculas/cm^2]$ por la longitud de camino óptico L , en unidades de $[cm]$:

$$\text{Señal DOAS} = \frac{1}{L[cm]} \cdot a \left[\frac{moléculas}{cm^2} \right]. \quad (3.32)$$

Luego, se encuentra la concentración en unidades de $[g/cm^3 N]$, multiplicando por el peso atómico del NO_2 y dividiendo por el Número de Avogadro N_A junto con la densidad del aire ρ_{aire} :

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Señal DOAS} \left[\frac{moléculas}{cm^3} \right] \cdot \text{Peso Molecular } (NO_2) \left[\frac{g}{mol} \right]}{N_A \left[\frac{moléculas}{mol} \right] \cdot \rho_{aire} \left[\frac{g}{cm^3} \right]}, \quad (3.33)$$

donde, el Peso molecular del NO_2 es igual a 46 $[g/mol]$, producto de la suma individual del peso atómico de cada átomo: 1 átomo de nitrógeno $1 \times 14 [g/mol]$ más 2 átomos de oxígeno $2 \times 16 [g/mol]$. Usando el Número de Avogadro igual a $N_A = 6,02214179 \times 10^{23} [moléculas/mol]$ y la densidad del aire¹⁶ $\rho_{aire} = 1,1772 \times 10^{-3} [g/cm^3]$.

La Ec. (3.33) devuelve la concentración de la especie (NO_2 en este caso), el cual tiene unidades de $[g/cm^3 N]$. Al multiplicar este resultado por el factor 10^9 , la concentración detectada, queda en escrita en unidades de $[\mu g/m^3 N]$, el cual se lee como "microgramos por metro cúbico normalizado"¹⁷.

Primero calculamos la señal DOAS reemplazando el factor de escala $a = 5,8779 \times 10^{16}$ en la Ec. (3.32):

$$\begin{aligned} \text{Señal DOAS} &= \frac{1}{96900[cm]} \cdot 5,8779 \times 10^{16} \left[\frac{moléculas}{cm^2} \right], \\ &= 6,0659 \times 10^{11} \left[\frac{moléculas}{cm^3} \right]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

¹⁶La densidad del aire ρ_{aire} está considerada para una presión atmosférica de 1 atm o 760 [mmHg], temperatura ambiente de 25°C y humedad relativa del aire del 50%.

¹⁷Se dice *normalizado* o *normal*, porque la concentración encontrada se escribe en términos de una densidad la cual queda normalizada después de ser dividida por la densidad del aire ρ_{aire}

Al reemplazar la señal DOAS obtenida en Ec. (3.34) dentro de Ec. (3.33), junto con el resto de las constantes, se calcula la concentración:

$$\begin{aligned} \text{Concentración} &= \frac{6,0659 \times 10^{11} \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3} \right] \cdot 46 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{6,02214179 \times 10^{23} \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right] \cdot 1,1772 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}, \\ &= 3,93 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3 N} \right], \end{aligned} \quad (3.35)$$

se hace el cambio de unidades desde $[\text{g}/\text{cm}^3 N]$ a $[\mu\text{g}/\text{m}^3 N]$ multiplicando el resultado en Ec. (3.35), por el factor 10^9 , obteniendo así la concentración para el NO_2 .

$$\text{Concentración} = 39,36 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 N} \right]. \quad (3.36)$$

Para convertir la concentración hallada en el resultado anterior desde unidades $[\mu\text{g}/\text{m}^3 N]$ a unidades $[ppb]$, primero se debe conocer el volumen que abarca el gas específico (NO_2), dada la cantidad de sustancia de 1 mol de moléculas de dióxido de nitrógeno, a 273,15K y 1 atm de presión, el cual se calcula a través de la ecuación de estado de los gases ideales, como:

$$PV = nRT, \quad (3.37)$$

donde $R = 0,08205746 [\text{atm} \cdot \text{l}/\text{mol} \cdot \text{K}]$ es la constante universal de los gases ideales. El valor del volumen es:

$$\begin{aligned} V = \frac{nRT}{P} &= \frac{1 [\text{mol}] \cdot 0,08205746 \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 273,15 [\text{K}]}{1 [\text{atm}]}, \\ &= 22,4139 [\text{l}]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Luego, reemplazando este resultado en la siguiente ecuación, se encuentra la concentración con unidades de $[ppb]$

$$\begin{aligned} \text{Concentración } ppb &= \frac{\text{Concentración} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 N} \right] \cdot V [\text{l}] \cdot (T [^{\circ}\text{C}] + 273,15) \cdot 760}{\text{Peso Molecular} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 273,15 \cdot \text{Presión Atmosférica} [\text{mmHg}]} \quad (3.39) \\ &= \frac{39,36 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 N} \right] \cdot 22,4139 [\text{l}] \cdot (20 [^{\circ}\text{C}] + 273,15) \cdot 760}{46 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 273,15 \cdot 760 [\text{mmHg}]}, \\ &= 20,58 [ppb], \end{aligned} \quad (3.40)$$

considerando una temperatura ambiente de 20°C y presión atmosférica de $760 [\text{mmHg}]$.

Para transformar a $[ppt]$ (*partes por trillón*) o a $[ppm]$ (*partes por millón*), el resultado calculado en Ec. (3.40) con unidades de $[ppb]$ (*partes por billón*), se debe multiplicar por 1000 para obtener $[ppt]$ o dividir por 1000 para obtener $[ppm]$, respectivamente.

3.6. Mediciones de DOAS pasivo, empleando la radiación solar esparcida

Una característica muy evidente que distingue las mediciones de DOAS pasivo con DOAS activo, es que en este último está muy bien definido el trayecto total recorrido por la luz. Por el contrario en un DOAS pasivo deben ser aplicados mayores argumentos para lograr convertir la absorción de una traza de gas observada a una cantidad que sea de utilidad para una correcta interpretación de las observaciones. Típicamente el problema se resuelve con un modelo de transporte de radiación en la atmósfera para determinar el trayecto de luz efectivo en la atmósfera.

3.6.1. Factor de masa de aire (AMF)

La espectroscopía de absorción se basa en el conocimiento de la longitud del trayecto óptico y la suposición de que las condiciones en el medio de propagación no varían en el tiempo. En mediciones de DOAS pasivo se emplea la radiación solar esparcida por las moléculas y aerosoles atmosféricos, cuyo espesor es variable y que depende de la dirección de observación, tiene un valor unitario en dirección del zenit y se incrementa gradualmente hasta alcanzar el horizonte. Razón por la cual es necesario definir nuevos conceptos para analizar las observaciones con DOAS pasivo.

La densidad de la columna vertical, VCD (del inglés *Vertical Column Density*), o simplemente (V) es la concentración de una traza gaseosa integrada verticalmente a través de la atmósfera completa extendida hacia la dirección z del zenit, ver Fig. 3.22.(a), definido como:

$$V = \int_0^{\infty} c(z) dz, \quad (3.41)$$

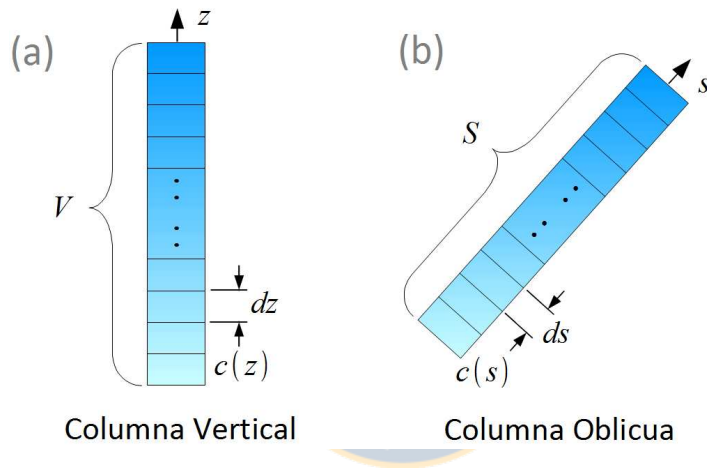


Figura 3.22: Visualización geométrica de: (a) Densidad de columna vertical V o VCD ; (b) Densidad de columna oblicua S o SCD .

cuya concentración $c(z)$ será una función que depende del intervalo de altura atmosférico para sus diferentes capas constituyentes (tropósfera, estratósfera, etc.). Luego, la densidad de una columna parcial entre dos niveles de altura es,

$$V(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz \quad (3.42)$$

Desde un inicio, la técnica DOAS con luz natural esparcida se comenzó a utilizar la luz directa del Sol o de la Luna. La longitud del trayecto óptico usado en la ley de Beer-Lambert dependerá de la posición de la Luna o el Sol en el cielo. Para identificar la orientación del Sol o la Luna en el cielo, se emplea el ángulo θ entre el cenit y la posición del astro, además del ángulo de azimut γ el cual se mide con respecto al norte geográfico e incrementa en dirección horaria. Se llama SZA a Solar Zenith Angle y LZA a Lunar Zenith Angle. Esto implica que:

$$\begin{aligned} \theta = 0^\circ & \rightarrow \text{El Sol está en el Zenith.} \\ \theta = 90^\circ & \rightarrow \text{El Sol está en el Horizonte.} \end{aligned}$$

Este ángulo de azimut γ no es importante para mediciones directas hacia el Sol o la Luna. Por ello se introduce un nuevo concepto llamado, Slant Column Density (SCD) o densidad de columna inclinada, el que se calcula integrando la concentración sobre todo el trayecto de luz a través de la atmósfera, ver Fig. 3.22.(b), definido como:

$$S = \int_0^\infty c(s) ds. \quad (3.43)$$

La cantidad SCD a diferencia de VCD , el elemento ds , no requiere ser vertical, SCD se determina geoméricamente por la inclinación del trayecto de luz en la atmósfera, ver Fig. 3.23, a través de:

$$ds = \frac{1}{\cos \theta} dz. \quad (3.44)$$

Esta columna inclinada vista por el instrumento, es una columna aparente, porque la intensidad

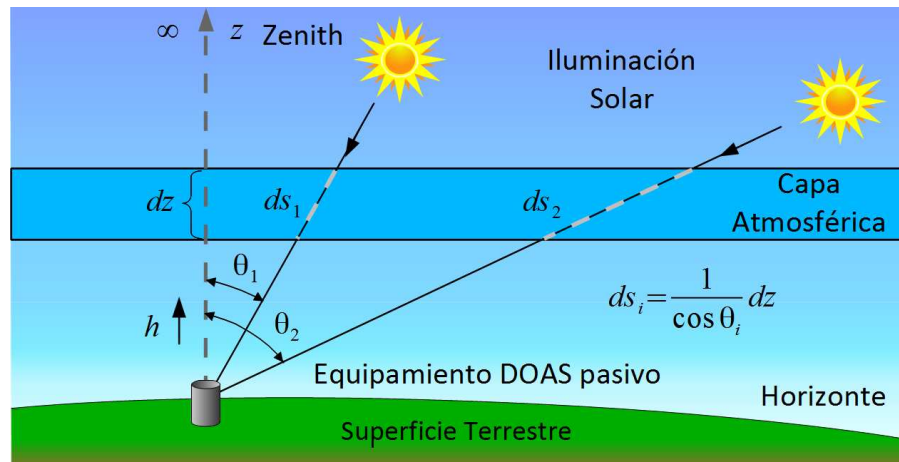


Figura 3.23: Diversos trayectos de luz que atraviesa una capa gaseosa que varía con $1/\cos \theta$, donde θ es el ángulo con respecto al zenit.

recibida la constituyen un número infinito de trayectos de luz diferentes a través de la atmósfera. Por ello se modifica el concepto de SCD a partir de la densidad de la columna observada, como la razón entre la densidad óptica diferencial medida D' y la sección transversal de absorción diferencial σ' .

$$\text{Ahora } S = \frac{D'}{\sigma'}; \quad \text{Antes } S = \int_0^\infty c(s) \frac{1}{\cos \theta} dz..$$

La razón entre S y V proporcionan el factor de masa de aire, más conocido por (AMF) (del inglés *Air mass factor*), como:

$$AMF = \frac{S}{V} = \frac{SCD}{VCD} \quad (3.45)$$

Por lo tanto el factor AMF es la proporción entre la densidad de la columna observada (en cualquier dirección) y la densidad de la columna vertical VCD , siendo el caso más sencillo de AMF cuando se observa con el instrumento directamente hacia el cuerpo celestial (Sol, Luna, estrella, etc.).

Si se considera ángulos cenitales pequeños (menores que 70°) y se desprecia los efectos de la curvatura de la Tierra incluyendo efectos sobre el índice de refracción del aire, el factor AMF se convierte en A_D ,

$$A_D = \frac{\text{Longitud de la columna inclinada}}{\text{Longitud de la columna vertical}} \approx \frac{1}{\cos \theta}. \quad (3.46)$$

Entre 0° y 70° existe una buena aproximación por medio de la secante del ángulo cenital, θ . Por sobre de los 70° , efectos adicionales tales como la curvatura de la Tierra y la refracción atmosférica se deben considerar, mediante un modelo de transferencia radiativa, ver Fig. 3.24.

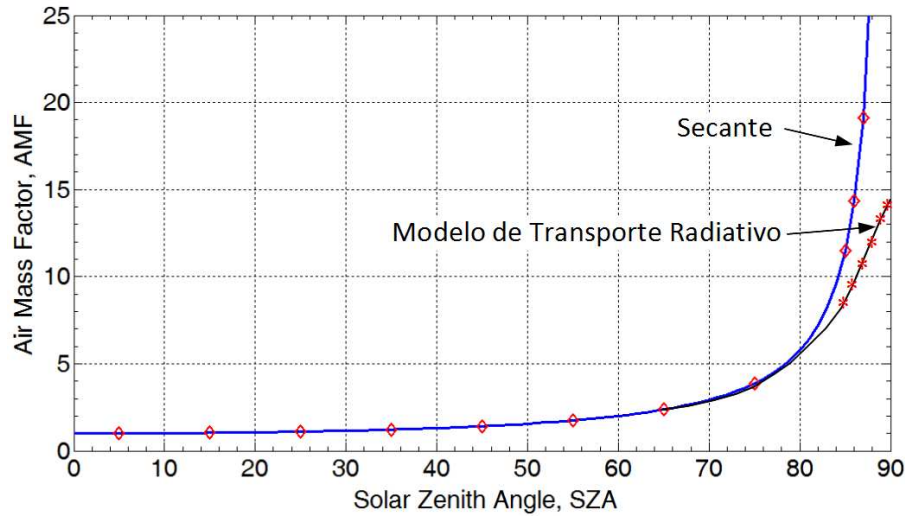


Figura 3.24: Factor de masa de aire para luz solar directa entre 0° y 90° de SZA . Se compara el modelo de transporte radiativo, el cual incluye la curvatura de la Tierra y el índice de refracción dentro de la atmósfera con el modelo aproximado de θ por la secante $1/\cos\theta$. La desviación entre ambos modelos llega a ser aparente para ángulos $\theta > 70^\circ$. Figura extraída desde, Platt y Stutz, (2008)[6], página 334.

En las múltiples aplicaciones que emplean DOAS pasivo es necesario considerar también la dirección de observación del telescopio y la posición del Sol. El ángulo que indica la dirección de observación del instrumento se llama α y se mide con respecto al horizonte. De modo que cuando se observa hacia el zenit el ángulo de elevación α será de 90° .

Para comprender de que factores depende la cantidad de radiación recibida por el detector, se debe considerar dos procesos:

1. Se debe conocer la eficiencia con la cual la luz solar es esparcida desde su dirección original hasta el detector.
2. Se debe considerar la extinción de cada traza gaseosa por absorción y por esparcimiento de Rayleigh a lo largo de diferentes trayectos de luz.

El principal proceso que cambia la dirección de la luz bajo la condición de un cielo claro, se debe mayormente al proceso de scattering de Rayleigh en el zenit, el cual es fuertemente dependiente de la densidad molecular del aire. Consecuentemente, la eficiencia de scattering aumenta a medida que se está más cerca del suelo (aumento de la densidad molecular) y disminuye exponencialmente con la altura, del mismo modo en que la densidad del aire varía con la altura, vista anteriormente en Fig. 2.12, Gráfico (b).

Una capa de aire delgada a una altura z' , la intensidad de la luz esparcida hacia el detector $I_S(\lambda, z')$, depende de la intensidad inicial $I_o(\lambda, z')$ que alcanza la región donde se produce el scattering, el que a

su vez, depende de la sección transversal de absorción del scattering de Rayleigh σ_R y de la densidad del aire $\rho(z)$, la intensidad esparcida hacia el detector $I_S(\lambda, z')$ que escrita como:

$$I_S(\lambda, z') = I_o(\lambda, z') \cdot \sigma_R(\lambda) \cdot \rho(z') dz'. \quad (3.47)$$

La extinción de luz a lo largo del camino óptico recorrido, dependerá de cada trayecto de luz en la atmósfera, de la densidad molecular del aire y de la concentración de los gases absorbentes. Por lo tanto, la intensidad $I_S(\lambda, z')$ se puede escribir con la forma de la ley de Beer-Lambert,

$$I_S(\lambda, z) = I_o(\lambda, z) \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') \cdot A(z', \theta) dz'}, \quad (3.48)$$

donde $A(z', \theta)$ es la suma directa del factor de masa de aire de la luz, antes de que ocurra el scattering a la altura z' . Dado que AMF depende del ángulo cenital θ , la longitud de cada camino de luz dependerá del SZA . Implicando que:

$$I(z) \quad \text{aumenta con} \quad SZA \sim \sec \theta.$$

Esta intensidad se irá atenuando a medida que desciende hasta la ubicación del detector, por la densidad del aire, más la absorción de gases absorbentes en capas inferiores.

Los efectos de la eficiencia de scattering de Rayleigh y de la extinción de la intensidad de la luz, tienen dependencia opuestas con altura. Por ello sus efectos combinados dan origen a la *distribución de la intensidad de la luz esparcida*. La intensidad recibida por el detector a nivel del suelo está dominada por la extinción de la intensidad, modelado por Ec. (3.48), resultando una cantidad pequeña y se incrementa hasta alcanzar un valor máximo, en z_o llamada altura de scattering, para disminuir posteriormente con la altura, dominada fuertemente por la disminución de la densidad del aire, dada por Ec. (3.47) sobre la eficiencia del scattering de Rayleigh. La superposición de ambos efectos queda mejor contextualizado observando el diagrama Fig. (3.25).

El máximo de esta distribución de intensidad, representa la altura más probable en donde se origina la luz observable, z_o . Desde la superficie a nivel del detector, hasta esta altura z_o , será el trayecto óptico más probable.¹⁸

La intensidad final observada por el detector será la integración infinitesimal sobre todas las capas de aire contenidas entre las alturas h y z , las cuales contribuyen al scattering total recibido por el detector.

$$I_S(\lambda, z) = I_{so}(\lambda, z) \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz'}, \quad (3.49)$$

donde $I_{so}(\lambda, z)$ es la intensidad inicial contribuido por toda la radiación esparcida por sobre la altura z hasta el ∞ dada por la Ec. (3.48), mientras que el segundo término exponencial de Ec. (3.49), describe la extinción de la luz desde la altura de scattering z hasta la posición del detector, en h . Luego, reemplazando Ec. (3.48) en Ec. (3.49), resulta

$$I_S(\lambda, z) = I_o(\lambda, z) \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') \cdot A(z', \theta) dz'} \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz'}, \quad (3.50)$$

donde $I_o(\lambda, z)$, se reemplaza desde Ec. (3.49), resultando así:

$$I_S(\lambda, z) = \sigma_R(\lambda) \cdot \rho(z) \cdot I_o(\lambda) \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') \cdot A(z', \theta) dz'} \cdot e^{-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz'}. \quad (3.51)$$

¹⁸La altura de scattering más probable depende de la longitud de onda λ , porque $\sigma_R(\lambda)$, de modo que algunos valores típicos son: $z_o(327nm) = 26km$; $z_o(505nm) = 11km$, cuando el Sol se encuentra en el horizonte $SZA = 90^\circ$.

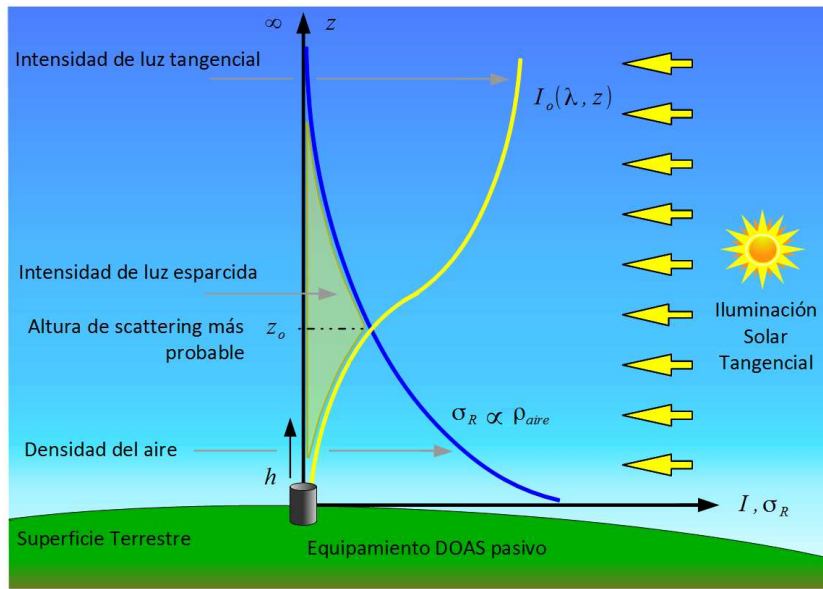


Figura 3.25: Distribución vertical de intensidad de la luz esparcida. Cuando el ángulo solar con respecto al zenit es cercano a $SZA \approx 90^\circ$, el Sol se encuentra en el horizonte y su iluminación es tangencial, la intensidad vista hacia el zenit de luz esparcida (región acotada de color amarillo) colectado por el telescopio más el espectrómetro, se origina desde un cierto rango de altura más probable z_o , el cual depende de la eficiencia de scattering de Rayleigh σ_R , y de la extinción por absorción de moléculas y aerosoles, dada una longitud de onda λ .

El primer término $\sigma_R(\lambda) \cdot \rho(z) \cdot I_o(\lambda) \cdot \exp(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') \cdot A(z', \theta) dz')$ en Ec. (3.51), representa el factor que contribuye a la creación de intensidad radiativa por scattering de Rayleigh, por sobre la altura z hasta el infinito. El segundo término $\exp(-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz')$, es el factor de extinción a lo largo del trayecto de luz, desde la altura de scattering z hasta la posición del detector h , en superficie. La extinción actúa sobre la radiación producida por scattering de Rayleigh por sobre la altura z .

Manteniendo fija la observación hacia el zenit con un detector pasivo, la posición del Sol puede variar de forma natural, caracterizado por el ángulo SZA debido a la rotación de la Tierra. Tal como se aprecia en las mediciones de flujo de radiación provenientes del zenit, integrado con un tubo oscuro de 1° FOV de campo de visión. mostradas en Fig. 3.26.

En presencia de un gas traza absorbente, la Ec. (3.51) se expande incluyendo la sección transversal de absorción más la concentración de la traza gaseosa para cada altura,

$$I_S^A(\lambda, z) = I_S(\lambda, z) \cdot e^{-\sigma(\lambda) \int_z^\infty c(z') \cdot A(z', \theta) dz'} \cdot e^{-\sigma(\lambda) \int_h^z c(z') dz'}. \quad (3.52)$$

El AMF en la segunda exponencial es 1, porque se está observando hacia el zenit, $1/\cos 0 = 1$. Luego, el detector recibe la radiación integrada sobre una multitud de rayos, para el cual cada uno toma diferentes rutas a través de la atmósfera. Esta densidad de columna aparente S , también llamada SCD (*Slant Column Density*), tiene unidades de $[moléculas/cm^2]$.

Aplicando la definición de $S = D'/\sigma'$, se puede simplificar la expresión de SCD para la luz solar

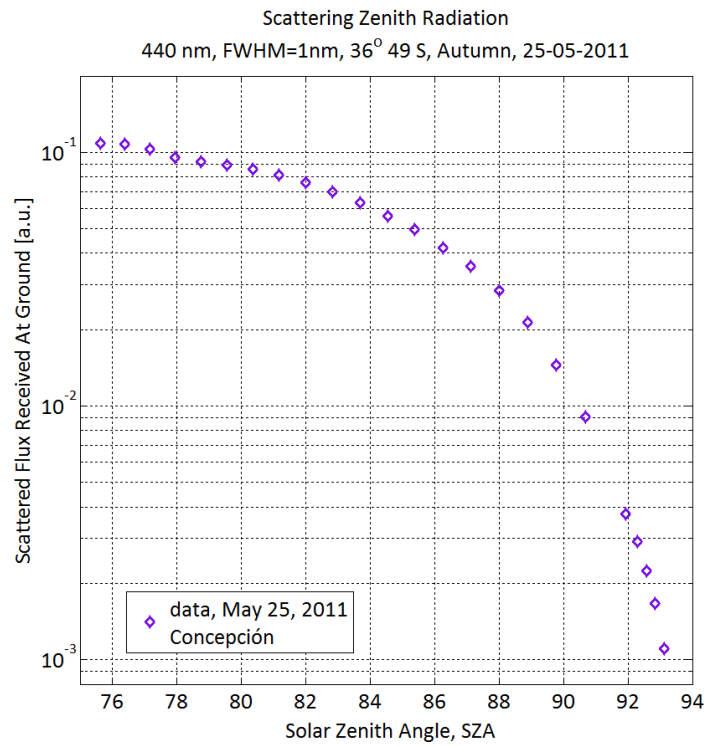


Figura 3.26: Comparación relativa al flujo del zenit total que llega al suelo con respecto al flujo de radiación solar directo, el cual es medido como una función del SZA para la longitud de onda particular de 440 nm y 1 nm de ancho de banda. El flujo de radiación solar directo está normalizado, por lo que el flujo de radiación que llega al detector desde el zenit cuando el Sol está en la posición $SZA = 75,64^\circ$, le corresponde un 10,9% con respecto al total de la radiación solar directa. Cuando el Sol está en el horizonte $SZA = 90^\circ$ el flujo del zenit disminuye a un 0,9%.

esparcida:

$$S(\theta) = \frac{1}{\sigma(\lambda)} \ln \left[\frac{\int_h^\infty \Sigma_S^A(\lambda, S) dz}{\int_h^\infty I_S^A(\lambda, z) dz} \right]. \quad (3.53)$$

De la misma forma en la se calculó AMF anteriormente, $AMF = \frac{S}{V}$, ahora $S(\theta)$ se puede emplear para calcular el nuevo AMF .

3.6.2. Ejemplo: Medición de NO_2 usando DOAS pasivo

A continuación se muestra el procedimiento de evaluación para un espectro medido *in situ* empleando como fuente luminosa la radiación solar dispersada por moléculas y partículas del aire en condiciones reales. Se calculará la concentración de NO_2 en términos de SCD con unidades de $[moléculas/cm^2]$ en torno a la ciudad de Santiago, desde el cerro San Cristóbal para el día con preemergencia ambiental contrastado con mediciones similares entorno al centro de la ciudad de Concepción, empleando las técnicas con DOAS pasivo de MAX-DOAS (*Multi axis differential optical absorption spectroscopy*) y ToTaL-DOAS (*Topographic Target Light scattering-Differential Optical Absorption Spectroscopy*), las cuales se describirán a continuación.

Las mediciones realizadas sobre la ciudad de Santiago fueron hechas el día 14 de Mayo del 2011, durante las 12:14:03 hasta las 14:48:17. La plataforma de observación fue la cima del Cerro San Cristóbal, a la altura de 844 m.s.n.m. y a 254 m de altura con respecto a la superficie de la ciudad, ver Fig. 3.27.



Figura 3.27: DOAS pasivo transportable, instalado sobre el Cerro San Cristóbal en Santiago de Chile, en día de preemergencia ambiental del 14 Mayo del 2011. El sistema de DOAS pasivo se constituye de: tubo oscuro 1° FOV, fibra óptica para UV, espectrómetro Ocean Optics HR-4000, computador y trípode.

A partir de este punto, se describirá los conceptos generales para obtener la densidad de una columna oblicua *SCD*, a partir de una medición con DOAS pasivo, utilizando para ello un ángulo de elevación α cualquiera.

1.- En primer lugar se escoge un ángulo de observación para la columna oblicua, por ejemplo el ángulo de elevación de $\alpha = 10^\circ$ con respecto al horizonte. A continuación se mide el espectro de absorción recibido $I_{medido}(\lambda)$ al igual que el caso activo. El espectro recibido se constituye de todo el flujo de radiación solar esparcida que alcanzó a entrar en el campo de visión del tubo oscuro¹⁹ la cual viaja a través de la fibra óptica hasta el espectrómetro para ser procesada. Tal espectro de absorción se muestra en Fig. 3.28

Dado la evidencia del fuerte color marrón de la nube de smog, es razonable suponer una fuerte absorción por la presencia de moléculas de NO_2 . Es por ello, que se decide poner a prueba el algoritmo de análisis aplicado sobre una ventana espectral mayor al rango usual²⁰, cubriendo desde (406-450)

¹⁹El tubo oscuro, es un tubo cilíndrico, que carece de óptica colectora, cuyas paredes internas están tratadas con un material de color negro que absorbe fuertemente la luz visible, el tubo además contiene varias aperturas decrecientes para que bloquean la luz parásita desde otras direcciones. La captación de luz es debida únicamente por una apertura variable en su extremo, cuya razón entre diámetro y largo, define el campo de visión detectable, *FOV*. El otro extremo se conecta a la fibra óptica del espectrómetro para su descomposición espectral y análisis.

²⁰El rango usual de análisis para NO_2 va desde (432-450) nm, en el cual se encuentran las características espectrales

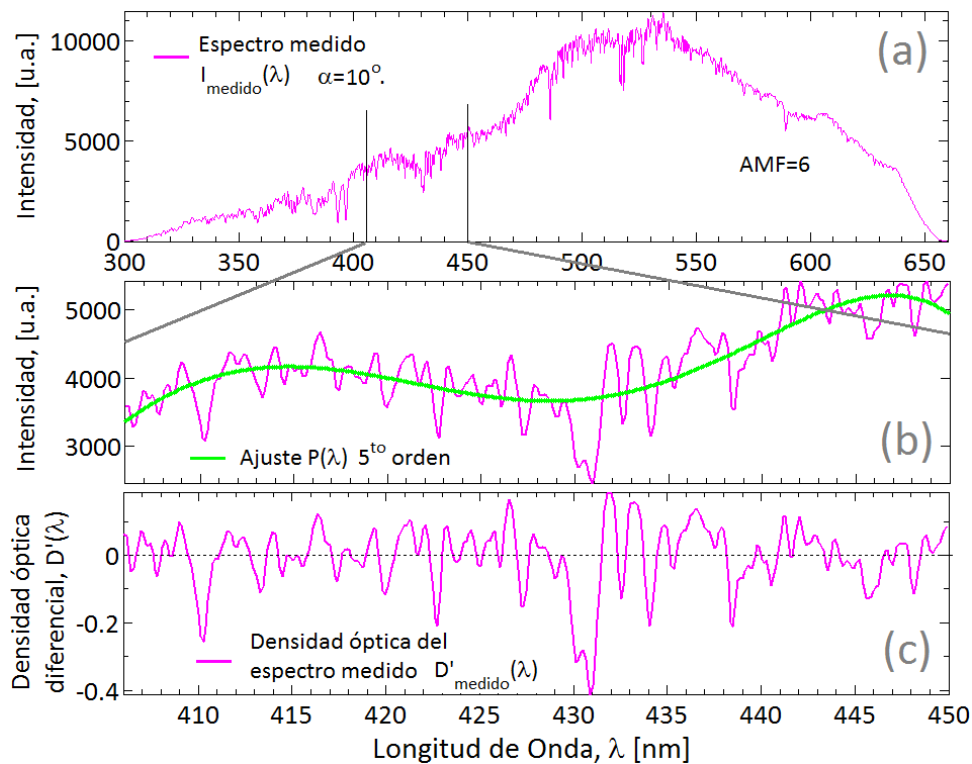


Figura 3.28: Espectro de radiación solar esparcida con alta absorción de NO_2 : (a) Espectro de absorción medido $I_{medido}(\lambda)$ para una columna de observación oblicua con $\alpha = 10^\circ$ de elevación y con un factor de masa de aire $AMF=6$; (b) Ajuste de polinomio de 5^{to} orden sobre el espectro de absorción medido, válido para la región de análisis espectral de (406 – 450) nm ; (c) Densidad óptica diferencial $D'_{medido}(\lambda)$ para el espectro de absorción medido.

nm .

2.- Para poder llegar a calcular la densidad de la columna oblicua, S , primero tomamos la Ec. (3.53), escrita como:

$$S = \frac{1}{\sigma'(\lambda)} \cdot \ln \left(\frac{I'_o(\lambda)}{I\lambda} \right), \quad (3.54)$$

la cual, antes de ser resuelta se debe realizar ciertas correcciones sobre S .

El espectro primario $I_{medido}(\lambda)$ medido en el paso (1), Fig. 3.28,(a), es la superposición del espectro de absorción molecular de la atmósfera terrestre más el espectro solar extraterrestre. El espectro solar posee un conjunto de fuertes líneas de absorción llamadas *Líneas de Fraunhofer*, las que se producen por la absorción de ciertos átomos²¹ en las capas más externas del Sol. Dado que las líneas de absorción por gases trazas son mucho más débiles, para poder identificarlas, se debe eliminar las líneas de Fraunhofer contenidas en el espectro medido $I_{medido}(\lambda)$.

más prominentes $\sim 2,5 \times 10^{-19}$ [$cm^2/moléculas$], de la sección transversal de absorción para NO_2 .

²¹Algunos de los átomos causantes de las líneas de absorción de Fraunhofer presentes en la *cromósfera* son: H, He, Ca, Hg, Fe, Mg, Ti, Ni, Na, etc.

Se mide la intensidad de un segundo espectro, llamado *espectro de Fraunhofer* $I_{FRS}(\lambda)$, medido para un ángulo SZA pequeño (AMF cercano a 1), con la menor absorción del gas traza posible²², medido preferentemente en la dirección del Zenith. El espectro de Fraunhofer se muestra en Fig. 3.29.(a). También se identifican las líneas de Fraunhofer más fuertes contenidas entre 406 a 450 nm, enumeradas desde 1 al 7 correspondientes a los siguientes elementos atómicos: **1.-** $H\delta$ ($\lambda = 410,175$ nm); **2.-** Ca ($\lambda = 422,674$ nm); **3.-** Ca ($\lambda = 430,774$ nm); **4.-** Fe ($\lambda = 430,790$ nm); **5.-** Fe ($\lambda = 432,577$ nm); **6.-** $H\gamma$ ($\lambda = 434,047$ nm) y **7.-** Fe ($\lambda = 438,355$ nm).

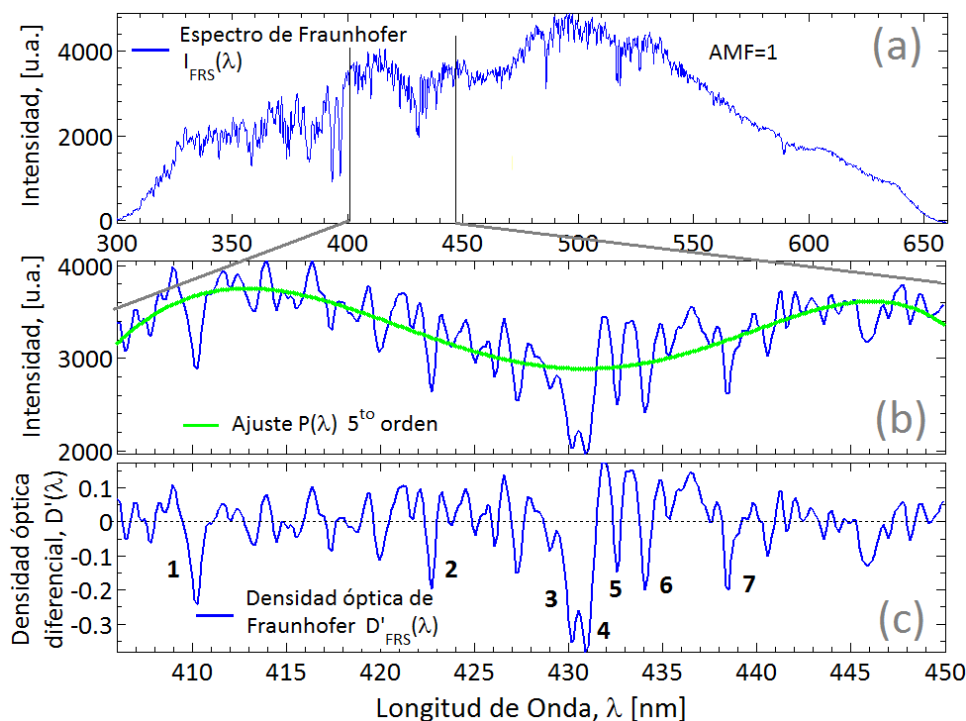


Figura 3.29: Espectro de radiación solar esparcida referencial con muy baja concentración de NO_2 . (a) Espectro de Fraunhofer $I_{FRS}(\lambda)$ referencial, medido hacia el zenit, $\alpha = 90^\circ$ de elevación y con factor de masa de aire de $AMF = 1$; (b) Ajuste de polinomio de 5^{to} orden a la región de análisis espectral, entre (406 – 450) nm; (c) Densidad óptica diferencial $D'_{FRS}(\lambda)$ para el espectro de Fraunhofer, además de las principales líneas de absorción de Fraunhofer contenidas en el rango de análisis.

La ley de Beer-Lambert aplicado sobre el espectro de absorción medido $I_{medido}(\lambda)$, está escrita como:

$$I_{medido}(\lambda) = I'_o(\lambda)e^{-\sigma'(\lambda) \cdot S_{medido}}, \quad (3.55)$$

y la misma ecuación aplicada al espectro de Fraunhofer $I_{FRS}(\lambda)$,

$$I_{FRS}(\lambda) = I'_o(\lambda)e^{-\sigma'(\lambda) \cdot S_{FRS}}, \quad (3.56)$$

²²El espectro de referencia de Fraunhofer $I_{FRS}(\lambda)$ se debe medir utilizando un cielo despejado en dirección del zenit, a medio día para minimizar SZA , posterior a un día de lluvia, en un sitio remoto distante de la ciudad. El cielo debe estar totalmente limpio, de un color azul profundo en el zenit, que degrada a un azul-celeste en el horizonte. Si el color sobre el horizonte es entre celeste-claro a celeste-blanco, es señal suficiente de que el cielo no se encuentra limpio.

donde, S_{FRS} , es la densidad de columna vertical para el espectro de Fraunhofer. Ahora dividiendo Ec. (3.55) con Ec. (3.56), conduce a:

$$\begin{aligned} \frac{I_{medido}(\lambda)}{I_{FRS}(\lambda)} &= e^{-\sigma'(\lambda)(S_{medido}-S_{FRS})}, \\ \ln\left(\frac{I_{FRS}(\lambda)}{I_{medido}(\lambda)}\right) &= \sigma'(\lambda)(S_{medido}-S_{FRS}), \\ S' = S_{medido} - S_{FRS} &= \frac{\ln\left(\frac{I_{FRS}(\lambda)}{I_{medido}(\lambda)}\right)}{\sigma'(\lambda)}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

donde S' es la densidad de la columna oblicua corregida, para el espectro medido $I_{medido}(\lambda)$.

3.- Equivalentemente, el resultado de Ec. (3.57) puede resolverse en términos de las densidades ópticas diferenciales para ambos espectros: $I_{medido}(\lambda)$ y $I_{FRS}(\lambda)$, por medio de la sustracción entre:

$$\begin{aligned} S' = S_{medido} - S_{FRS} &= \frac{D'_{medido}(\lambda)}{\sigma'(\lambda)} - \frac{D'_{FRS}(\lambda)}{\sigma'(\lambda)}, \\ S' = S_{medido} - S_{FRS} &= \frac{D'_{medido}(\lambda) - D'_{FRS}(\lambda)}{\sigma'(\lambda)}, \end{aligned} \quad (3.58)$$

donde $D'_{medido}(\lambda)$ y $D'_{FRS}(\lambda)$ son las densidades ópticas diferenciales, calculadas a partir de los espectros $I_{medido}(\lambda)$ y $I_{FRS}(\lambda)$ respectivamente. A continuación, se define la densidad óptica diferencial efectiva como:

$$D'(\lambda) = D'_{medido}(\lambda) - D'_{FRS}(\lambda). \quad (3.59)$$

La densidad óptica final $D'(\lambda)$ corregida por el espectro de Fraunhofer para un espectro medido con radiación solar dispersada, se muestra en Fig. 3.30.

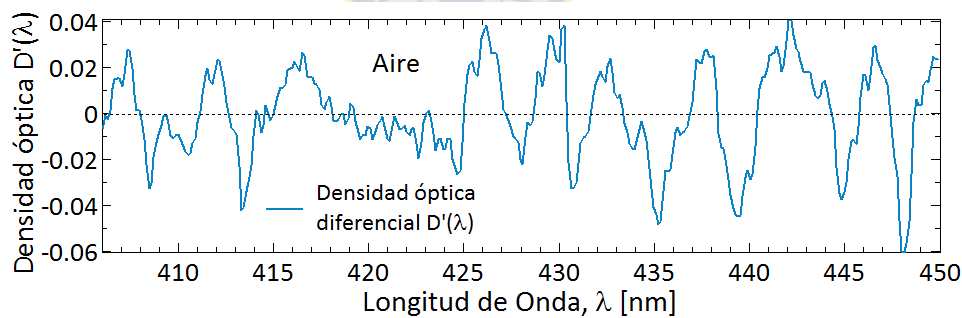


Figura 3.30: Densidad óptica diferencial efectiva $D'(\lambda) = D'_{medido}(\lambda) - D'_{FRS}(\lambda)$ para un espectro medido con radiación solar dispersada.

La densidad óptica del espectro medido $D'_{medido}(\lambda)$, fue calculada previamente en Fig. 3.28.(c), mientras que $D'_{FRS}(\lambda)$ fue calculada en Fig. 3.29.(c). Luego, la densidad de la columna oblicua S' en Ec. (3.58), se simplifica a:

$$S' = S - S_{FRS} = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)}, \quad (3.60)$$

4.- Ahora, se calcula la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$ para NO_2 en la ventana espectral de (406-450) nm. Para ser reemplazada en Ec. (3.60) y resolver S' . En Fig. 3.31 se muestra

el proceso de recuperación de la parte diferencial de $\sigma(\lambda)$, aplicando un filtrado pasa-alto a través de $\sigma'(\lambda) = \sigma(\lambda) - \sigma_o(\lambda)$. Recordando aplicar correctamente el cambio de resolución para $\sigma(\lambda)$ a través de una convolución utilizando la función instrumental del espectrómetro, con $FWHM = 0,43 \text{ nm}$.

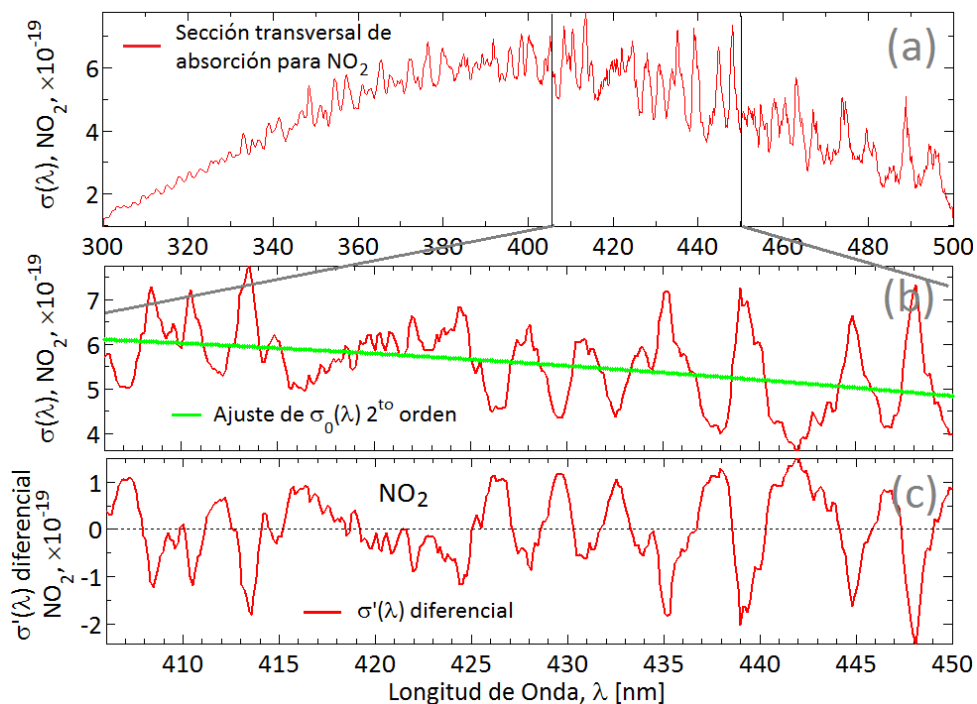


Figura 3.31: Sección transversal de absorción para NO_2 : (a) Sección transversal de absorción $\sigma(\lambda)$ para NO_2 ; (b) Ajuste de $\sigma_o(\lambda)$ por medio de un polinomio de 2^{to} orden, utilizable en la región de análisis espectral de (406 – 450) nm; (c) Recuperación de la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$ para NO_2 .

5.- Finalmente se dispone a calcular la densidad total de la columna oblicua S' , integrada a lo largo de la dirección de observación, caracterizado por el ángulo de elevación $\alpha = 10^\circ$ y un factor de masa de aire aproximado $AMF = 6$.

El factor de escala en el caso de DOAS pasivo resulta ser directamente la densidad de columna oblicua S' , calculada haciendo la división entre $D'(\lambda)$ y $\sigma'(\lambda)$, vista previamente en Ec. (3.60). La dispersión lineal entre $D'(\lambda)$ y $\sigma'(\lambda)$ presentan una correlación lineal, con coeficiente de correlación de $R^2 = 0,93$ entre ambas variables. El valor S' encontrado, fue de $S' = 2,35 \times 10^{17} [\text{moléculas}/\text{cm}^2]$, el cual se obtuvo por medio de un ajuste lineal usando el método de mínimos cuadrados, ver Fig. 3.32.(a). En Fig. 3.32.(b) se aprecia la similitud entre la densidad óptica $D'(\lambda)$ rescatada desde el espectro de absorción medido $I_{\text{medido}}(\lambda)$ con respecto a la sección transversal de absorción referencial $\sigma'(\lambda)$ para NO_2 . La similitud es mantenida fuertemente a través del rango de análisis empleado (406 – 450) nm.

6.- Aprovechando la densidad óptica diferencial del espectro medido $D'(\lambda)$, calculada en Ec. (3.59) y mostrada en Fig. 3.30, y habiendo estimado la cantidad total de sustancia S' [moléculas/cm²] de NO_2 contenida en el espectro de absorción medido, se puede hacer el proceso inverso de sustracción de

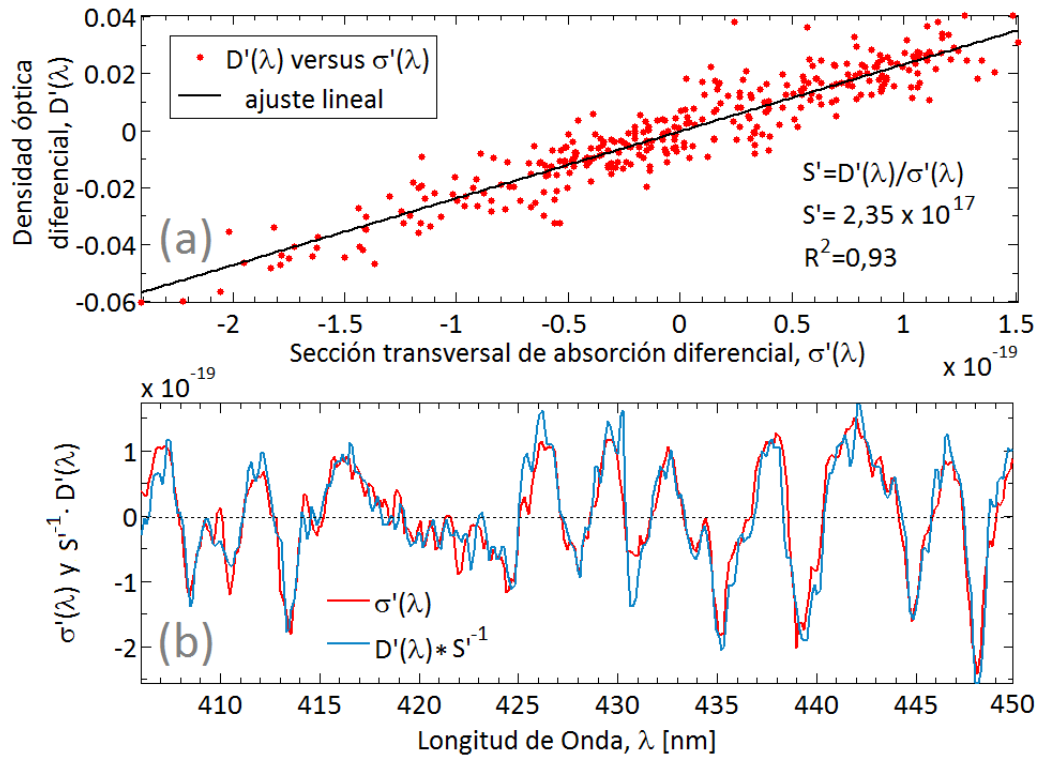


Figura 3.32: Cálculo de la densidad de columna oblicua S' , para un espectro medido con AMF=6, sobre el Cerro San Cristóbal en Santiago con preemergencia ambiental, 2011-05-14: (a) Gráfico de dispersión lineal de $D'(\lambda)$ versus $\sigma'(\lambda)$, con coeficiente de correlación $R^2 = 0,93$ y valor para $S' = 2,35 \times 10^{17}$ [moléculas/cm²] por medio de un ajuste lineal de mínimos cuadrados; (b) Aplicación del factor de escalamiento sobre $D'(\lambda)$, dado por S'^{-1} , necesario para superponer $D'(\lambda)$ con $\sigma'(\lambda)$.

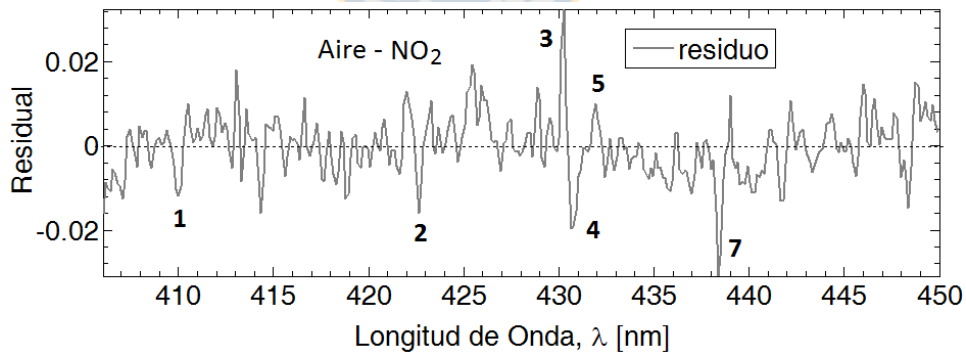


Figura 3.33: Residuo generado por la técnica DOAS. Los números indican las formas telúricas correspondientes con las líneas absorción de Fraunhofer, vistas en Fig. 3.29.(c).

la absorción por la presencia de NO_2 . Este procedimiento reconstruye la densidad óptica del espectro de absorción medido, sin la presencia de NO_2 , y puede reutilizarse para calcular la concentración o la densidad de una nueva molécula que también es absorbente y se superpone en la misma ventana espectral de análisis. Esta nueva densidad óptica $D'_n(\lambda)$ se calcula como:

$$D'_n(\lambda) = D'(\lambda) - \sigma'(\lambda) \cdot S'. \quad (3.61)$$

En su defecto, de no existir más moléculas absorbentes, esta nueva densidad óptica resulta útil como unidad aproximada del **residuo** de todo el algoritmo en la técnica DOAS, pudiendo ser este activo o pasivo, ver Fig. 3.33. El residuo se puede definir como:

$$\text{Residuo} = D'(\lambda) - \sigma'(\lambda) \cdot S'. \quad (3.62)$$

Este residuo contiene el ruido aleatorio junto con las características del error sistemático resultantes de todos los elementos contribuyentes del proceso de ajuste de la señal DOAS. La calidad total de la señal DOAS recuperada, se estima a partir de la magnitud de la señal remanente después del proceso de ajuste, a través de la raíz cuadrática media (*RMS*) del espectro residual, Fig. 3.33, dado por:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_0^n x_i^2}{n}}, \quad (3.63)$$

donde n es el número de píxeles contenidos dentro del rango espectral de análisis y x_i es el valor del espectro residual para un pixel dado. La forma del espectro residual contiene información importante acerca del origen de la señal sin ser asignada. El cálculo de la magnitud del residuo *RMS*, por medio de Ec. (3.63), representa un método sencillo para cuantificar la calidad del ajuste DOAS, la cual es utilizada ampliamente por toda la comunidad DOAS.

Ejemplo DOAS pasivo: MAX-DOAS (*Multi axis differential optical absorption spectroscopy*)

Una de las muchas aplicaciones demostradas para el uso de DOAS pasivo, empleando luz solar directa o esparcida por moléculas del aire y aerosoles en la atmósfera, dado que la luz cruza una extensión vertical o inclinada de la atmósfera completa, no es posible hacer una conversión directa desde absorción a concentración. En lugar de ello, se mide la llamada **densidad de columna**, pudiendo ser esta, vertical *VCD* o inclinada *SCD*. El resultado directo de este tipo de medición, es la *concentración integrada a lo largo del camino de observación*, los cuales se pueden convertir en perfiles de concentración vertical o densidades de columna integrada, usando cálculos geométricos y de transferencia radiativa. Uno de los más recientes desarrollos de DOAS pasivo, es el uso de geometrías de visualización múltiples. Esta configuración de DOAS con múltiples ejes, llamada MAX-DOAS, utiliza este concepto de visualización con elevaciones bajas. En estas circunstancias, la longitud de camino óptico en la tropósfera baja es considerablemente extendida, significando un aumento en la sensibilidad, disminuyendo así el límite de detección del gas traza en la capa límite y en la tropósfera baja. Además, se puede derivar perfiles verticales si se miden suficientes ángulos de observación, ver Fig. 3.11.(5). Una expansión de MAX-DOAS es Imaging DOAS, donde un número grande de elevaciones de visualización se miden de forma simultánea para visualizar plumas de contaminación, tales como: plumas volcánicas, Chimeneas industriales, smog urbano, etc.

Con respecto a esta técnica, se aplicará realizando múltiples observaciones a diferentes ángulos de visualización $\alpha_1 \cdots \alpha_n$ a través de la nube de smog sobre la ciudad de Santiago, ver Fig. 3.34. Cada ángulo α de observación, produce un incremento en la longitud de la columna inclinada del gas traza observado (NO_2), y su correspondiente densidad de columna integrada *SCD*, determina la distribución del perfil vertical del gas traza en torno a la vecindad del instrumento.

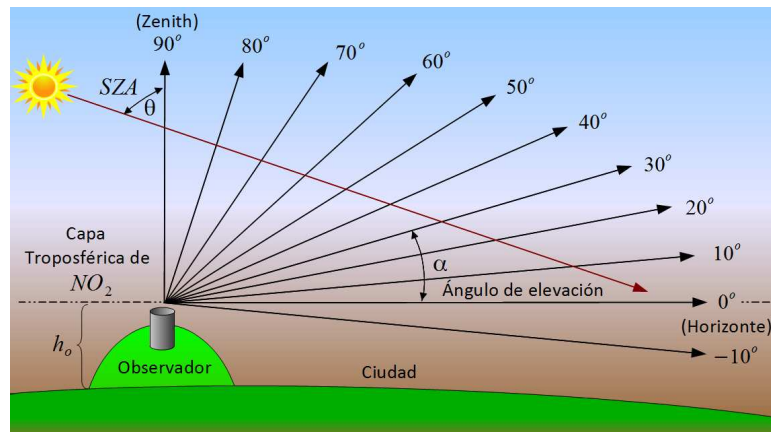


Figura 3.34: Geometría de Multi-axis DOAS (MAX-DOAS) para caracterizar la capa troposférica de NO_2 contenida en la nube de smog fotoquímica sobre Santiago. El instrumento está ubicado sobre el Cerro San Cristóbal, elevado unos 254 m con respecto del nivel de la ciudad.

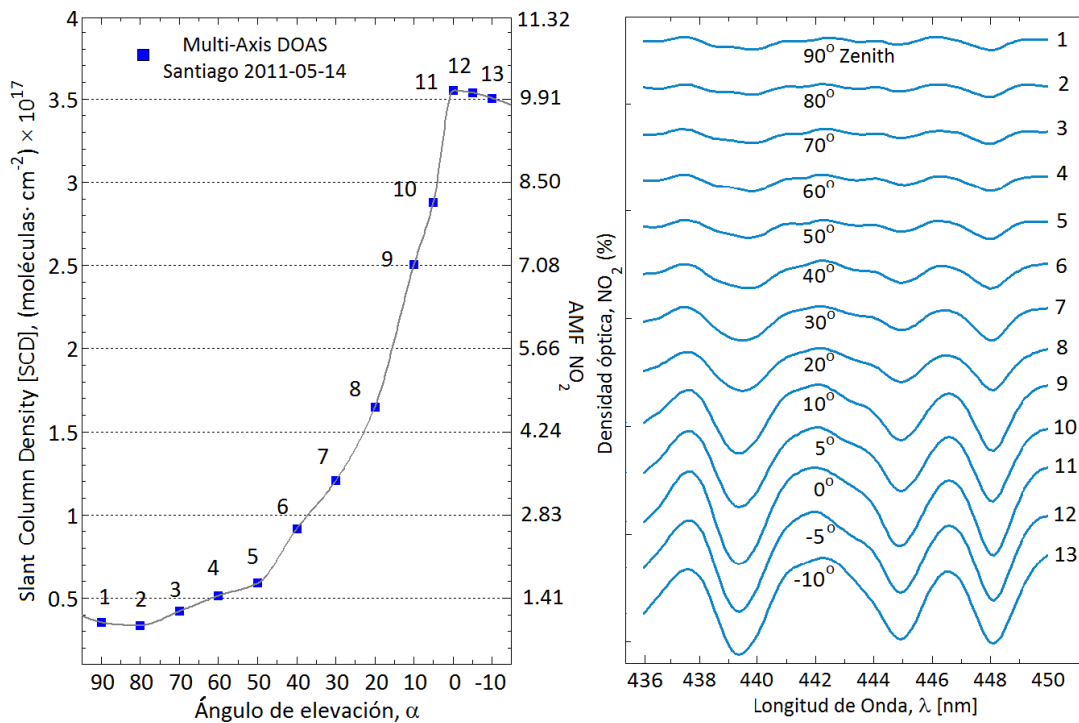


Figura 3.35: Determinación del perfil vertical para NO_2 sobre nube de smog en Santiago con día de preemergencia ambiental. **Cuadro izquierdo:** Aumento de la densidad de la columna inclinada SCD y del factor AMF para NO_2 como función del ángulo de elevación α ; **Cuadro derecho:** Comparación porcentual de la densidad óptica diferencial de NO_2 , analizada en el rango espectral de (436-450) nm, medida para los ángulos de elevación desde el cenit $\alpha = 90^\circ$, hasta bajo el horizonte $\alpha = -10^\circ$. Cada dirección de observación se conecta con las mediciones de SCD y AMF del cuadro izquierdo, indicado por el número a la derecha.

En Fig. 3.35 se muestra los principales resultados del experimento: (a) Perfil vertical de la capa de smog para el contaminante NO_2 , como una función entre la densidad de la columna oblicua SCD con

el ángulo de elevación α ; (b) Factor de masa de aire AMF para NO_2 función del ángulo de elevación α ; (c) Comparación relativa para la densidad óptica diferencial $D'(\lambda)$, medida para todos los ángulos de elevación.

Comparación de los valores obtenidos usando DOAS pasivo con respecto a SINCA en Santiago.

Para hacer una comparación cuantitativa de los valores de concentración medidos por el instrumento DOAS pasivo usando la luz solar esparcida, se comparará directamente una medición empleando *ToTal-DOAS* con las mediciones publicadas por el SINCA, empleando para ello la estación de medición Parque O'Higgins que está ubicada en la comuna de Santiago Centro (coordenadas UTM, 345904E 6296352N), la que realiza mediciones de NO_2 en línea desde 1988-01-21, empleando la técnica de quimiluminiscencia.

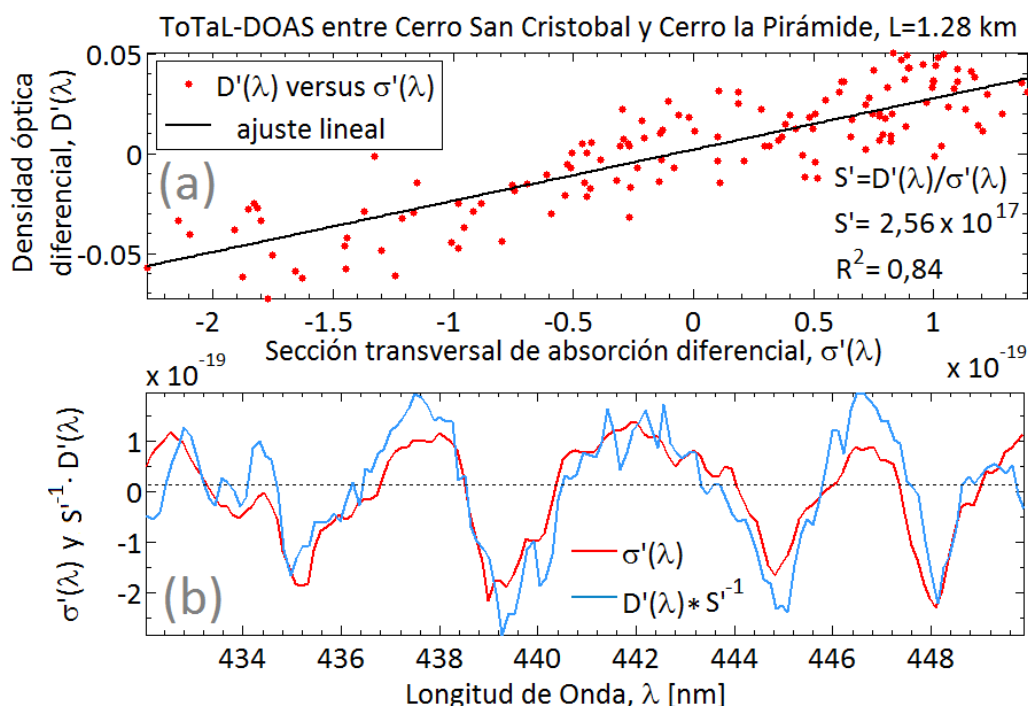


Figura 3.36: Cálculo de la densidad de columna oblicua S' , para un espectro medido con ToTaL-DOAS, entre el Cerro San Cristóbal y el Cerro la Pirámide en Santiago con la longitud de camino óptico $L=1280$ metros: (a) Gráfico de dispersión lineal de $D'(\lambda)$ versus $\sigma'(\lambda)$, con coeficiente de correlación $R^2 = 0,85$ y valor para $S' = 2,56 \times 10^{17}$ [moléculas/cm²] por medio de un ajuste lineal de mínimos cuadrados; (b) Aplicación del factor de escalamiento sobre $D'(\lambda)$, dado por S'^{-1} , necesario para superponer $D'(\lambda)$ con $\sigma'(\lambda)$.

ToTaL-DOAS (*Topographic Target Light scattering-Differential Optical Absorption. Spectroscopy*), es una adaptación directa de la técnica MAX-DOAS, para ello se practica una alineación visual hacia un objeto físico visible (edificio, árbol, cerro, etc.), el cual refleja de manera pasiva la radiación solar esparcida hacia el detector. En esta situación la distancia entre el emisor (objeto físico de fondo) y el detector es conocida, por lo que se puede aplicar directamente la ley de Beer-Lambert, obteniendo

así la concentración. En Fig. 3.36 se deriva la concentración de NO_2 entre el Cerro San Cristóbal y un cerro de menor altura llamado, Cerro la Pirámide, distanciado por 1280m de trayecto óptico.

La Figura 3.37 muestra los resultados obtenidos con el ejemplo de prueba del 2011-05-14, calculado por los métodos de ajuste lineal por mínimos cuadrados 15, 80 *ppb* y de regresión lineal de los residuales 20, 58 *ppb*, los que se comparan con los valores publicados por esta estación de medición. El color verde en el gráfico muestra del registro horario de NO_2 , indicando que son valores no validados por los operadores de la estación.

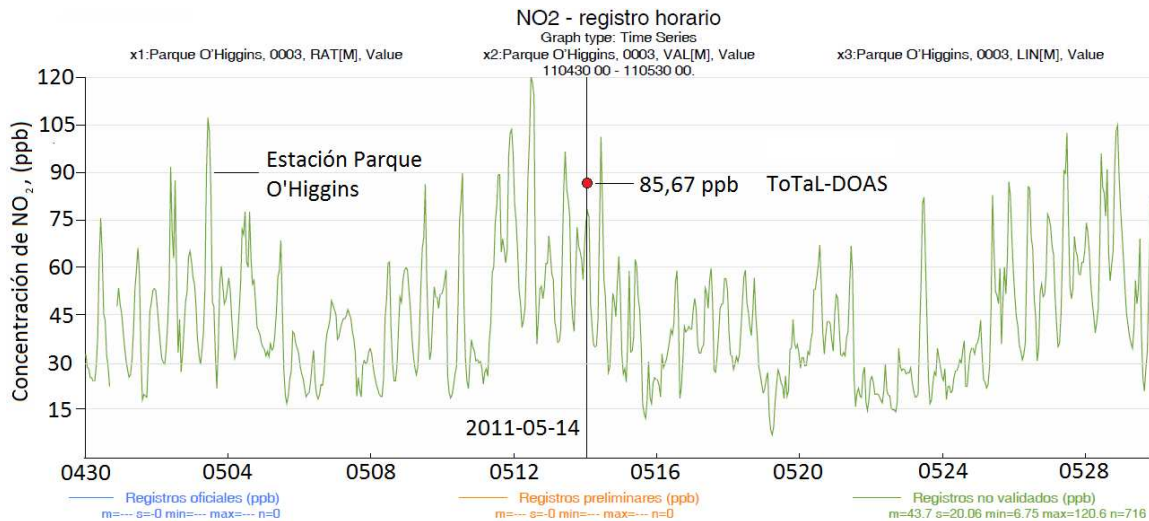


Figura 3.37: Comparación estimativa de una medición hecha con ToTaL-DOAS con respecto a la medición usando quimiluminiscencia hecha en la Estación Parque O'Higgins en Santiago Centro. La curva de color verde representa el registro horario de NO_2 con unidades de *ppb*. El punto Rojo, indica el valor de la medición realizada con ToTaL-DOAS, empleando el método de ajuste lineal por mínimos cuadrados.

Sin embargo, esta información se recibe en línea directamente desde el instrumento en la estación de monitoreo, el cual se encuentra conectada al sistema nacional, los cuales solo sirven como referencia para mostrar el estado de la calidad del aire de aquel instante. Luego, los valores obtenidos con la técnica ToTaL-DOAS desde Santiago están dentro de los valores reportados por la estación de monitoreo Parque O'Higgins del SINCA, durante el día 2011-05-14 con preemergencia ambiental, dado que la concentración del Material Particulado PM_{10} sobrepasó la norma primaria del promedio diario de $150 \mu g/m^3$.

Corrección del efecto Ring

Existe un efecto que actúa como una reducción de la densidad óptica del espectro solar de Fraunhofer y un ensanchamiento de sus líneas de absorción cuando el factor de masa de aire del espectro de absorción medido es grande, cercano al horizonte. Este efecto es conocido como **Efecto Ring**, descubierto por Grainger Y Ring (1962) [54], causado principalmente por scattering de Raman rotacional (RRS) de moléculas atmosféricas y fluorescencia por aerosoles atmosféricos.

Para todos los casos vistos, empleando DOAS pasivo, el efecto Ring fue simplemente ignorado en el algoritmo de análisis por tener una contribución débil en el rango visible. Sin embargo, mejoras significativas en el algoritmo se pueden realizar al espectro medido si el efecto Ring es compensado correctamente para remover por completo las líneas de Fraunhofer. Desafortunadamente esta operación es imposible para todos los SZA muy pequeños o muy grandes. Esto trae problemas principalmente en la recuperación de absorbentes débiles, especialmente en el rango espectral UV. De igual modo existe un modelo ampliamente utilizado para la corrección, el cual incluye un *espectro Ring*, descrito por Solomon (1987)[52].

A partir de un espectro medido $I_{medido}(\lambda)$ en Ec, (3.55), la intensidad recibida está constituida por los procesos de scattering de:

$$I_{medido}(\lambda) = I_{Rayleigh}(\lambda) + I_{Mie} + I_{Raman}, \quad (3.64)$$

$$= I_{elástica}(\lambda) + I_{inelástica}(\lambda), \quad (3.65)$$

donde los procesos elásticos de scattering de Rayleigh y de Mie representan en gran parte la radiación recibida, mientras que una pequeña porción de esta radiación es contribuida por procesos inelásticos como el scattering de Raman. Luego, aplicando logaritmo al espectro medido, conduce a:

$$\ln(I_{medido}(\lambda)) = \ln(I_{elástica}(\lambda) + I_{inelástica}(\lambda)). \quad (3.66)$$

Dado que $I_{elástica}(\lambda) \gg I_{inelástica}(\lambda)$, es posible tomar la siguiente aproximación:

$$\begin{aligned} \ln(I_{medido}(\lambda)) &= \ln\left(I_{elástica}(\lambda) \cdot \frac{I_{elástica}(\lambda) + I_{inelástica}(\lambda)}{I_{elástica}(\lambda)}\right), \\ &= \ln(I_{elástica}(\lambda)) + \ln\left(1 + \frac{I_{inelástica}(\lambda)}{I_{elástica}(\lambda)}\right), \\ &\approx -\ln(I_{elástica}(\lambda)) + I_{Ring}(\lambda), \end{aligned} \quad (3.67)$$

donde

$$I_{Ring}(\lambda) = \frac{I_{inelástica}(\lambda)}{I_{elástica}(\lambda)}. \quad (3.68)$$

Suponiendo que el efecto Ring es causado por scattering Raman rotacional, el espectro Ring $I_{Ring}(\lambda)$ se puede calcular como: el recíproco del espectro medido $1/I_{medido}(\lambda)$, Fish y Jones (1995) [53]. O también se puede derivar de las mediciones en polarización de la radiación solar esparcida, Solomon (1978) [52].

3.6.3. Errores

Además de derivar la concentración del gas traza, el procedimiento de evaluación también comprende estimar los errores aleatorios Δa_j del parámetro de escalamiento a_j [55]. Ambas tareas son resueltas con métodos lineales de mínimos cuadrados. Δa_j es proporcional a un factor determinado por el ajuste del espectro de referencia, el ajuste polinomial, el ruido en el espectro y estructuras inexplicables además que el propio ruido térmico en el detector [55]. Es importante recordar que debido a las condiciones cambiantes en la atmósfera, el ruido, y por lo tanto el error, de las mediciones individuales puede variar. Dado que este tipo de determinación del error considera solo errores aleatorios,

muchas fuentes de errores sistemático se pueden identificar. Un espectro alineado incorrectamente o cambios en la dispersión del espectro de referencia debido a un desajuste en el espectrógrafo, pueden conducir sistemáticamente a concentraciones erróneas. También, las estructuras espectrales adicionales causadas por el instrumento o por otros gases absorbentes desconocidos, a menudo introducen problemas.

Errores aleatorios de las mediciones

Cuando no existen problemas instrumentales o estructuras espectrales desconocida, los errores aleatorios que suelen ocurrir en las mediciones con DOAS, serán proporcional al ruido en los espectros. Veamos cómo se describe el error aleatorio para un solo gas absorbente bajo diferentes situaciones.

En primer lugar se considera los errores asociados de sección transversal de absorción $\sigma(\lambda)$ y la distancia de camino óptico L no son aleatorios. El error de la concentración C es proporcional al error de la sección transversal de absorción diferencial:

$$\Delta C = \frac{\Delta D'}{\sigma'(\lambda) \cdot L}. \quad (3.69)$$

El error en D' depende solo del ruido del espectro atmosférico medido y, es decir, que el error depende de $I(\lambda)$ y $I_o^L(\lambda)$:

$$\Delta D' = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_o^{(L)}(\lambda)}{I_o^{(L)}(\lambda)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I(\lambda)}{I(\lambda)}\right)^2}. \quad (3.70)$$

Si asumimos, por simplicidad, que $I_o^{(L)}(\lambda) = (1 + \alpha) \cdot I(\lambda)$, donde α representa una medida no lineal de la fuerza de la absorción. En el caso de una absorción muy pequeña, α se puede aproximar a cero, por lo que se puede escribir el error de C como:

$$\Delta C = \frac{\sqrt{2}}{\sigma'(\lambda) \cdot L} \cdot \left(\frac{\Delta I_o^{(L)}(\lambda)}{I_o^{(L)}(\lambda)}\right) \quad (3.71)$$

El error por lo tanto se aproximará a un valor constante, el cual dependerá solo de la intensidad de la luz y es independiente de la concentración. En muchos detectores la intensidad es proporcional al número de fotones contados por el detector, siendo aplicable una estadística de Poisson para el error de la intensidad. En este caso el error de la concentración será proporcional a $1/\sqrt{I_o^{(L)}(\lambda)}$.

La situación alcanza una mayor dificultad cuando se considera absorciones grandes. En este caso el error relativo de $I(\lambda)$, y posiblemente también el error en $I_o^{(L)}(\lambda)$, porque la absorción hace que la intensidad disminuya (tanto absoluta como diferencial). El error de la concentración entonces dependerá de la concentración y de la intensidad de luz.

Este tipo de tratamiento considera el error de la intensidad en dos longitudes de onda. Pero dado a que típicamente DOAS emplea un rango de longitudes de onda, el error asociado es mucho menor. Similar al cálculo de un promedio, es de esperar aproximadamente unas 10 veces menor si 200 píxeles de un detector son usados para el análisis. La mejora exacta del análisis depende de la forma del espectro el que puede ser derivado un procedimiento de mínimos cuadrados. También, es posible derivar la concentración de manera precisa incluso si el ruido del espectro es mayor que las propias estructuras de absorción [55].

Posibles errores sistemáticos

Los errores sistemáticos más comunes en DOAS son: el desajuste espectral y las estructuras desconocidas. Mientras que el desajuste espectral puede ser corregido en los espectros medidos, el solo hecho de aplicar una corrección convierte el análisis mucho más difícil [55]. Porque en contraste a un ajuste lineal por mínimos cuadrados, los métodos no lineales para corregir el desajuste del espectro no son analíticos y se debe tener especial cuidado cuando son aplicados.

Si ningún método puede corregir las estructuras desconocidas, entonces la única forma de superar este problema es identificando las fuentes de las estructuras. En el caso los espectros de referencia de estos gases tienen que ser incluidos en el análisis. Y si las estructuras son causadas por problemas de tipo instrumental, estos se deben eliminar modificando el algoritmo de análisis.



Capítulo 4

Instrumentación Óptica para mediciones con DOAS

4.1. Diseño del instrumento DOAS

El actual equipo DOAS es el resultado tras cinco años de desarrollo y mejoramiento continuo, en el cual muchas disciplinas han sido integradas para crear un instrumento que sea capaz de realizar espectroscopía de absorción óptica diferencial a trazas atmosféricas. Este equipo fue planeado para funcionar en la configuración de DOAS activo, empleando fuentes de luz artificial. Sus componentes permiten dos configuraciones de montajes, clasificados como DOAS activo biestático y DOAS activo monoestático (Fig. 4.1 y Fig. 4.2), respectivamente. También se ha construido un mini-DOAS transportable, para realizar DOAS pasivo haciendo uso de la luz natural esparcida por moléculas y aerosoles atmosféricos. Además, se implementó un sistema de óptica adaptativa por retro alimentación (*feedback*) para corregir la deflexión fototérmica de la refracción atmosférica. Potenciando también el desarrollo de softwares y hardwares para controlar remotamente el encendido y apagado de la lámpara (*Wi-Luz*), así como también la manipulación remota de los controles mecánicos para la alineación óptica del espejo plano como retro-reflector (*Wi-Driver*).

4.1.1. Sistema DOAS activo

En aplicaciones de DOAS activo se emplea luz artificial acoplada a montajes ópticos para enviar y recibir la luz propagada en la atmósfera. La detección se realiza mediante un espectrómetro ubicado al final del trayecto de la luz. Debido a las bajas concentraciones de trazas de gases en la atmósfera se requiere un camino óptico extenso, desde 100 *m* hasta 10 *km* en algunos casos, en dirección paralela al suelo. Esta aplicación es muy empleada en estudios sobre la dinámica y composición química de los gases a nivel de la tropósfera [56, 57, 58]. La elegancia del método de DOAS activo, radica en la aplicabilidad directa de la ley de Beer-Lambert, Ec. (3.6), aplicado al cálculo de concentración de un gas traza, basado en el conocimiento previo de la sección transversal de absorción, sin la necesidad de calibrar el instrumento en el campo, obteniéndose una alta precisión y excelente sensibilidad, con el uso de grandes extensiones de longitudes de camino óptico.

Dependiendo de la ubicación de la fuente luminosa y del receptor, surgen varias configuraciones geométricas de observación, de los cuales se reducen a dos grupos:

- **Montaje biestático** es cuando el camino óptico recorrido por la luz, L , es directamente la separación entre las estaciones de emisión y recepción. En consecuencia, el haz de luz cruza la columna de aire horizontal una sola vez y las estaciones están separadas entre sí por L .
- **Montaje monoestático** es cuando el emisor y receptor están en la misma ubicación, por lo que el haz de luz debe ser devuelto al punto de origen, colocando al final del trayecto un espejo reflectante. El espejo puede ser un plano reflector o un espejo retro reflector. Luego, la distancia total recorrida por el haz colimado resulta duplicada, logrando así distancias mayores en espacios estrechos, mayor sensibilidad y mayor límite de detección.

A continuación se detallan los elementos que componen ambas configuraciones: DOAS activo biestático, Fig. 4.1, y DOAS activo monoestático, Fig. 4.2.

Montaje experimental del equipo DOAS activo: Biestático

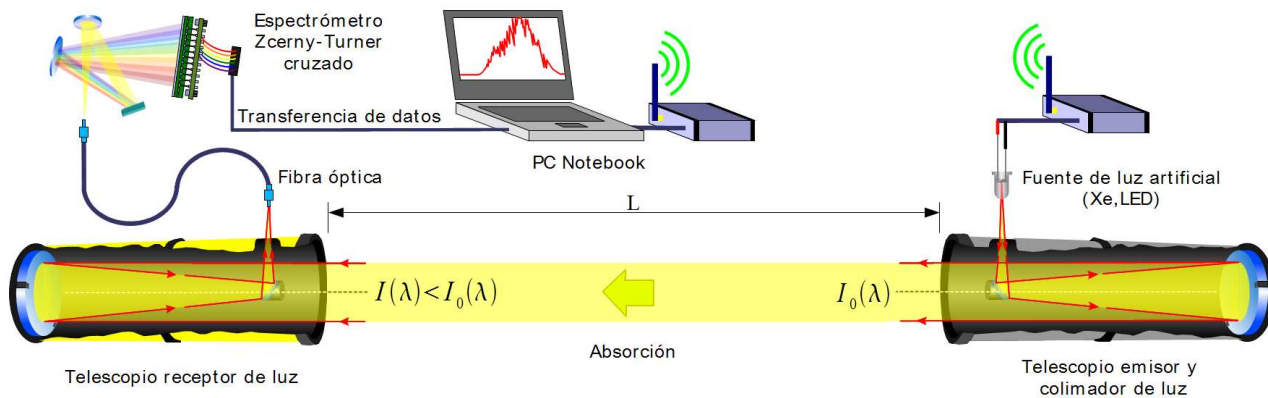


Figura 4.1: Esquema para la configuración biestático en DOAS activo.

El esquema para la configuración de DOAS activo es el más sencillo que pueda llevarse a cabo en la práctica, se trata de una instalación biestático, donde el instrumento se separa en dos estaciones, una estación está reservada para el telescopio emisor (lado derecho), encargado de propagar en forma paralela un haz de luz proveniente de alguna fuente artificial (lámpara de arco de Xe, LED), y una segunda estación donde va ubicado otro telescopio destinado a la recolección de luz que es llevado por una fibra óptica hacia el espectrómetro para su posterior almacenamiento y análisis espectral con ayuda de un software específico para la reducción de datos en un PC portátil. La distancia de la luz recorrida, L , es trivialmente la separación entre ambas estaciones.

Montaje experimental del equipo DOAS activo: Monoestático

En este esquema se muestra una instalación monoestática, en donde emisor y receptor se encuentran en una misma estación. A diferencia del montaje anterior (Fig. 4.1), se duplica el camino óptico a $2L$ ubicando un espejo plano como retro-reflector al final del trayecto óptico. Existe otra configuración monoestática (no realizada en esta tesis), llamada *coaxial*, donde un solo telescopio hace el rol de emisor y receptor con un arreglo de retro-reflectores hechos con cubos de prismas, Axelsson (1990) [59].

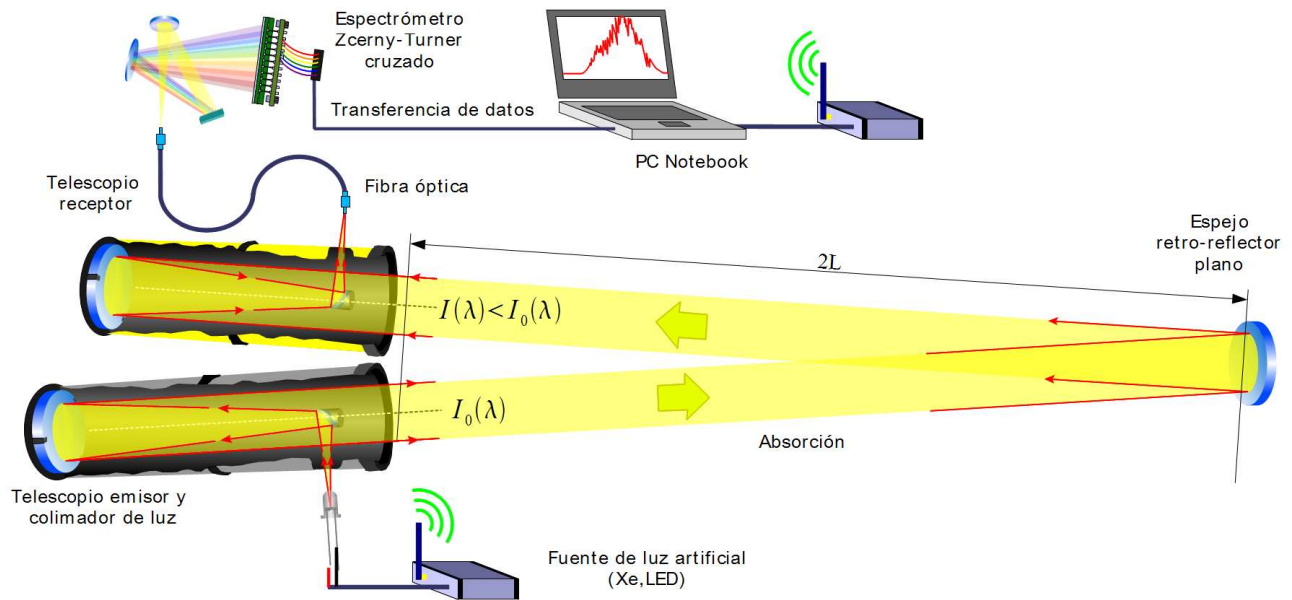


Figura 4.2: Esquema para la configuración monoestática en DOAS activo.

Independiente del montaje, escogido monoestático o biestático, la descripción del instrumento y su funcionamiento es la siguientes; Se escoge una fuente de luz artificial apropiada, con características espectrales de variación lenta (espectro de emisión continuo), es decir, los cambios de intensidad irradiada como función de su longitud de onda, deben ser de variación lenta, prioritariamente sobre la zona de la sección transversal de absorción de la molécula en estudio. Ejemplos para este tipo radiación, tenemos: la radiación de un cuerpo negro, lámparas halógenas incandescentes, diodos emisores de luz, lámpara de xenón, etc. La fuente de luz debe estar precisamente ubicada sobre el plano focal del espejo parabólico en el telescopio y centrado sobre su eje óptico. Los rayos de luz emergen desde la lámpara como un frente de ondas esféricas concéntricas. Mientras las ondas avanzan hacia el espejo principal se reflejan una vez sobre un espejo plano elíptico, cambiando su dirección hacia la superficie parabólica reflectora del espejo principal del telescopio. La reflexión sobre la superficie parabólica transforma el frente de onda esférico a un frente de onda plano, haciendo que el haz de luz termine colimado, es decir, que el diámetro del haz de salida es igual al diámetro del espejo principal del telescopio y que se mantiene constante a medida que se propaga.

Como se verá a continuación la extensión espacial de la lámpara, junto con los parámetros físicos del telescopio, introducen una divergencia en la propagación del haz, reduciendo la intensidad de luz por unidad de superficie en la posición de llegada en el sistema receptor.

El haz de luz se propaga como un frente de onda plano a través de la columna de aire, y alcanza el sistema receptor al final del camino óptico parcialmente atenuado por los efectos ya estudiados anteriormente de absorción, scattering, turbulencia atmosférica, divergencia y pérdidas por transmitancia y reflectancia en componentes ópticos.

El sistema receptor es un segundo telescopio reflector tipo Newtoniano, cuyo espejo principal es también parabólico y tiene la función de colectar parte de radiación que alcanza la estación de recep-

ción gracias al área superficial transversal del telescopio que intercepta al haz propagado. El frente de onda plano regresa como un frente de onda esférico, enfocándose sobre plano focal. El diámetro de la imagen enfocada está dada por el tamaño espacial de la lámpara de emisión, del diámetro y distancia focal de ambos telescopios y de la separación L entre ellos.

El punto focal de la imagen se hace coincidir con el núcleo de la fibra óptica del espectrómetro, cuyo diámetro es crítico, para la conservación del acoplamiento óptico entre la lámpara de emisión y el espectrómetro, pudiendo existir entre ellos una separación física de 100 m hasta 10 km . Para los casos vistos en esta tesis, el distanciamiento físico entre emisor y receptor se aproxima a 1 km .

La fibra óptica es una guía de onda, la cual comunica ópticamente el plano focal del telescopio receptor, con el espectrómetro. La luz entra al espectrómetro a través de una rendija de 20 μm de apertura, y se colima con un espejo esférico, para ensanchar e iluminar de manera uniforme toda la superficie de la red de difracción por reflexión. El poder dispersivo de la red de difracción está dada por la densidad de líneas o surcos por milímetros, unas 1200 *líneas/mm*. La luz dispersada se enfoca con otro espejo esférico sobre el plano del arreglo lineal del CCD. La aberración esférica introducida por el primer espejo colimador se cancela con la aberración esférica del segundo espejo enfocador, usando una configuración conocida como Czerny-Turner Cruzado. Cada pixel colecta una fracción estrecha del espectro de absorción medido, unos 0,14 nm , desde (197 – 657) nm . Finalmente, la señal digital producida se transforman en datos de longitud de onda λ e intensidad con unidades arbitrarias de 14 *bit*, los cuales se almacenan y procesan en un computador, aplicando el algoritmo de DOAS.

El Cuadro 4.1, sintetiza las principales características y especificaciones técnicas de los elementos que componen el sistema LP-DOAS (*Long Path DOAS*).

4.2. Estudio de la propagación de la luz como proceso de detección

Independiente del tipo de fuente de luz escogida: ampollita incandescente, LED o, lámpara de xenón, la fuente luminosa debe estar ubicada en el plano focal del telescopio emisor, cuyo diámetro tiene 20 cm y distancia focal de 1 m . El telescopio emisor acopla parte de la potencia de radiación emitida desde el telescopio, cuyo ángulo sólido (aproximado a la relación $(1/16)(d/f)^2$ que es igual a 0,0025), es decir, acopla un 0,25 % de la irradiancia total emitida a la constitución del haz de luz proyectado de manera colimada hacia la atmósfera con baja divergencia ($< 3 \text{ mrad}$). La distancia efectiva que recorre la luz, es el espacio abierto al ambiente, es en donde se producen todos los procesos de absorción, scattering y turbulencia. Al final del trayecto se detecta un haz atenuado por los efectos de interacción y ensanchado por efectos de divergencia y turbulencia. La cantidad de luz recolectada por el telescopio receptor, es dependiente de su área superficial, 176 cm^2 para 15 cm de apertura del telescopio receptor. Las especificaciones técnicas acerca de los elementos ópticos que conforman el instrumento, pueden ser consultadas en la Cuadro 4.1.

Una expresión que estima el factor de extinción χ_e , sobre la irradiancia final recibida con respecto a la irradiancia emitida es:

$$\chi_e = \frac{1}{4} \left(\frac{R \cdot r}{r_l \cdot L} \right)^2 \approx 1,66 \times 10^{-6}; \quad \text{Veces menor, cuando } L = 969m. \quad (4.1)$$

Especificación instrumental del sistema LP-DOAS

Componente	Característica	Descripción
<i>Telescopio emisor</i>	Clase	Reflector Newtoniano
	Diámetro	203 mm
	Distancia focal	1000 mm
	Razón focal	$F/D = 5$
	Divergencia	2,5 mrad
<i>Telescopio receptor</i>	Clase	Reflector Newtoniano
	Diámetro	150 mm
	Distancia focal	435 mm
	Razón focal	$F/D = 2,9$
	Divergencia	5,7 mrad
<i>Reflector</i>	Clase	Reflector plano
	Diámetro	200 mm
	Material	BK7
	Precisión	$\lambda/4$
	Recubrimiento	Aluminio, espesor de 1000 Å
	Montura	Trípode Manfrotto.
<i>Lámpara</i>	Clase	LED Blue Royal M455L2
	Tamaño	5 mm \times 5 mm
	Potencia	1600 mW
<i>Fibra óptica</i>	Clase	Fibra de Cuarzo Multi-modo, NA=0,22
	Tamaño	400 μm
	Largo	2 m
<i>Espectrómetro</i>	Clase	Czerny-Turner Cruzado, HR4000 Ocean Optic
	Distancia focal	110 mm
	Tamaño de slit	100 μm
	Grating	1200 líneas/mm, optimizado a 300 nm
<i>Detector</i>	Clase	3648 píxeles, Toshiba TCD1304AP linear CCD array
	Rango de medición	197 - 657 nm
	Resolución espectral	0,14 nm por pixel
	Tamaño de pixel	8 μm \times 200 μm
	Bit	$2^{14} = 16384$
<i>Cámara</i>	Clase	CMOS DCC1545M (Thorlabs)
	Color	Monocromática
	Resolución	1280 \times 1024 píxeles, 1,3 Mp
	Tamaño de pixel	5,2 μm \times 5,2 μm
	Bit	$2^8 = 256$
<i>Motor de paso</i>	Clase	Actuador movimiento lineal, Coruzet 80 910 002
	Consumo eléctrico	5,6V
	Paso	0,0167 mm
	Precisión de posición	< 0,01 mm
	Desplazamiento máximo	10 mm
	Carga axial	100N (10,2kg), 58N (5,9kg) a 100Hz

Cuadro 4.1: Especificación técnica del sistema de medición LP-DOAS activo biestático.

donde $R = 0,075 \text{ m}$, es el radio del espejo del telescopio receptor, donde $r = 0,1 \text{ m}$, es el radio del espejo del telescopio emisor y donde $r_l = 0,003 \text{ m}$. es el radio de la fuente radiante. Esta cantidad es independiente de la distancia focal de cualquiera de los telescopios pero es proporcional al producto del área de los dos espejos, e inversamente proporcional al área de la fuente radiante. La densidad de

iluminación ó el brillo del spot enfocado en el plano focal del telescopio receptor, se deriva como:

$$D_b = \frac{P_l \cdot \chi_e}{\pi \left(\frac{r \cdot F}{L}\right)^2} \approx 75 \frac{W}{m^2} \quad (4.2)$$

donde P_l , es la potencia de emisión óptica de la lámpara (LED_{Blanco}) $\approx 300mW$, el término en el denominador es el área del spot enfocado, donde $F = 0,45m$, es la distancia focal del telescopio receptor, Así el radio del spot enfocado es $R_f = r \cdot F/L$ correspondiente a un valor aproximado de $\approx 46,4\mu m$ de radio (menos de $\approx 93\mu m$ de diámetro). Este cálculo muestra que la potencia incidente por área de superficie o irradiancia del spot enfocado es de $75W/m^2$.

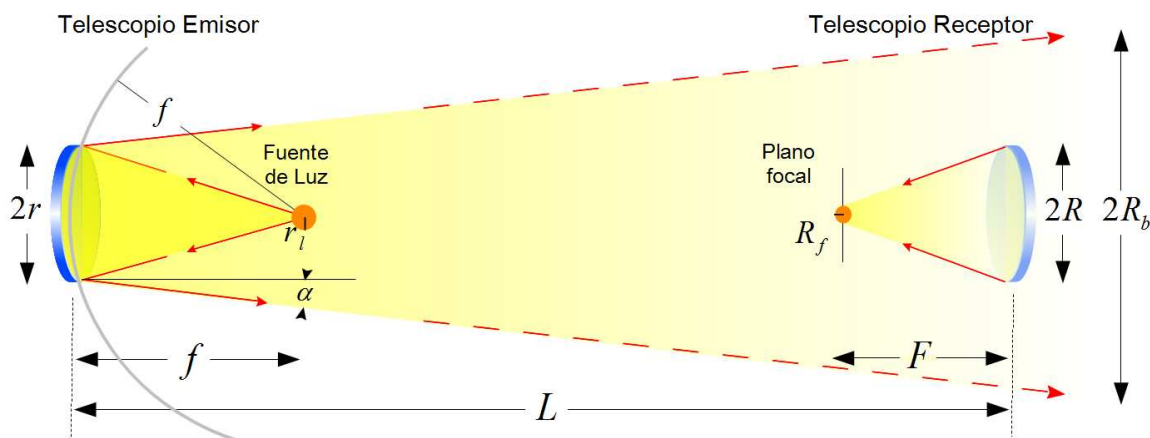


Figura 4.3:

Esta cantidad de energía entra completamente en la fibra óptica con núcleo de $400\mu m$ de diámetro, y es llevada al espectrómetro de alta resolución Ocean Optic HR4000 de resolución $0,14 \text{ nm.}$ por píxel, para la obtención del espectro. Posteriormente, las mediciones se almacenan en un PC notebook portátil y se analizan con un software especialmente desarrollado para que realice esta función, que emplea el protocolo de evaluación descrito anteriormente.

4.3. Diodo emisor de luz, LED

Los LEDs son fuentes de luz reconocidas para llevar a cabo la espectroscopía de absorción diferencial. Estos por lo general emiten un espectro suave y continuo, dentro de un ancho de banda que varía entre los 10 a 60 nm. Con el tiempo, han mejorado la intensidad de brillo y la extensión del rango espectral de emisión, desde el IR cercano hasta longitudes de onda cortas del UV.

Comercialmente se muestra en Fig. 4.4 el espectro de emisión para una familia de LEDs de alta eficiencia, proveniente de algunas de las casas electrónicas en Concepción, cuya distribución de emisión barren por todo el rango espectral visible, desde el color violeta en $399,4 \text{ nm,}$ hasta el color rojo en $659,5 \text{ nm,}$ incluyendo el color blanco que tiene una fuerte componente azul, cuya emisión está centrada en $455,9 \text{ nm.}$ Diferencias sustanciales se pueden encontrar en LEDs del mismo color con respecto al centro de línea de emisión, un total de 27 nm entre las diferentes casas comerciales. Para la detección

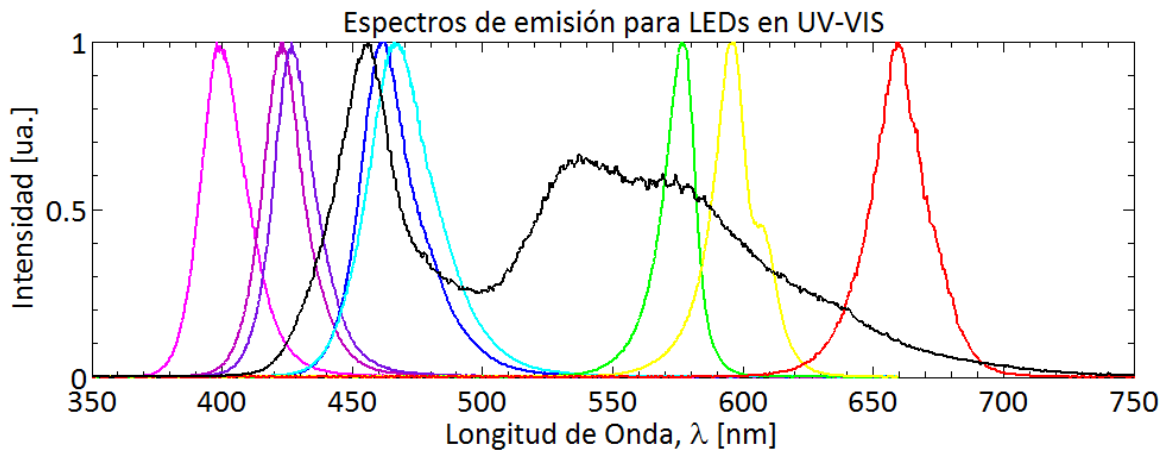


Figura 4.4: Intensidad espectral para una serie de LEDs de varios colores, cuyas líneas de emisión central desde izquierda a derecha son: 399,4 nm (violeta 1); 423,1 nm (violeta 2); 426,8 nm (violeta 3); 455,9 nm (blanco); 461,9 nm (azul 1); 467,0 nm (azul 2); 576,9 nm (verde); 595,9 nm (amarillo) y 659,5 nm (rojo).

de NO_2 en el rango de (430 – 450) nm, resultan útiles los LEDs de color azul, así como también los LEDs blancos, por tener una fuerte componente en el color azul, en torno a los 455,9 nm de emisión principal, ver Fig 4.5. Por el momento el resto de los colores: verde, amarillo y rojo no serán utilizados pero eventualmente el LED rojo resultaría utilizable para la detección de NO_3 en el intervalo de (600 – 670) nm. En términos de potencia eléctrica su consumo es aparentemente baja, solo 100 mW (3,6 V con 28 mA), por lo que la potencia óptica total emitida representa varios órdenes menor que las fuentes de luz térmicas convencionales. Sin embargo, se debe recordar que la emisión ocurre en una banda espectral relativamente estrecha, con $FWHM \approx 25$ nm y en un área pequeña del orden de 100 μm de diámetro. De hecho la energía emitida por unidad de área llega a ser comparable con la potencia de una lámpara incandescente. En algunos casos de LEDs más modernos, la intensidad espectral supera a la intensidad de cualquier fuente luminosa, con excepción de la emisión láser.

Apuntando hacia esa dirección, en la búsqueda de la intensidad espectral, se ha ensayado la propagación colimada un LED blanco de 100 mW a través de la columna de aire abierta con una extensión de 1 km, siendo capaz de colectar parte de la radiación emitida al final del trayecto óptico y medir el correspondiente espectro de absorción $I_{medido}(\lambda)$, tal como se mostró anteriormente, para el análisis de DOAS activo, ver Fig. 3.15. Más tarde, se adquirió un nuevo LED más potente, se trata del LED Blue Royal M455L2 de Thorlabs, con potencia de consumo eléctrico de 5,6 W (3,5 V con 1600 mA), centrado en $\lambda = 455$ nm con ancho de línea (FWHM) de 24,7 nm. Las características de emisión más la distribución angular de emisión se muestran en Fig. 4.6.

El enorme esparcimiento en la emisión LED, se produce por un elemento difusor adherido al semiconductor LED, como consecuencia, la radiación emitida es esparcida en todas las direcciones posibles (media esfera de ángulo sólido de 2Ω), desde 90° a -90° , según el gráfico polar visto en Fig.4.6.(b).

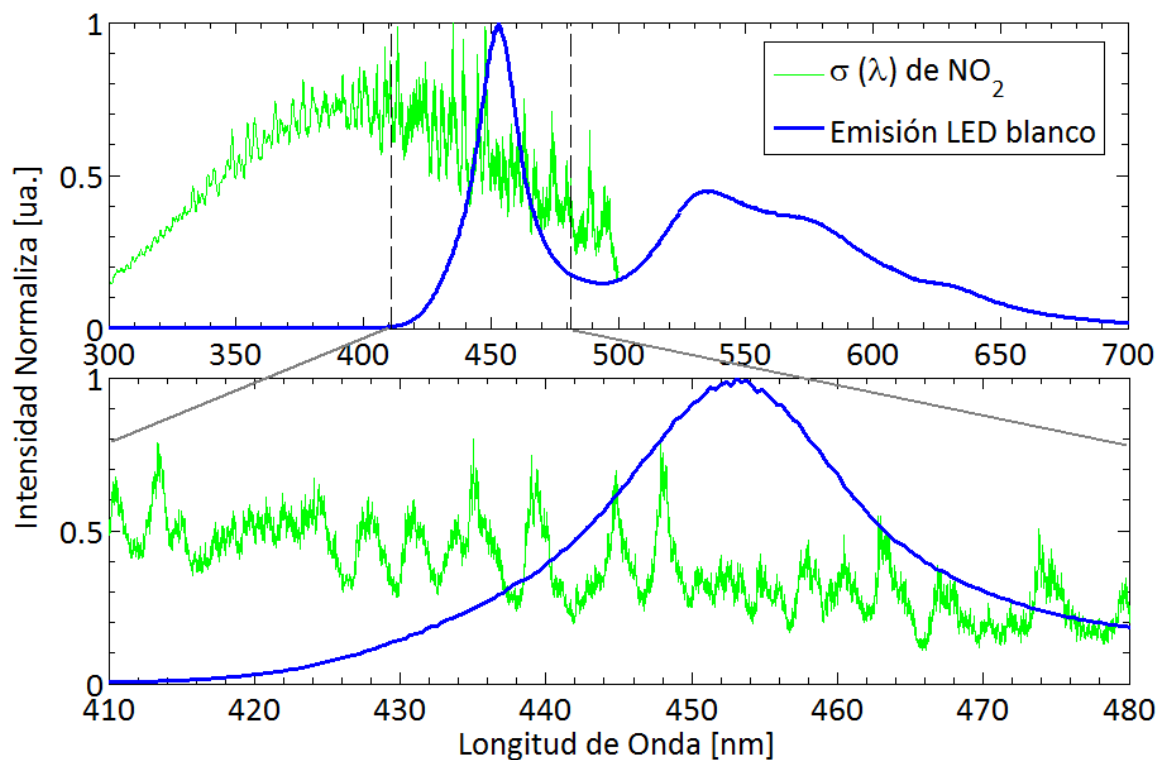


Figura 4.5: Elección de LED de color blanco en función de la superposición con las estructuras espectrales de mayor prominencia de la sección transversal de absorción para NO_2 , contenidas entre las longitudes de onda (432 – 450) nm .

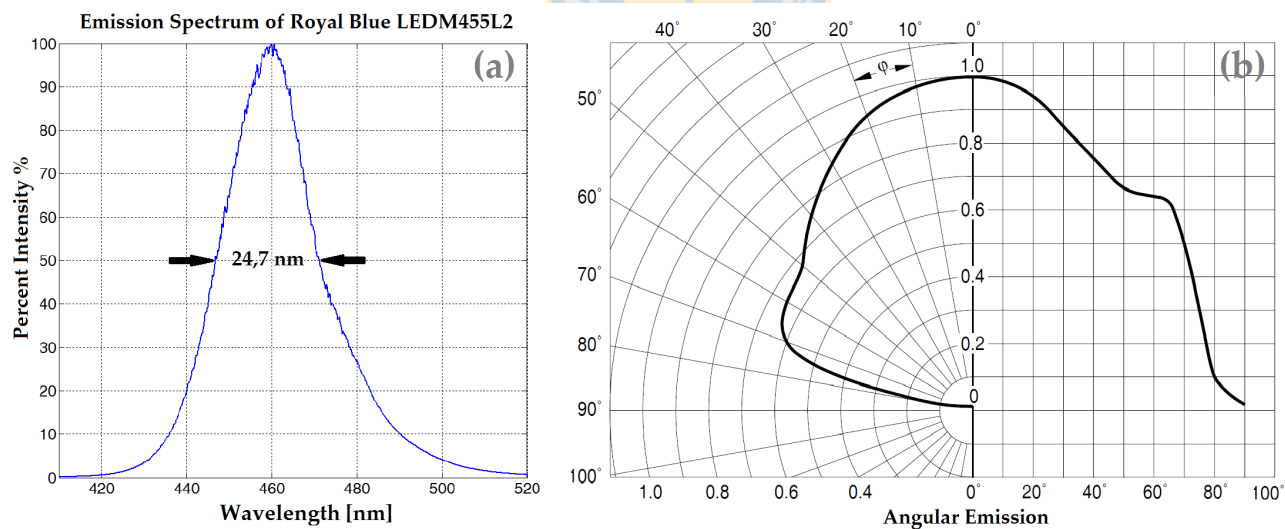


Figura 4.6: Caracterización de emisión del LED M455L2 Royal Blue de Thorlabs empleado: (a) Espectro de emisión, centrado en 460 nm y con un ancho de banda correspondiente a $FWHM = 24,7$ nm ; (b) Gráfico polar-lineal sobre la distribución angular de emisión, con irradiancia normalizada.

4.3.1. Optimización de acoplamiento de luz

La potencia óptica P_{opt} medida a un metro de distancia con respecto al LED (aplicando un voltaje referencial de 3,6 V nominal y 700 mA de corriente), es solo 14 μW . Cuando se practica un acoplamiento efectivo integrando una lente esférica¹, ubicada en frente del LED, e igualando la apertura numérica del telescopio ($NA = 0,1$) y manteniendo 1 m de separación, se consigue aumentar la potencia óptica a un valor cercano a 1,8 mW, incrementando unas 128 veces al valor inicial de 14 μW .

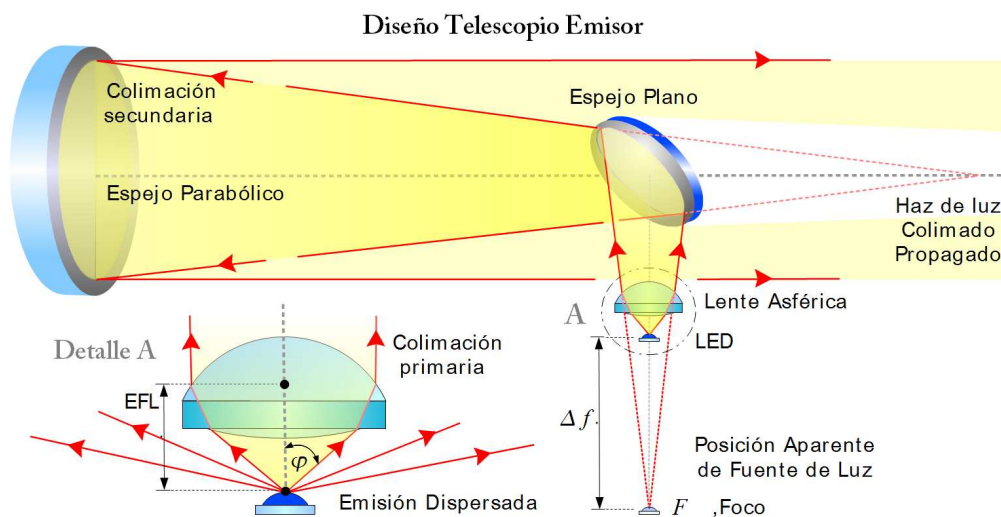


Figura 4.7: Al acoplar una lente esférica se consigue maximizar la conversión de potencia óptica emitida por un LED ampliamente esparcida en un haz colimado propagado hacia el espacio libre, con baja divergencia.

Como vemos, el uso de una lente esférica como colimador primario aumenta considerablemente la eficiencia en sistemas de iluminación, dado a que la lente usada tiene una razón focal extremadamente baja (apertura de $f/d = 0,7$). Por esta razón, la lente se debe ubicar muy cerca del LED (ver Fig. 4.7), a unos 4,3 mm de separación (distancia de trabajo), capturando por la refracción sobre la primera superficie de lente la mayor cantidad de rayos de luz emitida por el LED, logrando así acoplar aproximadamente $\varphi = 70^\circ$ con respecto al centro del eje óptico del lóbulo de radiación emitida por el LED azul, ver Fig. 4.6.(b).

Teóricamente los rayos de luz que emergen desde una fuente puntual sobre la distancia focal en una lente esférica se propagarán como un haz colimado con divergencia cero pero debido a la extensión espacial de la fuente misma (5×4 mm), resultará en un haz colimado con una mediana divergencia ($> 0,1$ rad). Adicionalmente, el haz también divergirá aún más si, es que la fuente luminosa no está colocada exactamente a la distancia focal de la lente, ya sea en posiciones intrafocal (menor a f) y extrafocal (mayor a f). Para propagar eficientemente un haz de luz paralelo con baja divergencia

¹Una *lente esférica* se caracteriza por que el radio de curvatura de su superficie cambia con la distancia con respecto al centro del eje óptico, minimizando con ello las aberraciones esféricas y la coma que presentan las lentes esféricas simples. El uso de lentes esféricas pueden reemplazar el uso de dobletes y tripletes esféricas, reduciendo así el número de elementos y con ello minimizando el peso y las pérdidas totales de transmisión de luz a través de un sistema óptico

(> 3 *mrad*), se sacará provecho a la extensión espacial del LED junto con un desenfoque intencional para igualar la divergencia del haz acoplado con la apertura numérica del telescopio reflector ($F_{Tel} = 1000 \text{ mm}$, $d = 203 \text{ mm}$), consiguiendo así, después de este último, un haz colimado de 3 *mrad* de divergencia, ver Fig. 4.7.

4.4. Descripción del controlador electrónico para la lente correctora

Durante el *Capítulo V*, se describirá en extenso el desempeño un sistema óptico de corrección activa para compensar las deflexiones en los haces ópticos por efecto de la refracción del aire, que afecta el acoplamiento óptico cuando los haces de luz arriban en el telescopio receptor y espectrómetro. El propósito principal del dispositivo es poder llevar a cabo las mediciones con DOAS activo de manera prolongada en el tiempo, sin interrupciones. Por medio de este dispositivo, se puede completar un registro para una serie temporal de la evolución de gases trazas en torno a Concepción, específicamente para NO_2 .

A continuación se describen las principales partes que conforman el dispositivo, iniciando por la interface que controla los motores de paso, los cuales mueven una lente biconvexa ($f=60\text{cm}$ de foco y $d=50\text{mm}$ de diámetro) a través de un plano transversal al eje óptico, cubriendo un área de $10 \times 10 \text{ mm}$. El sistema de control para los motores de paso se realiza por medio del micro-controlador PIC 16F84 – 10/P, de la empresa Microchip Technology Inc.². Se empleó una frecuencia de operación de 4MHz, comandada por un oscilador de cristal de alta velocidad. Su programación se realizó en lenguaje de máquina ensamblador (*Assembler*). Placa electrónica controladora o hardware construida se muestra en Fig. 4.8.

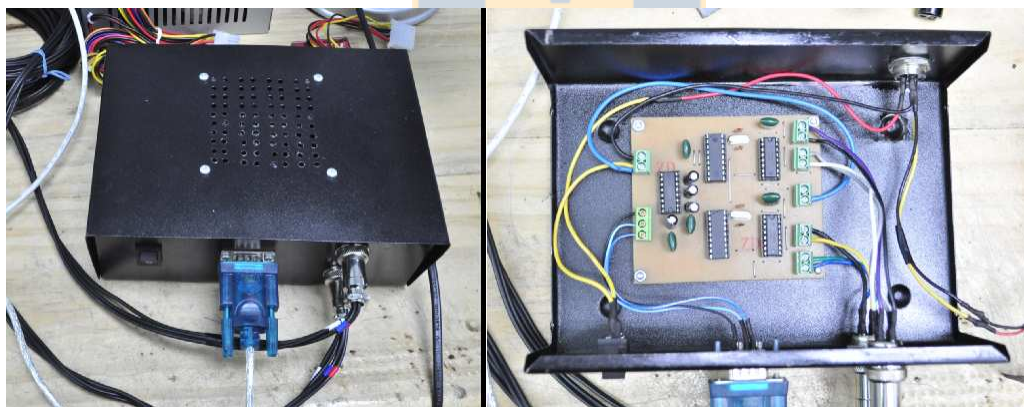


Figura 4.8: Placa electrónica controladora del dispositivo de óptica activa, construida en base del micro-controlador PIC 16F84 – 10/P. La tarea de este micro-controlador es manipular con una precisión de $16,7 \mu\text{m}$ por paso, el movimiento axial de dos motores de acción lineal para trasladar una lente sobre un área de $10 \times 10 \text{ mm}$.

Cada motor de paso es un actuador de movimiento lineal que se dirige con un micro-controlador

²Como características generales del micro-controlador PIC 16F84 – 10/P, se puede decir que este dispositivo posee una memoria de programa tipo ROM Flash de 1024 posiciones de 14 bits cada una, una memoria de datos dividida en 2 áreas: un área RAM constituida por 22 registros de propósito específico y 68 registros de propósito general, y un área EEPROM de datos formada por 64 registros de 8 bits. Posee 2 puertos de comunicación de 5 y 8 bits, respectivamente, y su Unidad Lógica Aritmética es de 8 bits. Por los requerimientos de velocidad involucrados

independiente, con una programación similar para ambos. Su operación es manipulada a través de una interfaz gráfica de usuario en computador, diseñada con la herramienta **GUIDE** del programa **Matlab**. La comunicación y transferencia de información es vía puerto RS232. Para esto último, se utilizó el circuito integrado MAX232, el cual se encarga de adecuar la señal de voltaje desde el computador a valores permitidos por el micro-controlador. Finalmente, la señal de salida de cada PIC, se incorporó el driver L293NE para administrar y satisfacer los requerimientos de corriente necesarios en la señal de control de pasos. La interface o software desarrollado se muestra en Fig. 4.9.

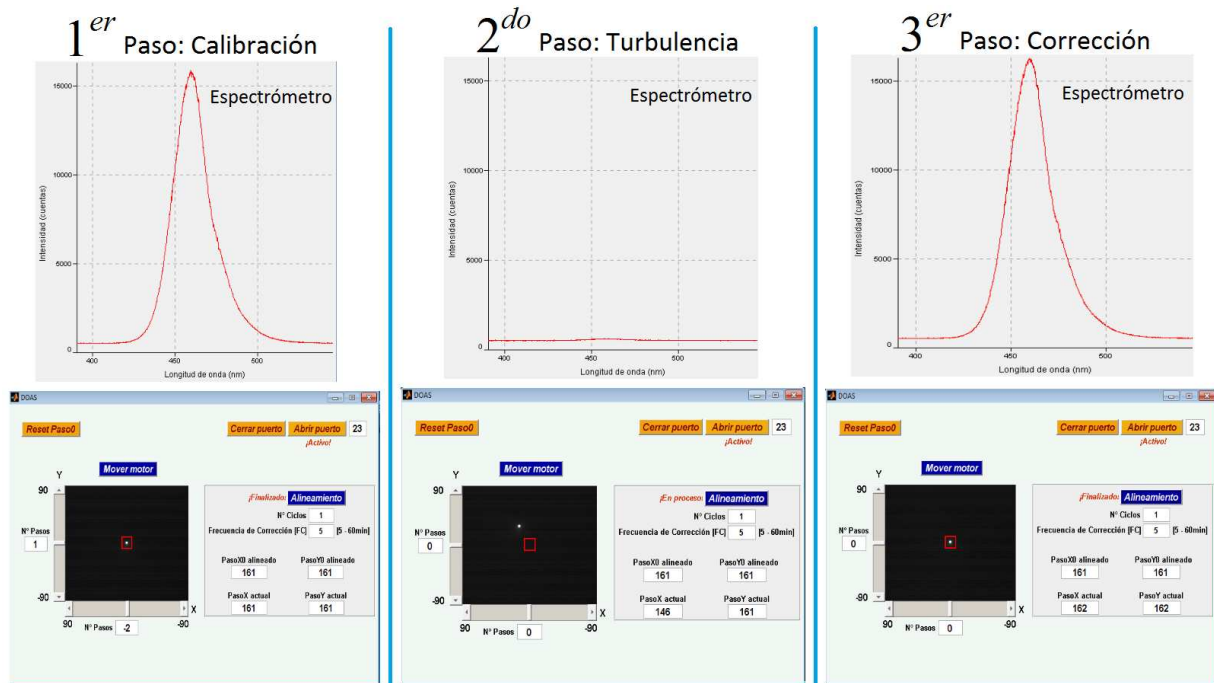


Figura 4.9: Interface desarrollado con la herramienta **GUIDE** del programa **Matlab** diseñada para manipular la lente correctora. La lógica en el funcionamiento del Software, se sintetiza a tres etapas: *Calibración*, *Turbulencia* y *Corrección*. También se muestra la respuesta del espectrómetro tras cada una de las etapas, además de una imagen actualizada del sistema durante cada iteración.

La manipulación del programa contempla un modo de operación *manual*, por medio de botones (arriba, abajo, derecha e izquierda) y entradas con números de pasos discretos para alinear y calibrar el spot enfocado sobre el centro de la cámara (marcado por el cuadrado rojo), instancia necesaria para maximizar la señal de acoplamiento óptico recibido por la fibra óptica hacia el espectrómetro. El otro modo de operación es de tipo *automática*, el cual restablece todos los corrimientos y desajustes en la alineación óptica, sin importar el origen de este (suponiendo que el origen de los desajustes son debidos a deflexiones por refracción atmosférica). Después de este punto el sistema se auto ajusta periódicamente cada 5 minutos. La detección en la diferencia de las coordenadas en los pixeles del centro spot, entre la primera imagen de calibración y la imagen posterior movida por turbulencia es registrada, esta información se convierte a número de pasos aplicados a cada motor X e Y, necesarios para la recuperación de la alineación óptica y más importante aún, del restablecimiento de la señal del espectrómetro, para el algoritmo de DOAS. Dentro de cada periodo de 5 minutos, el programa contiene 4 sub-ciclos de aproximación: grueso ($\sim 90 - 10$ pasos) y fino ($\sim 3 - 1$ pasos).

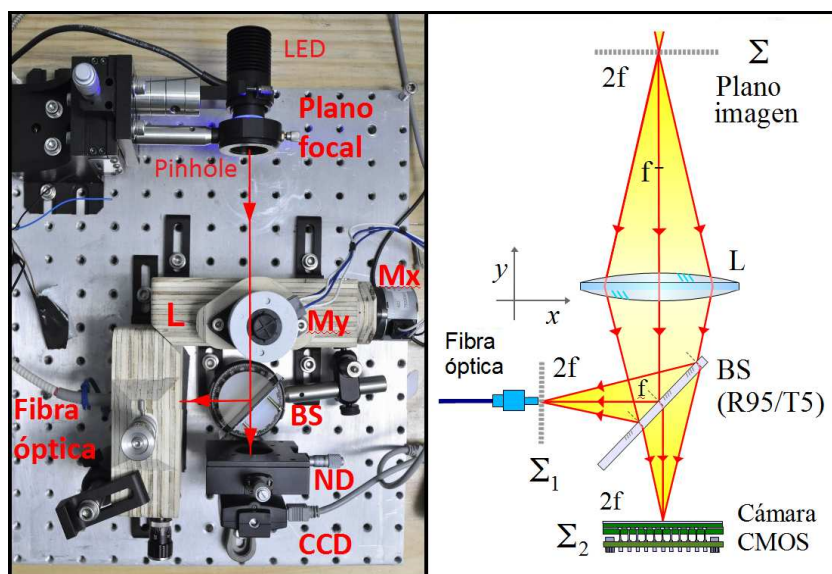


Figura 4.10: Banco de prueba de laboratorio para el sistema de corrección activa: a la **derecha**, se muestra el diagrama teórico de la aplicación para la corrección activa, en base a la información de retro alimentación por parte de la cámara CMOS ubicada en el plano Σ_2 , la fibra óptica va ubicada sobre el plano Σ_1 , ambos planos se crean por la intersección de un divisor de haz (BS) desbalanceado 95 % de reflexión y 5 % de trasmisión; a la **izquierda** se muestra la implementación física del sistema de corrección.

La lente L reproduce la imagen original del plano Σ , enfocada previamente por el telescopio, en dos planos auxiliares Σ_1 y Σ_2 , porque están finitamente conjugados en razón 1:1, conservando constante el tamaño de la imagen original. Esta configuración se produce cuando la distancia entre la lente L y el plano imagen Σ es exactamente dos veces la distancia focal de la lente, $2f$ (120 mm). La imagen reproducida por la lente se enfoca a $2f$ detrás de esta. Esta imagen es dividida en los planos Σ_1 y Σ_2 por la intersección de un divisor de haz (BS) desbalanceado, 95 % de reflexión y 5 % de trasmisión. Ver detalles en Fig. 4.10

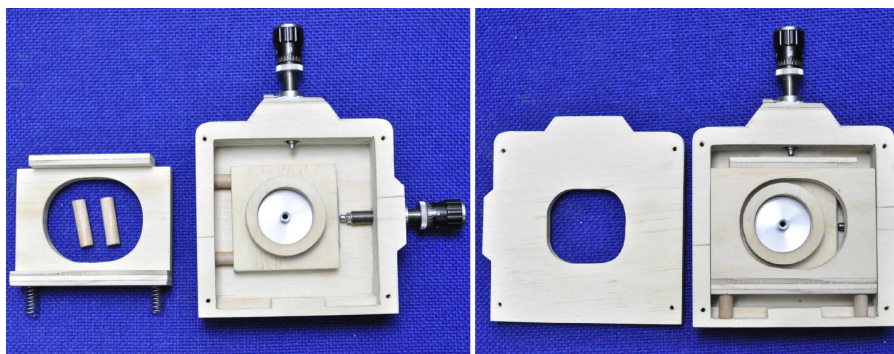


Figura 4.11: Detalle del mecanizado en madera laminada para la montura óptica, el cual cumple el rol de acoplamiento óptico para la fibra óptica. Se construyó una segunda montura óptica similar a esta, para albergar la lente L junto con los motores de paso axial X e Y.

4.4. DESCRIPCIÓN DEL CONTROLADOR ELECTRÓNICO PARA LA LENTE CORRECTORA 105

Se fabricó un montura electro-opto-mecánica para albergar óptica de 2" pulgadas de tamaño, la que está fabricada en base de madera terciada laminada, debido a la no existencia de tal producto en el mercado con, con características de traslación transversal de $10 \times 10mm$ de recorrido. Ver detalles en Fig. 4.11



Figura 4.12: Esquema de medición con DOAS en configuración biestática con dispositivo de óptica activa para mediciones prolongadas en el tiempo. El telescopio emisor está ubicado en la parte alta de la torre del Campanil en la Universidad de Concepción, mientras que el telescopio receptor junto con el módulo de óptica adaptativa más el espectrómetro yacen en la terraza del octavo piso del edificio *Concepto & Estilo* ($36^{\circ}49'19,12''S$ $73^{\circ}02'37,71''O$), acumulando 938 m de trayecto óptico entre ambas estaciones.

En la Fig. 4.12 se muestra la implementación en el campo, para someter a prueba el dispositivo integrado de óptica activa sobre el instrumento con DOAS activo para efectuar la corrección en la deflexión de un haz de luz por las fluctuaciones en la refracción del aire. Los principales resultados de esta implementación se encontrarán en el desarrollo del *Capítulo 5*, específicamente en la *Sección 5.1.3*.



Capítulo 5

Implementación Instrumental para Diversas Plataformas de Observación

A esta altura del trabajo se ha descrito un conjunto de herramientas tanto en conocimientos sobre óptica atmosférica como en el uso de técnicas de espectroscopía y de los algoritmos para la reducción de las mediciones, también se ha desarrollado la instrumentación electro-opto-mecánica necesaria para hacer las mediciones aplicadas en el campo. Por ello se procede a implementarlas en aplicaciones relacionadas con la detección de trazas de gases en la atmósfera abierta.¹

Tan pronto como se lograron medir y calcular concentraciones entorno al centro de Concepción en configuraciones activas, empleando un diodo emisor de luz como fuente luminosa para realizar mediciones espectroscópicas activas a partir de la absorción óptica diferencial, fue imprescindible contar con un confiable sistema de alineación óptica, para lograr recolectar suficiente luz durante el proceso de detección y culminar con el procesamiento de los espectros para la cuantificación de la concentración de una especie, con respecto a la cantidad de luz absorbida.

Pero, a pesar de haber resuelto los inconvenientes en ejecutar una alineación óptica precisa a través de extensas distancias, la propia variación atmosférica diurna (cambio de temperatura, presión y humedad relativa entre el día y la noche), produjo efectos no deseados sobre el cambio en la dirección del haz propagado a través del aire, transformándose en una pérdida total o parcial del acoplamiento entre los sistemas de recepción y detección, significando una interrupción durante el proceso de medición.

La solución implementada al problema de pérdida de acoplamiento óptico, culminó en un simple, pero elegante dispositivo, que radica su funcionamiento en una de las leyes más básicas de la óptica geométrica para la formación de imágenes con una lente simple. La implementación llevada a la práctica, resuelve y corrige las deflexiones por causas foto-térmicas, evitando la pérdida de acoplamiento óptico, ampliando extensamente los periodos de medición (de un par de horas a varios días).

A continuación se presenta en detalle ambas implementaciones, en las cuales se promueve y expande

¹Sin embargo, muchas otras aplicaciones son deducibles e implementables, a partir de los mismos fundamentos que describen la emisión, recepción y propagación de la radiación electromagnética a través de la atmósfera. Ejemplos de aplicaciones en el área de telecomunicaciones resultan triviales, donde, en forma análoga al trabajo que desempeña una fibra óptica en la transmisión de datos, podría ser complementada por una "columna óptica" propagada a través del aire.

el uso de LEDs como fuentes luminosas económicas de bajo consumo para mediciones de espectroscopía de absorción óptica en el medio ambiente.

5.1. Corrección dinámica del efecto de deflexión fototérmica para mediciones prolongadas con instrumentos de DOAS activo.

Presentamos un nuevo dispositivo automatizado para instrumentos de medición de trazas de gases atmosféricos que emplea la técnica *Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy* (LP-DOAS), el cual corrige los efectos de deflexión foto-térmicos debido a la refracción atmosférica causada por las fluctuación diurnas de temperatura local de una estación de medición, permitiendo a instrumentos con plataformas de observación con DOAS activo (estático y biestáticos), medir por periodos prolongados de tiempo. La corrección se hace efectiva cuando se interviene el plano focal del telescopio receptor con una lente movable en el plano transversal a su eje óptico, ubicada a $2f$ con respecto al plano imagen del telescopio, reproduciendo a $2f$ por detrás de la lente, la imagen de la fuente artificial. Esta es una configuración muy simplificada, en donde cualquier corrimiento sobre la ubicación de la imagen en el plano focal $(\Delta x, \Delta y)$, es compensada con una traslación $(\frac{\Delta x}{2}, \frac{\Delta y}{2})$ de la lente. Por medio del *feedback* de una cámara CCD sencilla, se consigue un acoplamiento constante entre el spot de luz enfocado por el telescopio receptor (ϕ $93\mu m$) y el núcleo de la fibra óptica (ϕ $400\mu m$) del espectrómetro, permitiendo medir sin interrupción en el tiempo, la evolución dinámica de diversas trazas de gases atmosféricos. Este dispositivo es un nuevo diseño en donde se aprovecha la intervención del plano focal de telescopios receptores, ampliando el rango de aplicaciones en instrumentación *Long-path* DOAS e *Imaging* DOAS.

5.1.1. Introducción

Hoy en día, los temas relacionados con el medio ambiente tienen gran interés a nivel mundial. Los efectos sobre el deterioro de la salud humana y el daño global debido a la contaminación atmosférica tienen relación directa, principalmente por la concentración de trazas de especies gaseosas contaminantes, su distribución espacial, del periodo de exposición y el tiempo promedio de permanencia de los gases traza en la atmósfera con las personas.

Dada esta situación, surge la necesidad de observar la dinámica de trazas de gases atmosféricos. Por ello, se impone como requisito tener el conocimiento de sus concentraciones y como estas se distribuyen en el espacio y el tiempo. Frente a esto, se hace imprescindible tener registros extendidos en el tiempo, para estimar como diversos factores tanto de origen natural como antropogénico modifican la abundancia de diversas especies en el medio ambiente.

La técnica espectroscópica sobre la absorción óptica diferencial (DOAS) introducida por D. Perner y U. Platt en 1976 [66], se basa en el simple principio de la absorción clásica de la luz, por medio de la ley de absorción de Beer-Lambert [4, 5], la cual ha demostrado ser una herramienta poderosa para cuantificar la concentración o la densidad de varios tipos de trazas de gases en la atmósfera.

Durante los últimos años, se ha probado que los diodos emisores de luz o LEDs, representan una alternativa atractiva como fuente luz, para aplicaciones espectroscópicas atmosféricas [8, 9, 10], gracias a sus propiedades, tales como: la estabilidad espectral de emisión, alto brillo, tamaño reducido, bajo

consumo eléctrico, largo tiempo de vida (50.000 hr) y muy económicas, en contraste con las clásicas lámparas de arco de xenón. Dado que estas últimas tienen las siguientes desventajas: (1) La lámpara emite algunas líneas de emisión atómicas discretas, cuya intensidad varía con el tiempo y con la posición del plasma confinado dentro del bulbo, las cuales puede causar interferencia en la evaluación de los espectros. (2) Entrada de luz parásita (stray light) hacia el espectrómetro, debido al amplio rango espectral de emisión [8]. (3) Baja eficiencia de conversión a potencia óptica, el resto de la potencia es transformada en calor, la cual debe ser removida. (4) Bajo tiempo de vida de operación, desde 200 a 2000 horas (1 a 12 semanas de operación continua). (5) Alto voltaje de arranque en el encendido $\sim 30kV$, el cual representa un riesgo de electrocución, el cual también produce fuertes interferencias electromagnéticas, interfiriendo con otros equipamientos eléctricos. (6) Probabilidad de explosión del bulbo, por la alta presión de esta.

Sin embargo, la propagación de un haz de luz colimado en un medio isotrópico, tal como en la atmósfera abierta, está lejos de ser rectilínea en el tiempo y sin haber sufrido distorsiones, debido a que el índice de refracción del medio, depende localmente de las continuas fluctuaciones del tiempo atmosférico (presión, temperatura y contenido de vapor de agua), creando efectos ópticos de turbulencia (deflexión y centelleo) [71].

Este tipo de turbulencia, modifica la dirección de propagación del haz, afectando directamente a los instrumentos LP-DOAS activos bi-estáticos, sin importar que tan robusta y estables sean las monturas mecánicas que sostienen la óptica, cambiando la posición del spot enfocado en el plano imagen del telescopio unos pocos milímetros ($< 1mm$, LP=1km y $\Delta T = 12^\circ C$), suficientes para tener una pérdida total del acoplamiento de luz hacia el núcleo de la fibra óptica. Por lo tanto, el realineamiento del telescopio receptor será frecuentemente necesario durante un periodo completo de medición. Se presenta aquí, un dispositivo de alineación automática que trabaja de manera exitosa bajo condiciones de gradientes de temperatura que fluctúan con el tiempo atmosférico.

5.1.2. Refracción atmosférica sobre una señal LP-DOAS

Es conocido a través de la teoría de turbulencia de Kolmogorov [35, 37] que cuando la rapidez de un flujo de aire aumenta gradualmente, el flujo transforma su estado laminar a turbulento, produciendo vórtices y remolinos decrecientes en tamaño, mezclando masas de aire adyacentes entre sí, para dar paso a las fluctuaciones de temperaturas locales, con lo cual modifica la densidad del aire y consecuentemente el índice de refracción del medio. Estos cambios aleatorios sobre n , perturban la fase y la amplitud del frente de onda óptico causando variaciones en la intensidad o centelleo, efecto típicamente conocido como *seeing atmosférico*, responsable de la degradación de la resolución en imágenes astronómicas, y cuya corrección es posible gracias a óptica adaptativa, desarrollada vertiginosamente hoy en día, para ser aplicadas en instrumentación astronómica de gran apertura [86].

Para nuestros propósitos, estamos interesados en garantizar una medición sin interrupciones y prolongada en el tiempo. Por ello se debe asegurar el acoplamiento constante entre la fuente de luz propagada y el sistema de recepción. Los efectos de turbulencia citados anteriormente en adición a la propia anisotropía del aire más el ciclo natural del tiempo atmosférico agregan a una escala macroscópica, otras perturbaciones ópticas observables, las cuales tienen relación directa con las fluctuaciones o desvíos de la dirección de propagación de un haz de luz colimado. Precisamente, la refracción at-

mosférica y su efecto sobre la deflexión de la luz, causa la desalineación en dispositivos de medición LP-DOAS activos, tanto estáticos como biestáticos.

La refracción atmosférica causa la deflexión de un haz de luz, efecto conocido como *espejismo* o *mirage*, efecto que será sensible a cualquier parámetro que pueda perturbar el índice de refracción del aire. Bajo las condiciones normales de una atmósfera estándar, es decir bajo los parámetros termodinámicos de temperatura absoluta, presión atmosférica, y la cantidad de vapor de agua (humedad relativa), controlarán las fluctuaciones sobre el índice de refracción del aire. Bajo este punto de vista, es posible estudiar la magnitud de las deflexiones o desvíos sobre un haz de luz propagado horizontalmente, buscando cuales de los factores $(p, T, \%H_2O)$ contribuye mayormente a las fluctuaciones del índice de refracción estimando su derivada temporal dn/dt . Estas variaciones son descritas en términos de los gradientes de presión y temperatura usando en ambos, la ley de los gases ideales

$$pV = Nk_B T, \quad (5.1)$$

con la ecuación que describe al índice de refracción para un medio que es débilmente absorbente [87], como:

$$n = 1 + \frac{1}{2}\alpha N, \quad (5.2)$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula (momento dipolar inducido por unidad del campo eléctrico incidente). Estas ecuaciones, Ec. (5.1) y Ec. (5.2) se relacionan a través del número de densidad de las moléculas del gas, N , que al ser reemplazando al interior de la Ec. (5.2), aplicando logaritmo natural y derivando con respecto al tiempo t , conduce a la siguiente relación:

$$\frac{d}{dt} \ln(n - 1) = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dt}. \quad (5.3)$$

Esta relación nos permite conocer las principales contribuciones de las fluctuaciones del índice de refracción cuya dependencia viene desde las fluctuaciones locales de temperatura y presión atmosférica del lugar donde el montaje LP-DOAS es situado. El peso de la contribución con respecto a la presión y temperatura, se hace evaluando el primer y segundo término del lado derecho de la Ec. (5.3), respectivamente.

La transmisión del haz de luz con trayectoria curvada dependerá de las fluctuaciones locales de temperatura, causando el desajuste permanente de la alineación óptica del telescopio receptor, durante el transcurso del día. Este efecto puede resultar en una pérdida en la intensidad de la señal recibida, de forma parcial (por varios órdenes de magnitud) o total, ver Fig. (5.1). Por lo tanto, la realineación será frecuentemente necesaria para compensar todas las desviaciones por efecto de algún perfil anómalo del índice de refracción en la atmósfera, esto puede ocurrir al calentamiento fuerte por la radiación solar cercana al suelo o de manera lateral, el cual causa el efecto mirage. También puede ocurrir un gradiente de temperatura adiabático bajo una fuerte inversión térmica durante la noche en la baja atmósfera.

Más importante para nuestros propósitos, es conocer la magnitud y velocidad del cambio en el ángulo de desviación δ con respecto al tiempo (en torno a un día completo) inducido por el ciclo natural de temperaturas entre el día y la noche. Este parámetro se hace evidente al medir directamente los cambios de la posición (Δy) , de un spot enfocado sobre el plano focal Σ , ver Fig. (5.1).

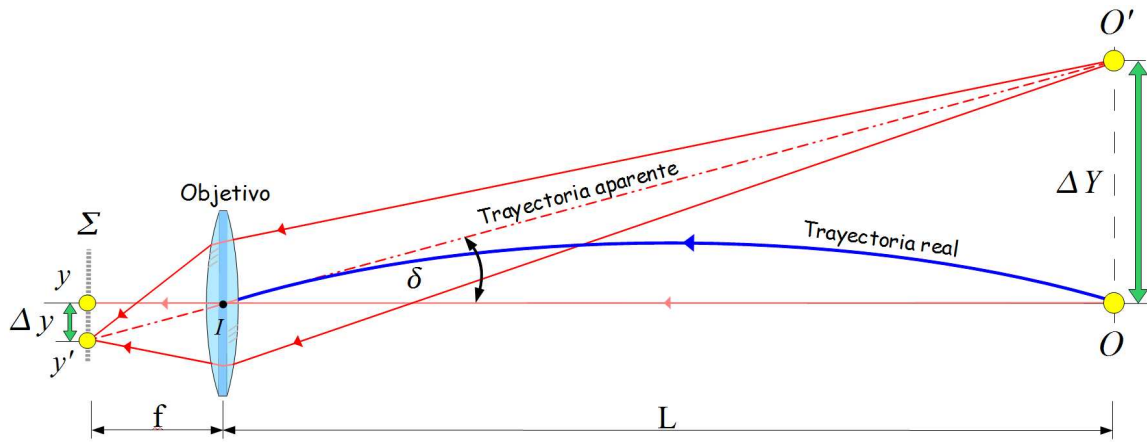


Figura 5.1: Diagrama esquemático de la posición aparente O' de un rayo de luz que se propaga desde su fuente de origen, localizada en posición O , hasta el plano de la imagen del receptor, en un medio que posee un gradiente en el índice de refracción. El sistema de generador de imágenes situada en el plano de la lente I , formará una imagen invertida y' con respecto al eje óptico \overline{OI} , a la distancia Δy de una fuente real O sobre el plano Σ . La nueva posición aparente O' de la fuente en ΔY formará un ángulo de deflexión δ entre los puntos $O'IO$.

Relacionando el ángulo de desviación $\delta \approx \sqrt{2(n-1)}$, para ángulos de desvíos $\delta \ll 1$ y aproximando el índice de refracción del aire $n \approx 1$, Bohren (2006) [87], con las proporciones geométricas deducidas desde la Fig. (5.1), $\delta = \arctan \frac{\Delta Y}{L}$, obtenemos,

$$n - 1 = \frac{1}{2} \left[\arctan \frac{\Delta y}{f} \right]^2. \quad (5.4)$$

Esta ecuación relaciona el índice de refracción del aire a partir de tan sólo parámetros geométricos que pueden ser medidos desde el telescopio receptor, por medio de la razón $\Delta Y/L = \Delta y/f$.

5.1.3. Descripción del sistema de corrección

Gran parte de los instrumentos para la medición de trazas gaseosas, y en particular en configuración LP-DOAS activo (mono-estático y biestático) poseen un telescopio (puede ser refractor o reflector, o catadióptrico) que se encarga de recolectar la porción de luz absorbida, que fue propagada hasta el final del trayecto óptico. La luz será enfocada como un spot circular sobre el plano focal del telescopio a una distancia F del objetivo. Un diseño óptico óptimo tratará de acoplar eficientemente la totalidad del diámetro del spot iluminado, al sistema de análisis espectroscópico.

El dispositivo propuesto interviene el plano focal del telescopio receptor por una lente simple bi-convexa de foco $f = 60mm$, ubicada a una distancia de $2f = 120mm$ con respecto del plano focal. En estas condiciones la lente reproduce un nuevo plano focal con la imagen real del spot enfocado a una distancia de $2f$ por detrás de la lente, conservando la dimensión original del spot, dado que la razón de magnificación es unitaria 1 : 1.

Cuando el tiempo atmosférico evoluciona durante el día, cambia gradualmente la temperatura de la superficie y del aire de su entorno, así como también la presión atmosférica y la humedad relativa, cambiando consecuentemente el índice de refracción de la columna de aire [18, 45, 46], refractando al haz propagado. Estos cambios δ sobre la dirección son muy pequeños, del orden de unos pocos minutos de arco $\approx 5'$, pero suficientes para observar un cambio de la posición del spot enfocado ($< 1mm$)², en relación algún estado del tiempo anterior t_0 con el tiempo actual t . La diferencia relativa de las posiciones (tomado como referencia el centro del spot circular) de los spots $\Delta X(x, y) = |x(t) - x_0(t_0)|, |y(t) - y_0(t_0)|$, se reproducirá sin magnificación en el plano imagen. Aquí (x, y) son las coordenadas del plano imagen de la lente perpendicular al eje óptico del sistema. Para enviar el spot visto en el tiempo t hacia la posición original visto en el tiempo de inicio t_0 , se aplica sobre la lente una traslación de $\Delta X/2$ en la dirección transversal al eje óptico. Ver Fig. (5.2).

Un método de retro-información tipo *feedback* se implementó para cuantificar los diferentes desplazamientos en las posiciones del spot enfocado. Con este dato se calcula y aplica la traslación necesaria a la lente para conseguir la corrección en posición. Esto se hizo posible dividiendo el plano imagen en dos planos independientes, interponiendo a una distancia f por detrás de la lente un divisor de haz (beam splitter) ($R = 95\%, T = 5\%$), ver Fig. (5.2). Los dos planos imagen Σ_1 y Σ_2 , corresponde a los porcentajes de la radiación reflejada y transmitida, respectivamente sobre el BS. Se elije dirigir la fracción de luz reflejada hacia la fibra óptica (con diámetro de núcleo de $400\mu m$), al contener mayor intensidad ($R = 95\%$), tomando lugar sobre el plano Σ_1 . Por otro lado, sobre el plano Σ_2 , se emplea la porción restante de luz transmitida, de menor intensidad ($T = 5\%$), haciendo imagen sobre una cámara CCD monocromática (DCC1545M Thorlabs), con resolución de 1280×1024 pixeles, área activa de $6,66 \times 5,32$ mm, con tamaño de pixel individual $5,2 \times 5,2 \mu m$ y 8 bits ($2^8 = 256$) niveles de intensidad.

La lente usada es biconvexa (LB1723 Thorlabs) hecha en BK7 sin recubrimiento ($350-2000\mu m$), distancia focal de 60 mm y diámetro de 50 mm, que va posicionada sobre una montura mecánica (made at home) para contener óptica de 50 milímetros de diámetro, controlada por dos motores de paso con desplazamiento lineal (RoHS 389-697) la cual traslada a la lente, barriendo el plano transversal al eje óptico (x,y) sobre un cuadrante regulable de 10×10 mm. La resolución del movimiento lineal en ambos ejes corresponde a $17 \mu m$ por paso. Estas dimensiones proyectadas en los planos Σ_1 y Σ_2 alcanzan un barrido de 20×20 mm y resolución lineal de $34 \mu m$ por paso, es decir, el doble de los desplazamientos aplicados sobre la lente.

La configuración implementada, ver Fig. 5.3, es muy sencilla de llevar a cabo y al mismo tiempo elegante por su simplicidad, dada a las diversas ventajas que ofrece. (a) La realineación periódica del sistema se ejecuta simplemente desplazando una lente sobre su plano transversal. (b) La traslación

²Hemos comprobado que el cambio de la posición del spot enfocado es sensiblemente dependiente de la configuración óptica elegida:

- Cuando se duplica el camino óptico usando un espejo plano como retro-reflector, el sistema de alineamiento tiende a hacer más inestable, reportando variaciones $< 4mm$ de corrimiento, sobre el plano focal del telescopio receptor, habiendo una separación física de 168 m. entre espejo y el conjunto emisor y receptor (DOAS mono-estático).
- Cuando el trayecto óptico es de una sola pasada, la alineación es más estable que del caso anterior, reportando desviaciones $< 1mm$, con respecto a 938 m. de separación entre emisor-receptor (DOAS bi-estático).

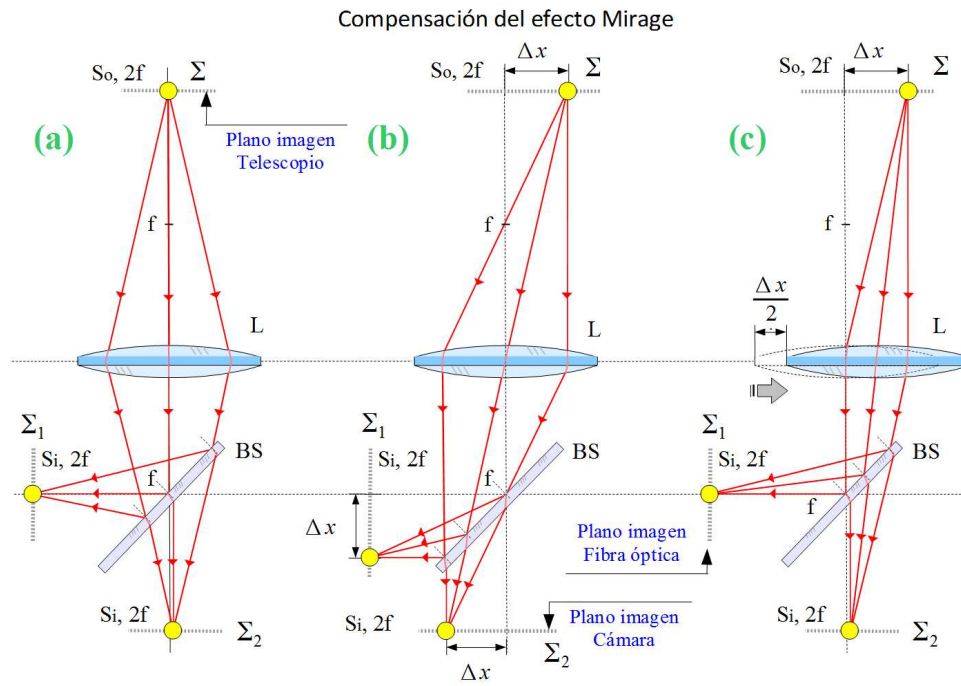


Figura 5.2: El principio básico de la corrección, yace en las leyes de la óptica geométrica para una lente simple, $\frac{1}{f} = \frac{1}{s_i} + \frac{1}{s_o}$. Cuando la distancia objeto corresponde a $s_o = 2f$ conduce a una distancia imagen de $s_i = 2f$. El proceso de corrección se explica en tres pasos: (a) Esta situación representa una alineación geométrica de calibración con respecto al eje óptico en los tres planos Σ , Σ_1 y Σ_2 ; (b) Esta otra situación, el spot enfocado por el telescopio presenta un corrimiento Δx sobre el plano Σ producto de la deflexión por efecto Mirage, resultando un desplazamiento de igual magnitud Δx sobre los planos Σ_1 y Σ_2 ; (c) En esta última etapa se lleva a cabo la corrección, trasladando la lente una distancia $\Delta x/2$ en dirección opuesta del corrimiento visto en (b) sobre el plano Σ_2 . Este movimiento recupera la alineación geométrica original de la situación (a), restaurando el acoplamiento entre la intensidad de luz recibida por el telescopio y la fibra óptica del espectrómetro.

de lente en forma precisa, resulta mucho más sencilla, compacta y económica, que un sistema que considere como grados de libertad, la rotación de un componente óptico sobre dos ejes, con la misma precisión. (c) Cuando se divide el plano focal Σ en los dos planos imagen secundarios Σ_1 y Σ_2 , tanto los corrimientos de posición por deflexión atmosférica y de corrección por el desplazamiento de la lente, afecta simultáneamente a ambos planos imagen en igual magnitud. (d) Los cambios en la magnitud y dirección de la posición medida con respecto al plano de la cámara CCD, plano Σ_2 , representan los mismos valores en el desplazamiento sobre el lugar de acoplamiento con la fibra óptica, del plano Σ_1 . (e) Los cambios de magnitud y dirección medidos sobre Σ_2 , resulta exactamente a la mitad del desplazamiento que se debe aplicar sobre la lente para compensar el corrimiento y mantener siempre acoplado la luz enfocada por el telescopio hacia la fibra óptica. (f) El mismo principio es posible aplicar en sistemas de medición con Imaging-DOAS [81, 88] empleando como fuente de luz, el propio cielo, como la radiación dispersada del Sol, haciendo un escáner punto a punto sobre el plano focal del telescopio receptor, y no de forma externa como en los actuales sistemas por medio de la rotación de un espejo de igual diámetro al del objetivo del telescopio.

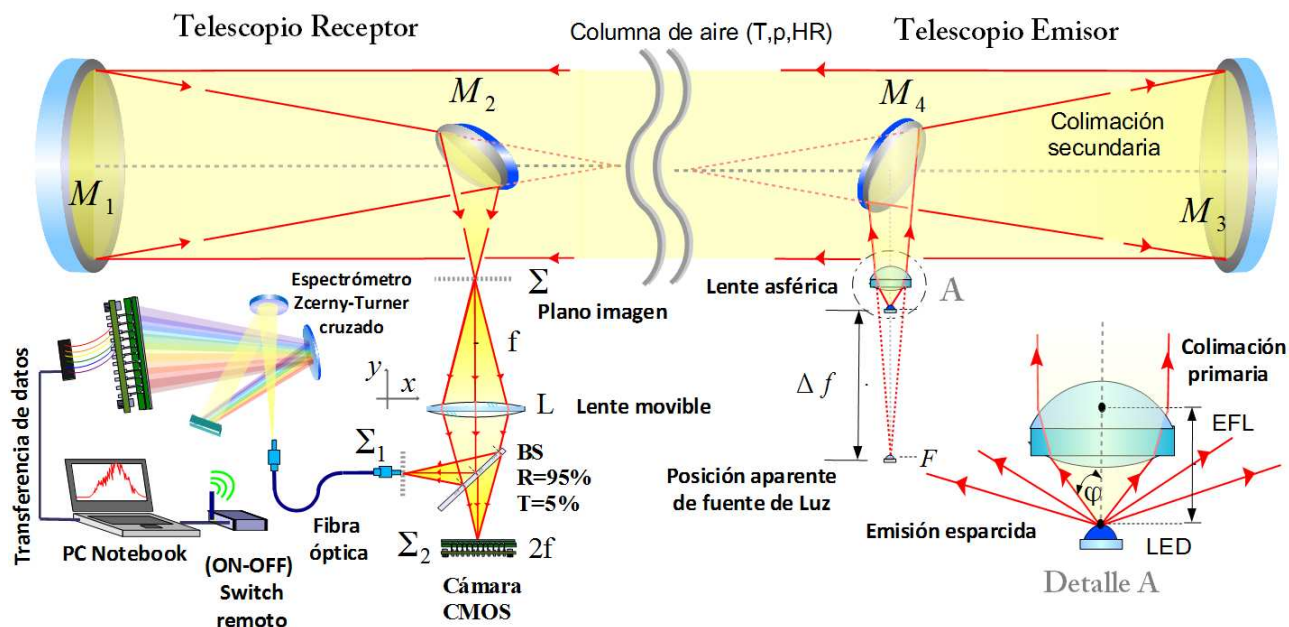


Figura 5.3: Montaje de estación de recepción con sistema de corrección de deflexión incorporada más método de adquisición. Una pequeña porción de la radiación propagada es recolectada por el espejo principal del telescopio receptor, que inmediatamente es reflejada por un espejo plano hacia el exterior del tubo óptico, formando la imagen de la fuente LED, sobre el plano focal principal Σ . Esta imagen es duplicada sobre los planos Σ_1 y Σ_2 sin magnificación por medio de la combinación entre una lente móvil, ubicada a $2f$ detrás del plano focal Σ y un divisor de haz BS.

5.1.4. Sistema de emisión y recepción

Tanto en sistemas de configuración mono-estática o bi-estática de LP-DOAS activo, se requiere acoplar la fuente luminosa al telescopio colimador, y recolectar parte de la radiación propagada con un segundo telescopio. También existen los diseños coaxiales [90, 91], en el cual un único telescopio es usado para la emisión y recepción de la radiación.

En lugar de una tradicional lámpara de Xenón, para el sistema de emisión, se escogió una fuente de luz de tipo LED de color Royal Blue proveniente de Thorlabs, modelo (M455L2), ($\lambda = 460\text{nm}$) de emisión central, (FWHM=24,7nm) de ancho de banda, 1600 mA de consumo eléctrico y (900-1800)mW LED Output, de potencia óptica. Por las características de emisión de este LED, que optimiza la medición de la traza de NO_2 , acotada al rango espectral de (432-450)nm, al presentar las estructuras más prominentes sobre la sección transversal de absorción [92] de la molécula. El LED se acopla al telescopio emisor (200 mm de diámetro y 1000 mm de distancia focal, $F/5$). Los rayos emergentes del LED son dispersados en todas las direcciones posibles entre ($0^\circ - 90^\circ$), ver Fig. 4.6. Para mejorar ello, se practicó una colimación primaria con la ayuda de una lente esférica ($f/0,7$ de apertura) que facilita el acoplamiento de potencia óptica desde el LED hacia el telescopio, igualando ambas aperturas numéricas³, ver Fig. 4.7, capturando los primeros rayos dispersados por el LED, contenidos bajo un

³La apertura numérica del telescopio de emisión es de $NA = 0,1$, mientras que el mismo parámetro para la lente esférica correspondiente es $NA = 0,7$. Para bajar este valor desde 0,7 hasta 0,1. Primero, la distancia entre el LED y

ángulo de 70° .

El telescopio receptor del sistema empleado, recolecta luz con un espejo de diámetro $d = 150$ mm, distancia focal $f = 435$ mm y apertura $f/d = 2,9$. Este espejo cóncavo tiene la peculiaridad de que su constante cónica (llamado en ocasiones constante de deformación) es de $b = -0,3$ (medido con la prueba de Foucault), por lo cual su superficie óptica es un elipsoide de revolución sobre su eje mayor. Como consecuencia de aquello, la imagen enfocada de una fuente puntual lejana, presentará una fuerte aberración esférica, tal que el diámetro de la imagen en foco tendrá una aberración transversal de unas 56,4 veces mayor al valor referencial⁴ de $\rho_t = 1,63$, distribuyendo la energía del máximo central del disco de Airy sobre una superficie circular de $\rho = 91,9 \mu m$ de radio, o $2 \times \rho = 189 \mu m$ de diámetro. Otro parámetro medido fue el $Strehl = 0,024$ y el error del frente de onda P-V fue de $\varepsilon < 4\lambda$, lo cual quiere decir, que solo el 2% de la energía está contenida en el máximo central de difracción de Airy, mientras que el 98% restante está repartido entre los sucesivos anillos de difracción, sin considerar las pérdidas adicionales por el porcentaje de obstrucción del espejo secundario de 37 mm, correspondiente a un 25%.

Estas palabras desilusionaría, a cualquiera quien esté en la búsqueda de un sistema óptico, donde una alta resolución, contraste y poder resolvente sean parámetros intransables, para la formación de imágenes nítidas y libres de cualquier tipo de aberración, ($Strehl=1$). Afortunadamente, es precisamente la idea contraria que se quiere implementar en esta aplicación, es decir, conseguir un *spot*⁵ suficientemente mayor con respecto al tamaño de un pixel (6-7 micrones) y suficientemente pequeño en relación al diámetro del núcleo de la fibra óptica (400 micrones). Por consiguiente, la cámara observará la transmisión del 5% a través del BS un solo spot iluminado, que corresponde a la única imagen de la fuente LED colimada, bajo un fondo oscuro atenuado adicionalmente con un filtro de densidad neutral de absorción, con $OD=1,3$ de densidad óptica, ($OD = \log_{10}(\frac{1}{T})$, $T = 5\%$ de transmisión óptica). En la práctica, el uso del filtro neutral simplifica la tarea del algoritmo para el reconocimiento del centro del spot con respecto al arreglo de pixeles del CCD, aumentando el contraste para conseguir de esta forma registrar cualquier desvío del rayo de luz, cuando esté es enfocado en torno a diferentes posiciones del plano focal.

Ya teniendo el registro sobre el cambio de posición del *spot*, dentro de una ventana temporal razonable t (de unos pocos minutos), se tiene en conocimiento tanto la magnitud como la dirección del desplazamiento que se debe aplicar a la lente movable para que la corrección sea efectiva en el sistema. Durante esta iteración el spot es devuelto a la posición anterior, la cual debe coincidir con el centro del núcleo de la fibra óptica correspondiente al plano Σ_1 , y permanecer estable en el tiempo después de muchas iteraciones en el transcurso del algoritmo.

la lente esférica debe ser un poco menor que la distancia focal de la lente, para que el haz de luz colimado tenga una divergencia aproximada de $\approx 5,7^\circ$, tal que $NA_{Tel} = n \sin 5,7^\circ = 0,1$ coincida con la apertura numérica del telescopio. Segundo, se traslada el conjunto LED-lente en dirección intro-focal una distancia Δf con respecto a la distancia focal F del telescopio, hasta igualar la apertura numérica de 0,1 y obtener un haz colimado a la salida del telescopio emisor. Ver Fig. 4.7

⁴Un objetivo de iguales dimensiones y perfectamente parabólico tiene una constante cónica de deformación igual a $b = -1$, luego el radio del disco de Airy teórico será de $\rho_t = 1,63$ micrones, que se calcula de la siguiente manera: $\rho_t = 1,22 \cdot \lambda(0,46 \mu m) \cdot \frac{f(435)mm}{d(150)mm} = 1,63 \mu m$

⁵En óptica se llama *spot* a la imagen circular enfocada por un sistema objetivo.

La evolución temporal durante la medición de prueba fue extensa, alcanzando unas 50 horas, por lo que las variaciones sobre los cambios en la posición por la desviación de los rayos de luz, serán trivialmente de la misma duración temporal de 50 horas, pero con un periodo marcado de 24 horas, correspondiente a la evolución diurna entre el día y la noche. Luego, las diferentes iteraciones de realineación podrán tener un distanciamiento temporal de varios minutos, por ser una variación lenta con respecto al tiempo.

5.1.5. Resultados Experimentales

El desarrollo del experimento se ejecutó en dos etapas diferentes:

En la primera de ellas, se escogió visualizar el efecto de la evolución natural de la deflexión de un haz colimado por la refracción del aire, empleando para ello la configuración de DOAS bi-estático sin aplicar el sistema de corrección, ver Fig. 5.3, mediante el registro de la imagen enfocada sobre el plano Σ_2 de la cámara CCD, así como también conocer los parámetros atmosféricos de temperatura absoluta, presión atmosférica y humedad relativa, de aquel instante. Para finalmente probar el modelo de refracción atmosférica Ec. (5.3).

En la segunda etapa se activó el sistema de corrección del instrumento durante un tiempo de medición posterior, extendido por un periodo equivalente como a la primera etapa, para visualizar el efecto de la estabilización y la eficiencia de acoplamiento resultante.

Etapa I

Se midió la variación de los parámetros meteorológicos de temperatura, presión y humedad relativa del aire durante un periodo de 50 horas de registro, entre las 21:55 min del día 16 de enero del 2012 hasta las 00:06 min del día 19 de enero del 2012, medidos con la estación meteorológica ubicada en el Observatorio Geodésico TIGO (Transportable Integrated Geodetic Observatory), ubicado en Concepción, específicamente en las coordenadas (Latitud $-36^{\circ}50'33''$; Longitud $73^{\circ}1'31''$) a la altura de 160 m.s.n.m.⁶, ver Fig. (5.4).

Considerando los datos entregados por la estación meteorológica de temperatura, presión y humedad relativa, vistos en la Fig. 5.4, y aplicando la versión actualizada de la ecuación de Edlén de 1966 Ec. (2.45) modificada más tarde por Birch y Downs [45, 46], se consigue la evolución temporal para el índice de refracción del aire como:

$$(n-1)_{Tp} = \frac{(p_v/Pa)(n-1)_s}{96095,43} \times \frac{[1 + 10^{-8}(0,601 - 0,00972 \cdot T/^{\circ}C)p/Pa]}{(1 + 0,0036610 \cdot T/^{\circ}C)}, \quad (5.5)$$

donde $(n-1)_{Tp}$ es el índice de refracción del aire como función de la temperatura T en grados Celsius ($^{\circ}C$), la presión atmosférica p tiene unidades de Pascal (Pa) y $(n-1)_s$ corresponde a la fórmula

⁶Los sensores para medir temperatura, humedad y presión de la estación meteorológica con la que opera TIGO, son:

- Temperatura del aire: Lambrecht 809, Platinum Probe, $\pm 0,3^{\circ}$.
- Humedad relativa: Lambrecht 809, Pernix, $\pm 2,5\%$
- Presión atmosférica: Paroscientific 740-16B DigiQuartz, $\pm 0,1$ hPas

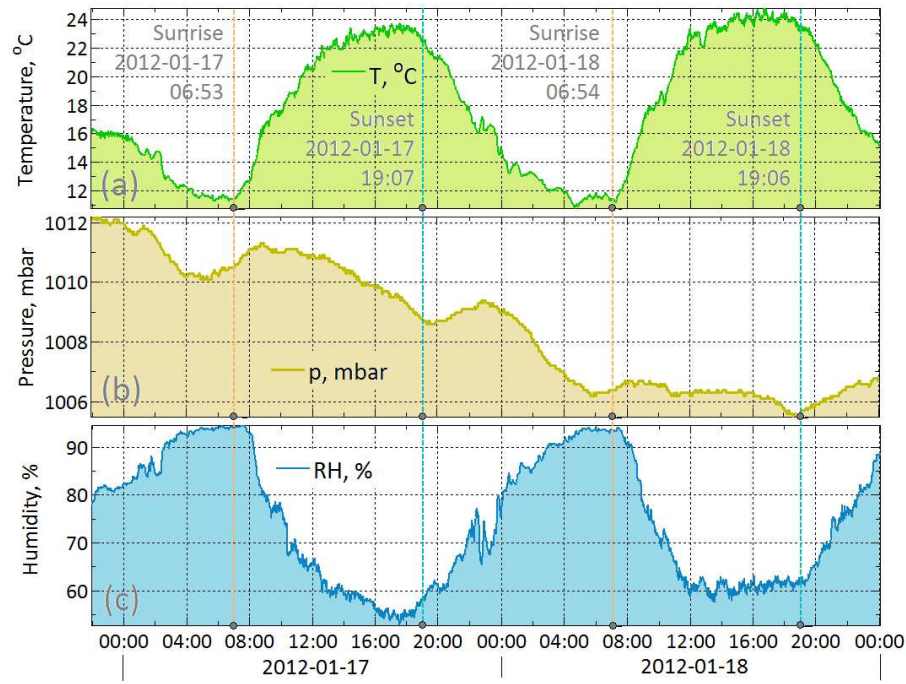


Figura 5.4: Variación del tiempo atmosférico con respecto a la temperatura, presión y humedad relativa del aire, durante un periodo de medición con DOAS de 50 horas. Las horas de salida del Sol están marcadas con líneas verticales de color amarillo, mientras que las horas de puesta de Sol están indicadas con líneas de color azul.

empírica de dispersión para el aire estándar a 1 atmósfera de presión y a $15^{\circ}C$, el cual está dado por

$$(n - 1)_s \times 10^8 = 8342,54 + \frac{2406147}{130 - \lambda^{-2}} + \frac{15998}{38,9 - \lambda^{-2}}, \quad (5.6)$$

donde λ es la longitud de onda en el vacío de la luz medido en μm , el cual está definido para aire seco correspondiente a la siguiente composición dado en porcentajes molares: nitrógeno 78.09 %, oxígeno 20.95 %, argón 0.93 % y dióxido de carbono 0.03 %. Para aire húmedo contenido con una presión parcial p_v de vapor de agua⁷, y aire seco a la misma presión total, tendrá una diferencia en el índice de refracción del aire, dada por la siguiente expresión:

$$n_{Tpf} - n_{Tp} = -(p_v/Pa) \times [3,7345 - 0,0401(\lambda/\mu m)^{-2}] \times 10^{-10}. \quad (5.9)$$

La refracción del aire en el medio ambiente se calcula usando estas tres ecuaciones Ecs. (5.5), (5.6) y (5.9), cuyo valor puede mejorar, aplicando una corrección por efecto del dióxido de carbono debido

⁷La presión parcial de vapor de agua p_v , debe estar en unidades de Pascales, cantidad que se calcula a partir del vapor porcentual de la humedad relativa del aire HR , de la siguiente forma:

$$p_v = \left(\frac{HR}{100} \right) \cdot p_{vs}/Pa, \quad (5.7)$$

$$p_{vs} = 1Pa \cdot \exp \left[A(T/^{\circ}C + 273,15)^2 + B(T/^{\circ}C + 273,15) + C + \frac{D}{T/^{\circ}C + 273,15} \right], \quad (5.8)$$

donde, la presión de saturación del vapor de agua p_{vs} está modificada para que la temperatura en la Ec. (5.8) pueda ser ingresada en unidades de grados Celsius $T/^{\circ}C$. Davis (1992) [48] entregó los valores para las constantes: $A = 1,2378847 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-2}$; $B = -1,9121316 \times 10^{-2} \text{ }^{\circ}C^{-1}$; $C = 33,93711047$ y $D = -6,3431645 \times 10^3 \text{ }^{\circ}C$, respectivamente.

a la desviación de su concentración a nivel local con respecto al valor promedio 390ppm, a través de:

$$(n-1)_x = (n-1)_s(1 + 0,5327(x - 0,0004)), \quad (5.10)$$

conteniendo x partes por volumen de dióxido de carbono. Usando este modelo, Peck y Reeder (1972) [44] estimaron una incerteza sobre el índice de refracción, conduciendo a una desviación total rms de $1,6 \times 10^{-8}$ entre 230 a 1530 nm de rango espectral. Para nuestros propósitos, el índice de refracción local puede determinarse, asumiendo que el centro de longitud de onda de emisión del LED es 460 nm. La evolución temporal de $(n_{Tpf} - 1)$ se representa en Fig. 5.5, donde es posible observar que la principal contribución a la dinámica viene de la temperatura, ver Fig. 5.4.(a). Luego, empleando este modelo es posible calcular el índice de refracción del aire, considerando 460 nm como longitud de onda central del LED azul, el cual está graficada en la Fig. (5.5)

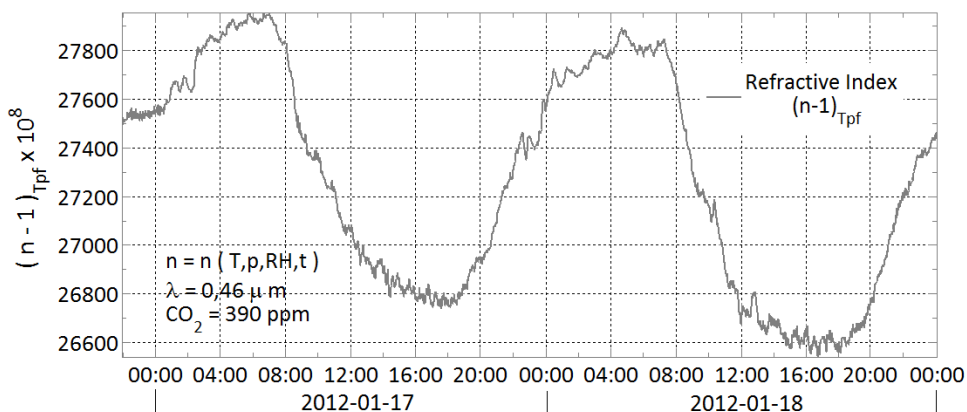


Figura 5.5: Cálculo del índice de refracción empleando el modelo de Edlén de 1966 modificado por Birch & Downs (1994), como una función de: $T(^{\circ}C)$, $p(Pa)$, $HR(\%)$ y $t(h)$. La longitud de onda está fijada en $\lambda = 0,46 \mu m$ como valor de emisión central del LED azul M455L2 empleado, y una concentración de CO_2 del aire estándar a 450 ppm. La mayor diferencia alcanzada entre los valores extremos del índice de refracción fue $\Delta n = 1,41 \times 10^{-5}$.

Observando la Fig. 5.6 se da a conocer el tipo de imágenes obtenidas por la cámara CCD en el plano focal Σ_2 , registrando en estas, la imagen de la fuente LED ubicada en lo alto del campanil. El fondo negro del background aparece oscuro tras ser atenuado por el filtro de densidad neutral de absorción, inclusive durante el día, contrastando fuertemente al brillo del spot enfocado. La imagen a la derecha (b), muestra un desplazamiento con respecto a la imagen de la izquierda en (a) tanto en una componente vertical como horizontal (más débil), producto de la deflexión por la refracción de la luz en el aire causado por la variación del tiempo atmosférico dentro de una ventana temporal de 4 horas y 15 minutos. El círculo de color rojo en (b) señala la ubicación del spot en el instante previo de la figura (a). El módulo de separación entre estas dos posiciones es de 118 pixeles, equivalente a $\Delta T = 614 \mu m$ de desplazamiento efectivo sobre el plano Σ_2 .

El registro total de la posición del spot enfocado, después de más de dos días de medición, se resumen en Fig. 5.7, donde se registró la evolución del centro del spot circular, sobre el plano de la cámara CCD Σ_2 , empleando como coordenadas el número de pixeles del arreglo CCD. La descomposición horizontal Δx y vertical Δy del desplazamiento se observa en Fig. 5.7 (a) y Fig. 5.7 (b)

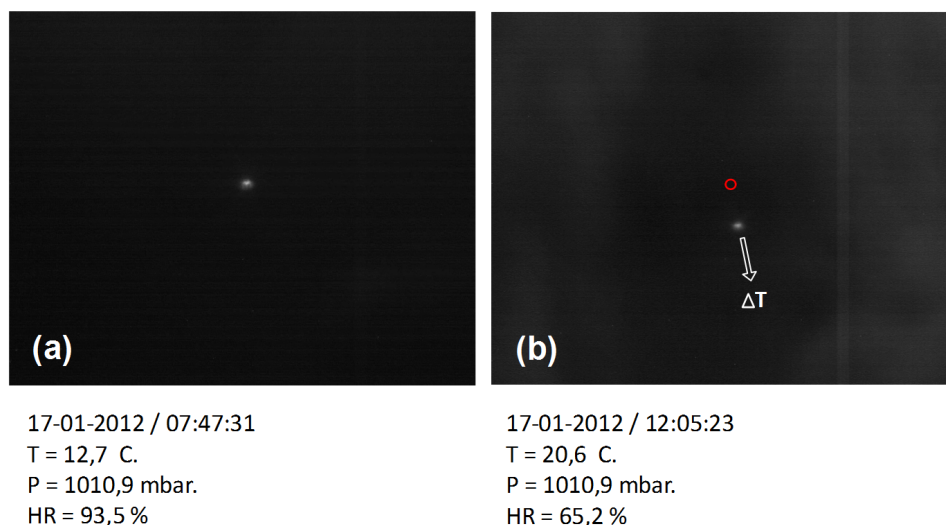


Figura 5.6: Corrimiento real ΔT sobre el plano imagen Σ_2 , con una diferencia temporal de 4 horas y 15 minutos entre las dos imágenes. El círculo rojo en (b) indica la posición original (a) del spot enfocado. También se dan a conocer la fecha y hora local, además de los parámetros atmosféricos de cada instante.

respectivamente. Además en Fig. 5.7 (c) se observa el módulo resultante entre ambos movimientos $\Delta T = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$, medidos en unidades de micrones. A lo largo de este periodo se registró una diferencia máxima de $628,4 \mu\text{m}$ para la configuración empleada (LP-DOAS activo bi-estático). Basándose en el instante particular visto en la Fig. 5.6, las diferencias relativas entre las imágenes (a) tomada en la hora $t = 9,87h$ y (b) tomada en la hora $t = 14,17h$ ⁸, Entre estos dos instantes la diferencia de corrimiento acumulado es $\Delta T = 614 \mu\text{m}$, la diferencia de temperatura $\Delta T = 2,9^\circ\text{C}$, humedad relativa $\Delta HR = -28,3\%$, e índice de refracción del aire $\Delta n = -7,6 \times 10^{-6}$,⁹ todo dentro de una ventana temporal de $\Delta t = 4,3h$.

Es posible identificar un periodo natural de 24 horas, correlacionado inversamente con la temperatura absoluta, Fig. 5.4 (marcadas puntualmente por las horas de salida del Sol, aproximadamente en las horas 9h y 33h del primer y segundo día respectivamente), y también correlacionado directamente con respecto al índice de refracción, Fig. 5.5, y la humedad relativa del aire, Fig. 5.4.

La trayectoria descrita por el spot sobre Σ_2 contiene las componentes horizontal y vertical, gráficos (a) y (b) en Fig. 5.7. Al observar el corrimiento horizontal en (a), pone de manifiesto un segundo efecto de deflexión por refracción del aire, el cual se le atribuye principalmente por la absorción de insolación de la radiación solar sobre esa cara del edificio durante las primeras horas del día, desde que el Sol comienza a iluminar sobre la cara NE del edificio, desde las $\sim 8h : 15m$, hasta pasado el medio día $\sim 13h : 30m$, cuando la cara deja de ser iluminada y comienza a proyectar sombra, debido a la rotación de la Tierra que genera el movimiento relativo del Sol a través de la eclíptica en el cielo.

⁸Ambas horas están medidas secuencialmente con respecto a la hora de inicio del experimento, 21h:55m:16s del 16 de enero del 2012, hasta la hora de término, 0h:6m:57s del 19 de enero del 2012, acumulando un total de 50h:11m:41s de medición continuada.

⁹El signo negativo (-) indica que es una cantidad que decrece con el tiempo.

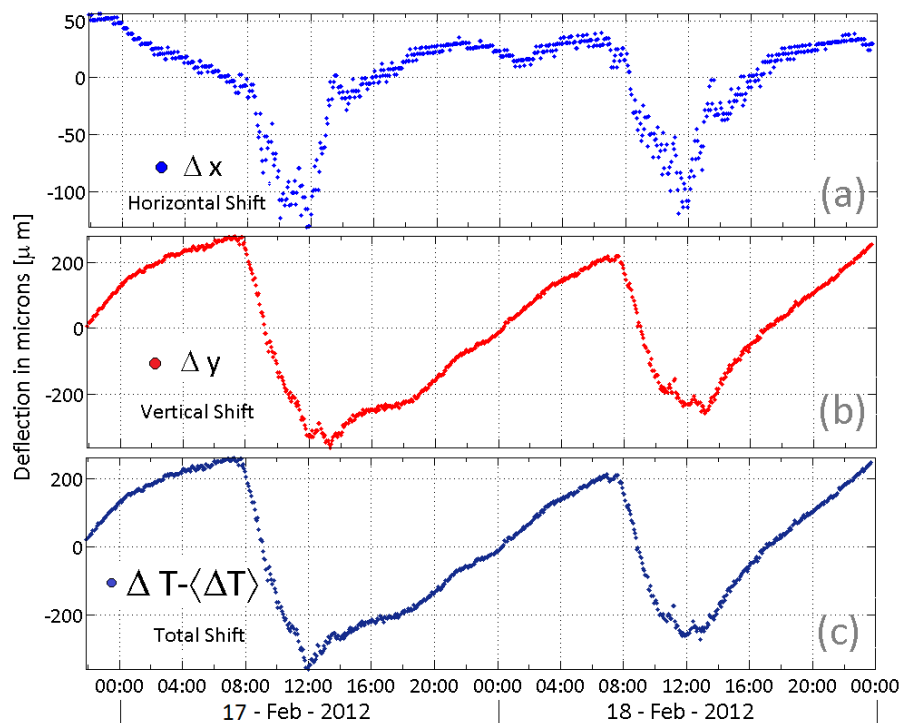


Figura 5.7: Evolución temporal de la deflexión de la señal DOAS recolectada sobre el plano Σ_2 : (a) variación horizontal Δx , puntos de color azul; (b) variación vertical Δy , puntos de color rojo. Abajo, deflexión total $\Delta T - \langle \Delta T \rangle$, mostrada en (c).

Durante el tiempo que permanece iluminada la cara NE del edificio, unas $5h : 15m$, la radiación solar incidente es absorbida y liberada en forma de calor, aumentando localmente la temperatura del aire, generando un gradiente térmico en la dirección horizontal dT/dx . Dado a que el haz de luz llega casi tangencialmente, con un ángulo de 12° , a unos de los balcones del edificio donde se instaló el equipo de recepción, su cercanía con la muralla en los últimos metros, agrega una deflexión horizontal visto en el gráfico (a) de Fig. 5.5. Este tipo de deflexión desaparece cuando el Sol deja de iluminar la cara del edificio. El magnitud del desvío en esta orientación es bastante baja, unos $\sim 130\mu m$, para un ángulo de incidencia de $\theta_i = 78^\circ$, que se genera entre la línea de visión directa que une al emisor con el receptor con respecto a la normal de la cara del edificio iluminada.

En términos generales, cuando se incrementa la temperatura durante las horas del día, el índice de refracción del aire disminuye, haciendo que el haz se deflecta hacia abajo, cuyo ángulo de desvío δ definido negativo, se calcula por el gradiente vertical dn/dt , definido teóricamente en la Ec. (5.3). Por el contrario, si la temperatura disminuye durante las horas de la noche, el índice de refracción del aire se incrementa, haciendo que el haz ahora se deflecta hacia arriba, con un ángulo de desvío positivo. Estos resultados están resumidos en Fig. 5.8, donde se diferencian entre sí las trayectorias reales y aparentes, dadas las posiciones:

1. Se genera una posición aparente en y' , cuando existe un ángulo de desvío $\delta > 0$, situación que ocurre durante la noche, mientras la temperatura desciende, haciendo que el haz de luz describa una trayectoria cóncava hacia abajo. El gradiente dn/dz es creciente.

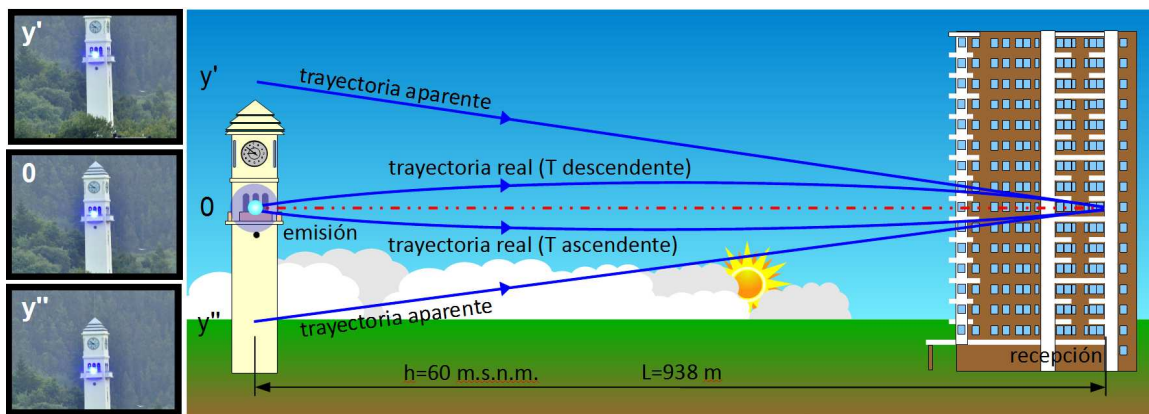


Figura 5.8: La deflexión por refracción atmosférica puede curvar la trayectoria de un haz de luz, haciendo que un observador ubicado en el punto de recepción, vea la fuente de origen venir desde otra posición aparente en y' o y'' , el cual está desplazada con respecto al centro del eje óptico de calibración O .

2. En la posición 0 , sin desviación $\delta = 0$, instante en que las trayectorias real y aparente son idénticas, ambas trayectorias describen una línea recta. El gradiente $dn/dz = 0$, es decir cuando el índice n es constante.
3. Se genera una posición aparente en y'' , cuando existe un ángulo de desvío $\delta < 0$, producido durante las primeras horas del día, cuando la temperatura se incrementa hasta su valor máximo, haciendo que la trayectoria real describa una curva cóncava hacia arriba. El gradiente dn/dz es decreciente.

El hecho de que exista un ángulo de desvío δ , con respecto a este tipo de efecto mirage estudiado, se debe principalmente a que índice de refracción del aire varía continuamente en el tiempo como una función que depende fuertemente de la temperatura y de manera más débil con respecto a la presión atmosférica y la cantidad de vapor de agua en el aire, conservando constante la longitud de onda $\lambda = 460\mu m$ y la concentración de $CO_2 = 390ppm$.

Durante este régimen de operación la intensidad de la señal DOAS será sensible a los cambios de temperatura en un ciclo diario de evolución siendo necesario la asistencia continua para la corrección del alineamiento. La Fig. 5.9 muestra lo que sucede cuando el sistema deja de ser asistido de forma manual cada una hora (hasta las 22:15 min). El acoplamiento óptico queda a la deriva por efecto de la refracción del aire, haciendo que la señal DOAS recolectada en la noche desaparezca totalmente

Etapa II

En esta etapa mostramos el resultado después de la activación de control de compensación, hechas entre las 18 : 28 min del 24 de enero hasta las 20 : 59 min del 26 de enero del 2012, acumulando un tiempo total de medición de $50h : 31m : 32s$, similar a las 50 horas medición de la Etapa I.

La variación del tiempo atmosférico sobre la temperatura, presión y humedad relativa del aire, medidos con los sensores de la estación meteorológica de TIGO durante los días mencionados ante-

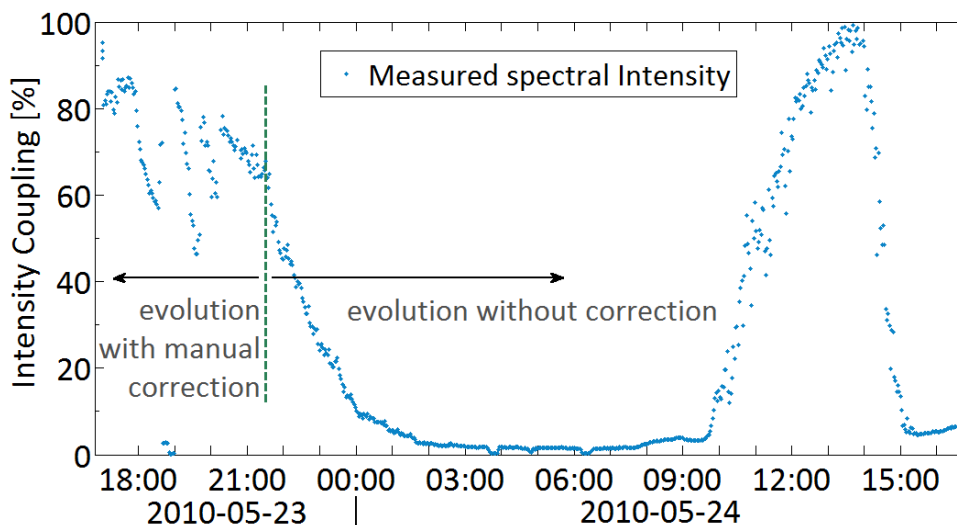


Figura 5.9: Fluctuaciones de la intensidad recibida por el espectrómetro con el sistema LP-DOAS, cuando es vigilado y corregido en forma manual cada una hora, hasta las 21:30 horas del día 23 de Mayo. Luego el sistema se deja evolucionar libremente sin intervenir la alineación hasta el siguiente día. Después de la última intervención, la imagen del spot enfocado se aleja lentamente con respecto al núcleo de la fibra haciendo que la intensidad recibida disminuya gradualmente hasta desaparecer por completo durante la noche, luego en el siguiente día, el spot viene de regreso pasando nuevamente por la fibra, cruzándola de extremo a extremo demorando 5 h y 30 m. La intensidad de acoplamiento aumenta gradualmente hasta un valor máximo que posteriormente decrece al punto más bajo, cuya intensidad de fondo corresponde a la del background, por la luz solar a las 15:00 hr.

riormente, se observan en la Fig. 5.10.

Introduciendo los parámetros meteorológicos al modelo de la dispersión del aire de Edlén-Birch-Downs aplicado anteriormente, obtenemos la evolución del índice de refracción del aire n_{Tpf} durante el transcurso del experimento. Ver Fig. 5.11.

Como figura de mérito de operación del sistema de realineamiento automático de la señal DOAS, se muestra Fig. 5.12, donde se grafica la evolución temporal del centro de coordenadas del spot de luz. Las fluctuaciones aleatorias de las coordenadas del centro son debido a la evolución libre de la señal después de ser corregido. Estos gráficos muestran la calidad del sistema de realineación, las pequeñas fluctuaciones aquí son del tamaño de la resolución de los pasos dado por los motores de paso.

Para el mismo intervalo de tiempo de mediciones, en Fig. 5.13 se muestra la intensidad normalizada de la señal LP-DOAS acoplada a la fibra óptica cuando el mecanismo de retroalimentación fue encendido. Estas mediciones fueron grabadas cada cuatro minutos, y cada medición fue obtenida después de la evolución libre desde la señal corregida. Se puede observar que durante todo el intervalo de medición, la intensidad de la señal siempre estuvo muy por encima del nivel de intensidad del background, por lo que la concentración del gas traza podría determinarse usando el algoritmo de DOAS. También se puede notar que la señal no fue estable, y que estas fluctuaciones no aleatorias

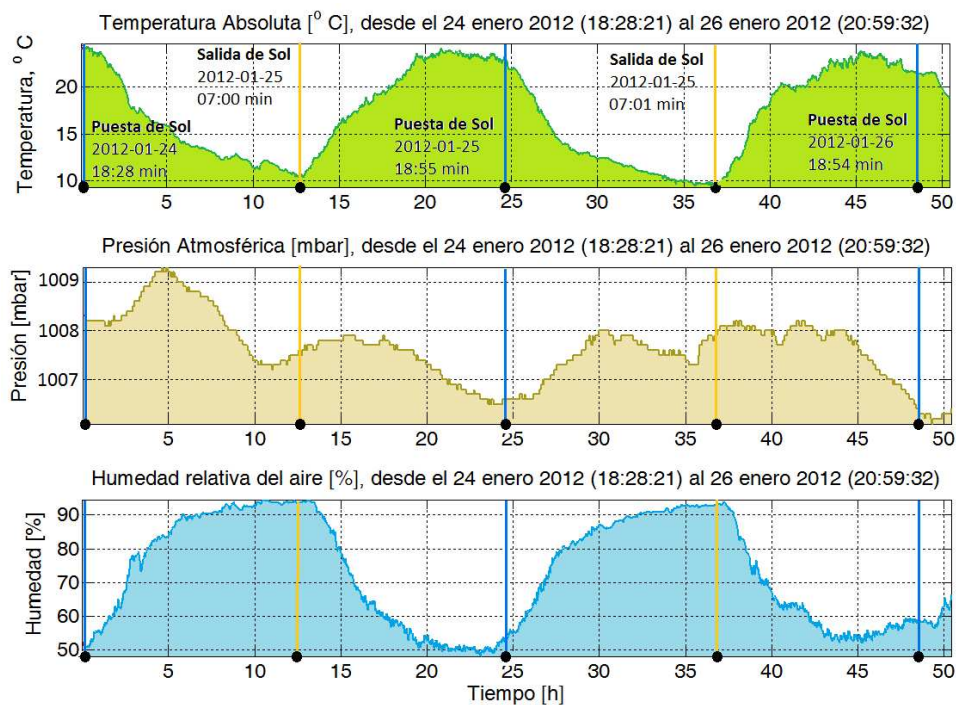


Figura 5.10: Variación del tiempo atmosférico con respecto a la temperatura, presión y humedad relativa del aire, durante un periodo de medición con DOAS con el sistema de corrección activada. Las líneas amarillas marcan las horas de salida del Sol mientras que las líneas azules marcan la hora de puesta de Sol.

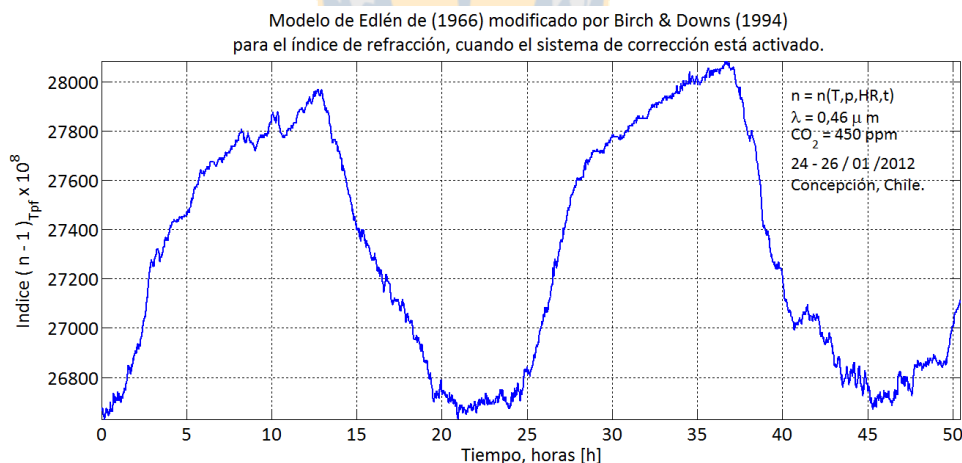


Figura 5.11: Índice de refracción del aire, durante el instante en que son realizadas las mediciones DOAS con el sistema de corrección activada. La mayor diferencia alcanzada entre los valores extremos del índice de refracción fue $\Delta n = 1,45 \times 10^{-5}$.

proviene de varias fuentes: El LED estuvo funcionando sin estabilización de temperatura y corriente, por lo que la eficiencia de emisión del LED estuvo afectada por las fluctuaciones térmicas en lo alto de la torre del Campanil, así como la fluctuación de la fuente de alimentación. Estas fuentes de señal

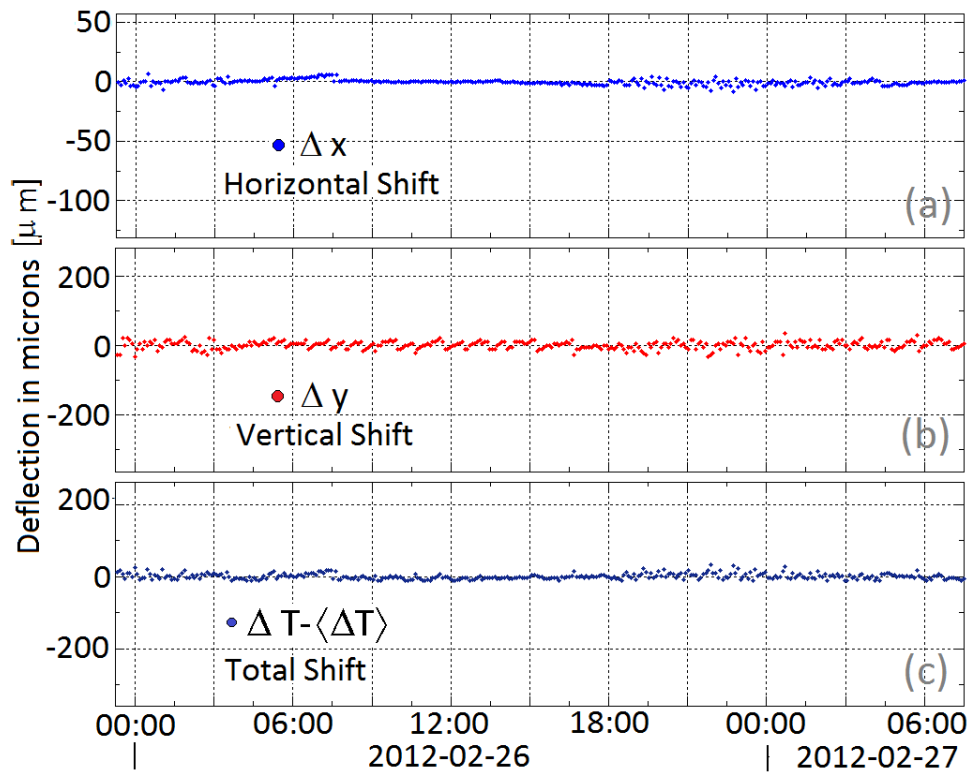


Figura 5.12: Evolución temporal de la señal LP-DOAS colectada en el plano Σ_2 cuando el mecanismo de reajuste es encendido. Se grafican las siguientes señales de coordenadas: (a) horizontal Δx (azul); (b) vertical Δy (rojo). Debajo, en (c) se muestra la deflexión total $\Delta T - \langle \Delta T \rangle$, donde $\Delta T = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$.

fluctuante no fueron consideradas cuando se diseñó el sistema de corrección, pero estos factores se pueden mejorar modificando directamente el dispositivo implementado. Cuando el sistema de reajuste se encendió, para las mediciones hechas entre 2012 – 02 – 24 a las 18 : 28 : 07 y 2012 – 02 – 26 a las 20 : 59 : 39. La variación de los parámetros atmosféricos se muestra en Fig. 5.10.

Conclusiones

Con respecto a la implementación de mediciones con DOAS activo con auto ajuste automatizado, se puede decir que se ha implementado exitosamente un montaje DOAS de bajo costo con mecanismo de retroalimentación, logrado un acoplamiento eficiente y estable de la señal DOAS dentro de la fibra óptica del espectrómetro. La posición aparente de la fuente de luz en un sistema de DOAS activo (biestático), puede cambiar por varios metros, (cientos de micrones en el plano focal del telescopio receptor) debido a variaciones en el índice de refracción en la atmósfera $\Delta n \approx 1,41 \times 10^{-5}$. Usando un mecanismo simple de retroalimentación (*feedback*) iterativo, la luz recolectada se puede enfocar eficientemente al interior del núcleo de la fibra óptica, porque cualquier desplazamiento de la fuente aparente se puede corregir por medio de un realineamiento de la luz recolectada. Para propósitos de mediciones con DOAS prolongadas, el realineamiento se puede hacer en una escala de unos pocos minutos. Sin embargo, cuando se necesita un realineamiento más rápido, igualmente puede hacerse

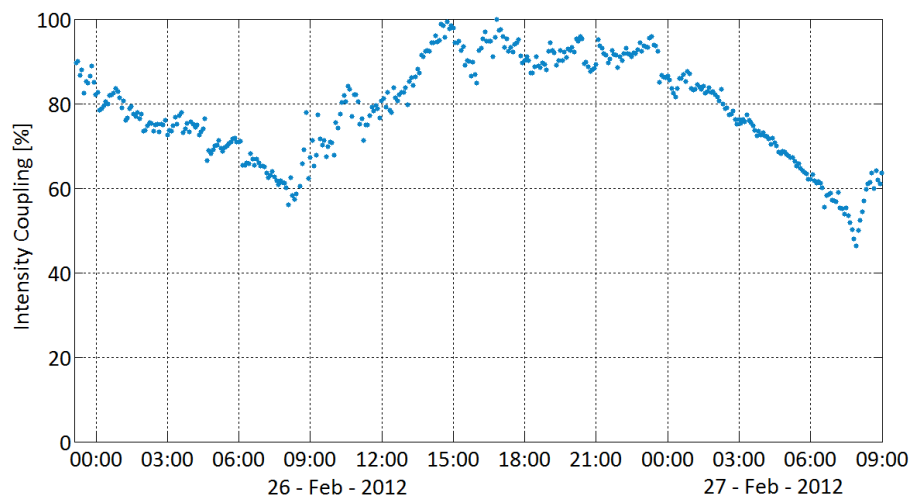


Figura 5.13: Fluctuaciones de la intensidad recibida por el espectrómetro con el sistema LP-DOAS, cuando es corregido de forma automatizada cada cinco minutos, durante 34 horas sin interrupción, comprendidos entre 26 y 27 de Mayo del 2012. Dado que la fuente eléctrica del LED M455L2 carece de estabilización en voltaje y corriente, además de no estar estabilizado en temperatura. Estos factores sobre los cambios en la tensión de la red eléctrica entre el día y la noche además del incremento abrupto de la temperatura por estar a la intemperie (instante posterior a la salida del Sol en la mañana 07:01 hrs), modifican la eficiencia del LED afectando su intensidad emitida, marcando un periodo preciso de 24 horas entre dos mínimos cercano a las 08:00 hrs. Estas variaciones de intensidad de emisión por un lado son totalmente externas al principal objetivo de la corrección de las fluctuaciones por refracción atmosférica, pero por otro lado, si no fuera por la precisa corrección llevada a cabo, los cambios de intensidad del LED hubiesen sido invisibles.

mediante una modificación directa del algoritmo. El mecanismo de retroalimentación puede funcionar continuamente por varios días. Un sistema inalámbrico también fue diseñado he implementado como control remoto de la fuente de luz.

Adicionalmente, también fueron caracterizados los parámetros atmosféricos (temperatura, presión y humedad relativa). Esto hace posible determinar la dinámica del índice de refracción del aire y sus efectos de la refracción atmosférica sobre la propagación horizontal del haz de luz a través de la columna de aire. Aplicando estos resultados a la señal LP-DOAS recolectada, se puede determinar el ángulo de deflexión δ de esta señal durante un ciclo diario. El mecanismo de retroalimentación permite, por un lado, cancelar exitosamente las desviaciones por deflexión por la refracción atmosférica y corregir la posición del haz de luz sobre intervalos de tiempo largos de medición, con una eficiencia de acoplamiento del spot de luz dentro de la fibra óptica mayor que 81,5% durante todo el intervalo de medición cuando el mecanismo de retroalimentación fue encendido. En Fig. 5.13 el valor promedio de la desviación total $\Delta T = 7,8 \mu\text{m}$, el cual corresponde a 1,5 pixeles en la cámara CCD. Este valor está en límite resolutive de los motores de paso axial usados para controlar la posición transversal de la lente biconvexa, luego que el mecanismo de retroalimentación en una operación continua está restaurando la posición del spot de luz a la posición inicial dentro de la resolución del sistema.



Capítulo 6

Discusión y Conclusiones

En Primer lugar, se puede afirmar que se ha podido construir con éxito un instrumento óptico aplicado a ciencias atmosféricas para la medición específica de trazas de NO_2 . Desde el estudio de la absorción óptica de la ley Beer-Lamber, pasando por la planeación, diseño y construcción misma de la mayor parte de los elementos que lo conforman, hasta llegar a la programación del algoritmo hecha en `Matlab` en base al uso de filtros Pasa-alto, con polinomios de alto orden ($n \sim 5, 6, 7$), para aislar estructuras espectrales estrechas (2-3)nm de las anchas (50-20)nm en la sección transversal de absorción de NO_2 . Llevando a cabo varias campañas de medición de aprendizaje, para poner a prueba los conceptos de la espectroscopía de absorción óptica diferencial, con la finalidad de dominar la técnica, siendo capaz de reproducir (en el rango de los valores reportados) los valores medidos con respecto a la concentración obtenida por otras técnicas, como la quimiluminiscencia.

Con respecto a la implementación de mediciones con DOAS activo con auto ajuste automatizado, se puede decir que se ha implementado exitosamente un montaje DOAS de bajo costo con mecanismo de retroalimentación, logrado un acoplamiento eficiente y estable de la señal DOAS dentro de la fibra óptica del espectrómetro. La posición aparente de la fuente de luz en un sistema de DOAS activo (biestático), puede cambiar cientos de micrones ($\sim 600\mu m$) en el plano focal del telescopio receptor, debido a variaciones en el índice de refracción en la atmósfera $\Delta n = \sim 1,41 \times 10^{-5}$. Usando un mecanismo simple de retroalimentación (*feedback*) iterativo, la luz recolectada se puede enfocar eficientemente al interior del núcleo de la fibra óptica. Para mediciones con DOAS prolongadas, el realineamiento aplicado fue en la escala de 5 pocos minutos, suficientes para corregir un periodo de oscilación de 24 hs. En la práctica, el mecanismo de retroalimentación probó funcionar de forma continua por más de 34 hs sin interrupción.

Adicionalmente, también fueron caracterizados los parámetros atmosféricos (temperatura, presión y humedad relativa). Esto hace posible determinar la dinámica del índice de refracción del aire y sus efectos de la refracción atmosférica sobre la propagación horizontal del haz de luz a través de la columna de aire. El mecanismo de retroalimentación permitió, por un lado, cancelar exitosamente las desviaciones por deflexión por la refracción atmosférica y corregir la posición del haz de luz sobre intervalos de tiempo largos de medición, con una eficiencia de acoplamiento del spot de luz dentro de la fibra óptica mayor que 81,5% durante todo el intervalo de medición cuando el mecanismo de retroalimentación fue encendido. En Fig. 5.13 el valor promedio de la desviación total $\Delta T = 7,8 \mu m$, el cual corresponde a 1,5 pixeles en la cámara CCD. Este valor está en límite resolutivo de los mo-

tores de paso axial usados para controlar la posición transversal de la lente biconvexa, luego que el mecanismo de retroalimentación en una operación continua está restaurando la posición del spot de luz a la posición inicial dentro de la resolución del sistema.

También se realizó con éxito mediciones con luz solar esparcida como fuente de radiación sobre Santiago, practicando los modos de medición MAX-DOAS y ToTaL-DOAS, validando los datos medidos $85,7 \text{ ppb}$ como una medición instantánea con los valores asociados a la concentración de NO_2 , registrados por la estación de Parque O'Higgins, en Santiago Centro 77 ppb como promedio por hora.

Las condiciones geográficas y climáticas sobre Concepción Metropolitana, la convierte en un área ventilada con presencia moderada de cerros costeros, favoreciendo los procesos de dispersión y mezcla de contaminantes atmosféricos. En el caso particular de NO_2 , la estación Kinston College registra un promedio mensual para el mes de Mayo de alrededor $\sim 12 \text{ ppb}$, cuyos valores reportados coinciden normalmente con las mediciones realizadas con DOAS activo en torno a los 15 ppb . Los niveles más altos se observan entre los meses de abril y julio, mientras que las concentraciones más bajas se observan desde octubre a febrero. En Fig. 6.1 se muestra un registro fotográfico del año 2010, donde se compara visualmente el estado de contaminantes sobre el cielo de Concepción de Febrero y la capa de inversión térmica que se forma durante los días de Mayo.

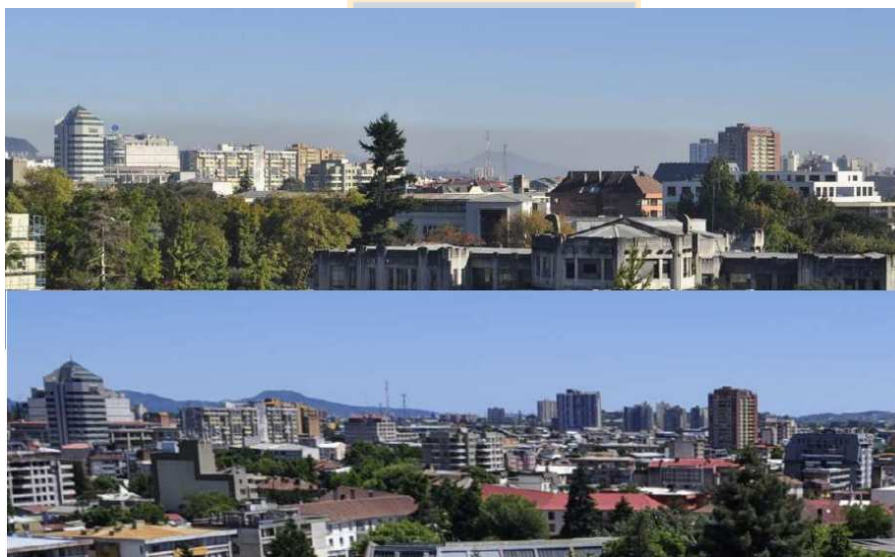


Figura 6.1: Comparación visual de la capa de inversión térmica que se forma sobre Concepción entre los meses de abril y julio, en contraste al cielo limpio en el mes de febrero durante el verano.

El esquema descrito aquí se puede usar en el futuro también para implementar una configuración de imaging-DOAS [81, 88], donde la fuente de luz es la radiación solar esparcida. En este caso un escáner en el plano imagen del telescopio receptor es optimizado desplazando la lente correctora. Aquí, la imagen generada en el plano focal no está modificada y la luz para diferentes mediciones de píxeles es recolectada variando la posición transversal de la lente. Esta técnica convierte el sistema de corrección activo en una cámara, que puede ser usado en la medición de SO_2 sobre fuentes de origen geotérmicas (volcanes), en el rango UV del espectro solar ($\lambda > 300 \text{ nm}$).

Apéndice A

Concentraciones para medir Trazas de Gases.

Para medir una cantidad de sustancia extremadamente pequeña o traza contenida en una mezcla, se emplea como unidad de medición estandarizada, fracciones volumétricas en partes de un millón (1×10^6), en partes de un billón (1×10^9) y en partes de un trillón (1×10^{12}), expresadas de la forma *ppm*, *ppb* y *ppt*, respectivamente. Estas partes volumétricas se toman con respecto del 100 % del volumen total de una muestra bajo estudio.

Notación [%]	Notación Exp.	[ppt]	[ppb]	[ppm]
100	1×10^2			1.000.000 ppm
10	1×10^1			100.000 ppm
1	1×10^0			10.000 ppm
0,1	1×10^{-1}			1.000 ppm
0,01	1×10^{-2}			100 ppm
0,001	1×10^{-3}			10 ppm
0,000.1	1×10^{-4}		1.000 ppb	1 ppm
0,000.01	1×10^{-5}		100 ppb	0,1 ppm
0,000.001	1×10^{-6}		10 ppb	0,01 ppm
0,000.000.1	1×10^{-7}	1.000 ppt	1 ppb	0,001 ppm
0,000.000.01	1×10^{-8}	100 ppt	0,1 ppb	0,000.1 ppm
0,000.000.001	1×10^{-9}	10 ppt	0,01 ppb	0,000.01 ppm
0,000.000.000.1	1×10^{-10}	1 ppt	0,001 ppb	0,000.001 ppm

Nota: las especies trazas tienen concentraciones menores que 1×10^{-7} , cuyo valor varía en función de la fuente local de emisión.

Cuadro A.1: *Escalas de Concentraciones*

Existen otras unidades de medición ampliamente usadas en ciencias, que son útiles para dar a conocer la concentración específica de una sustancia contenida en el aire.

A.1. Cuantificación sobre la abundancia de sustancias.

La cantidad de gases trazas en la atmósfera se puede describir de dos formas. La primera es definiendo la **concentración** de una traza de gas como la *cantidad* de traza de gas por volumen de aire (dada una cierta temperatura), por medio de:

$$c = \frac{\text{Cantidad de traza de gas}}{\text{Volumen de aire}}, \quad (\text{A.1})$$

donde la *cantidad*, está referida ya sea en unidades de masa (c_m), número de moléculas (c_n) o número de moles (c_M). Algunos ejemplos de unidades de concentración puede ser en microgramos por metros cúbicos [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] o número de moléculas por centímetros cúbicos [$\text{moléculas}/\text{cm}^3$]. La segunda forma, es definiendo la razón de mezcla de una traza de gas como la razón de la cantidad de una traza de gas con respecto a la cantidad de aire (el cual incluye la traza de gas), por medio de:

$$x = \frac{\text{Cantidad de traza de gas}}{\text{Cantidad de aire} + \text{Traza de gas}} \approx \frac{\text{Cantidad de traza de gas}}{\text{Cantidad de aire}}. \quad (\text{A.2})$$

En una razón de mezcla típica de una traza atmosférica de $< 10^{-6}$, la diferencia entre la (*cantidad de aire*) y la (*cantidad de aire + la traza de gas*) es tan pequeña, que para propósitos prácticos, esta puede ser despreciada. Siempre debe tener cuidado en la especificación de la *cantidad*, porque esta puede ser en volumen, número de moles, número de moléculas o masa.

Una razón de mezcla ampliamente usada, son las *partes por millón* (ppm) por volumen:

$$x_V = \frac{\text{Unidad de volumen de traza de gas}}{10^6 \text{ unidades de volúmenes de (aire + traza de gas)}} \text{ ppm}. \quad (\text{A.3})$$

Cuando la traza gaseosa es más pequeña, x_V se puede expresar en *partes por billón* (ppb) o también en *partes por trillón* (ppt), los cuales se definen como:

$$x_V = \frac{\text{Unidad de volumen de traza de gas}}{10^9 \text{ unidades de volúmenes de (aire + traza de gas)}} \text{ ppb}, \quad (\text{A.4})$$

$$x_V = \frac{\text{Unidad de volumen de traza de gas}}{10^{12} \text{ unidades de volúmenes de (aire + traza de gas)}} \text{ ppt}. \quad (\text{A.5})$$

De igual manera se suele dar la razón de mezcla molar:

$$x_M = \frac{\text{Moles del gas traza}}{\text{Moles de (aire + gas traza)}}. \quad (\text{A.6})$$

Apéndice B

Calibración del Espectrómetro

Se estimó el error sobre la calibración del espectrómetro Ocean Optics HR4000, para ello se empleó como referencia una lámpara de emisión atómica de Mercurio-Argón (Hg-Ar), modelo HG-1 de Ocean Optics, cuyas líneas espectrales de emisión fueron tabuladas en el cuadro B.1 las cuales fueron certificadas por el fabricante con un error de 0,001 nm, correspondiente a la mayor resolución espectral disponible. Al mismo tiempo las líneas de emisión fueron medidas con el espectrómetro, y para poderlas comparar con la misma resolución, hubo que aplicar un algoritmo de una función de convolución instrumental de $FWHM = 0,43$ nm como valor promedio, más un spline cúbica para generar los puntos faltantes y así poder reconstruir la misma resolución, de 0,001 nm (1pm).

Línea Atómica Hg [nm]	Medición Espectrómetro [nm]	FWHM [nm]
253,652	253,742	0,413
296,728	296,824	0,455
302,150	302,277	0,563
313,155	313,188	0,529
334,148	334,256	0,850 ^a
365,015	365,137	0,523
404,656	404,761	0,405
407,783	407,889	0,505
435,833	435,935	0,344
546,074	546,111	0,323
576,960	576,989	0,352
579,066	579,093	0,376
Promedio		$\langle FWHM \rangle = 0,43 \pm 0,02$

^a Línea de emisión extremadamente débil (0,15% c/r a la línea de mayor intensidad).

Cuadro B.1: *Medición de la calibración del espectrómetro HR-400, tomando como referencia las líneas de emisión atómicas del mercurio.*

De esta forma se pudo comparar y estimar corrimientos en longitud de onda para las mediciones realizadas por el espectrómetro. EL espectro de emisión medido con el espectrómetro se observa en la figura B.1(arriba), mientras que la diferencia entre las longitudes de onda para la línea espectral atómica de referencia y la medida por el espectrómetro se observa en la figura B.1(abajo).

De acuerdo a este procedimiento, las diferencias $\Delta\lambda$ ($Spec_{measure} - Hg_{emission}$), corresponden a valores menores que 0,13 nm, lo cual está en concordancia con la resolución espectral del instrumento de 0,14 nm, otorgado por el fabricante debido al tamaño finito de cada pixel de tamaño $8 \mu m$ los

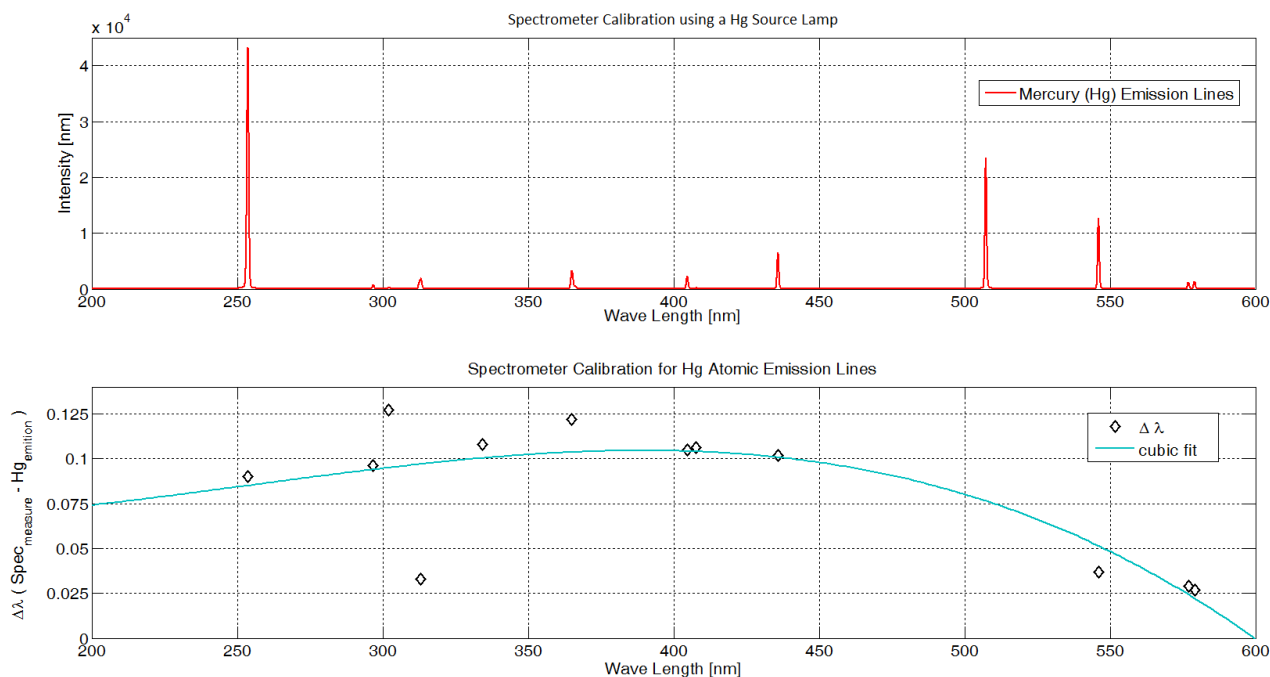


Figura B.1: Test de calibración del espectrómetro HR-4000 de Ocean Optics Inc, tomando como referencia las líneas de emisión del mercurio HG-1 también de Ocean Optics Inc.

cuales forman el arreglo lineal.¹ Por otro lado podemos ver que dentro del rango de trabajo para el análisis de la molécula NO_2 , comprendido entre (400-450)nm, la diferencia $\Delta\lambda$ es incluso aún menor, alcanzando un valor en torno a 0,1 nm por sobre la lectura del espectrómetro. Este valor puede ser considerado en los algoritmos de reducción en todas las mediciones realizadas con este espectrómetro, añadiendo una cantidad constante de 0,1 nm válido al interior de este rango espectral.

¹Las características del detector son:

- Tipo: 3648 pixeles, Toshiba TCD1304AP Linear CCD array, 14 bits.
- Rango de medición: 197-657 nm.
- Resolución espectral: 0,14 nm por pixel.
- Tamaño pixel: $8\mu m \times 200\mu m$.

Bibliografía

- [1] R. A. Fuentes-Inzunza, J. Gutierrez, C. Saavedra. *Active optics for dynamical correction of fluctuations of atmospheric refraction on a DOAS device*, Optical Society of America, Applied Optics, submitted June 11 (2012).
- [2] Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.) *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, Geneva, Switzerland. pp 104 (2007).
- [3] Robert E. Dickinson and Ralph J. Cicerone, *Future global warming from atmospheric trace gases*, Nature, Vol.**319**, 109-115 (9 January 1986).
- [4] A. Beer, *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, Annal. Phys. Chem. **86** (1852) 78-88.
- [5] J.H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminus, colorum et umbrae (1760)*, Published in German by E. Anding under the title Lambert's Photometrie, Verlag Von Wilhem Engelmann, Leipzig (1892).
- [6] U. Platt, J. Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications*, Springer,(2008).
- [7] K. Nazir y P. Pino, *Implementación de la técnica DOAS para la medición de algunos gases atmosféricos*, Tesis de título de ingeniero de ejecución en medio ambiente, Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería, Depto. de Ing. Geográfica (2004).
- [8] C. Kern, S. Trick, Bernhard Rippel and U. Platt, *Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements*, Optical Society of America, **45**, No. 9 (2006).
- [9] F. Xu, Z. Lv, X. Lou, Y. Zhang, Z. Zhang, *Nitrogen dioxide monitoring using a blue LED*, Optical Society of America, **47**, No.29 (2008).
- [10] H. Sihler, C. Kern, D. Pöhler, and U. Platt, *Applying light-emitting diodes with narrowband emission features in differential spectroscopy*, Optical Society of America, **34** No.23 (2009).
- [11] John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc. (2006).
- [12] K. N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation, Second Edition*, International Geophysics Series, Volume 84,(2002).

- [13] *Major Concentration of Gases in the Atmosphere*, NOAA S/T 76-15621976; *AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km)*, AFGL-TR-86-0110, 1986; U.S. Standard Atmosphere, 1962 and 1976; Supplement 1966, U.S. Printing Office, Washington D.C., (1976).
- [14] Michael Bass, *Handbook of Optics: Atmospheric Optics, Fiber Optics, X-Ray and Neutron Optics*, Volume V, Optical Society of America, McGraw-Hill, (2010).
- [15] Subrahmanyam Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Dover Publications Inc. ISBN 0-486-60590-6, p. 393, (1960).
- [16] G. Fiocco, L.D. Smullin, *Detection of scattering layers in the upper atmosphere (60-140 km) by optical radars*, *Nature (London)*, **199**, 1275-1276 (1963).
- [17] J. Hilsenrath, *Tables of thermal properties of gases; comprising tables of thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, nitrogen, oxygen, and steam*, Washington U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards), (OCoLC)631788954 (November 1955).
- [18] B. Edlén, *The refractive Index of Air*, *Metrologia*, **2**, 71-80 (1966).
- [19] Davis R.S., *Equation for the Determination of the Density of Moist Air (1981/91)*, *Metrologia*, **29**, 67-70 (1992).
- [20] K. P. Birch, M. J. Downs, *An Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air*, *Metrologia*, **30**, 155-162 (1993).
- [21] K. P. Birch, M. J. Downs, *Correction to the Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air*, *Metrologia*, **31**, 315-316 (1994).
- [22] Owen J.C., *Optical refractive Index of Air: Dependence on Pressure, Temperature and Composition*, *Applied Optics*, **6**, 51-59 (1967).
- [23] J.T. Kiehl and Kevin E. Trenberth, *Earth's Annual Global Mean Energy Budget*, *American Meteorological Society*, Vol.78, No.2, (1997).
- [24] Jeffrey Kiehl, Kevin Trenberth and John Fasullo, *Earth's Global Energy Budget*, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, Vol. **90**, 311-323, (2009).
- [25] R.A. Houghton and G.M. Woodwell, *Global climate change*, *Sci. Am.*, Vol. **260**, No. 4, 18-26 (1989).
- [26] Elena Montilla Rosero, *Determinación de las propiedades de absorción de los aerosoles atmosféricos (albedo de scattering simple): Aplicación a una región Sub-Ártica*, *Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid*, España, (2010).
- [27] A. Requena y J. Zuñiga, *Espectroscopía*, *Pearson-Pentice Hall*, Madrid (2003).
- [28] Rudolf Penndorf *Tables of the Refractive index for Standard Air and the Rayleigh Scattering Coefficient for the Spectral Region between 0,2 and 20,0 μ and their Application to Atmospheric Optics*, *Optical Society of American*, Vol. **47**, Issue 2, 176-182 (June 1957).

- [29] Shardanand and A.D. Prasad Rao, *Absolute Rayleigh Scattering Cross Section of Gases and Freons of Stratospheric Interest in the Visible and Ultraviolet Region*, NASA TN 0-8442,(1977).
- [30] Nicolet, M. *On the molecular scattering in the terrestrial atmosphere: An empirical formula for its calculation in the homosphere*, *Planetary and Space Science*, Vol.**32**, Issue 11, 1467-1468 (November 1984).
- [31] C. Frohlich and Glenn E. Shaw, *New determination of Rayleigh scattering in the terrestrial atmosphere*, *Applied Optics*, Vol.**19**, Issue 11, 1773-1775 (June 1980).
- [32] Eugene Hecht, *Optica*, Addison Wesley Iberoamericana, Tercera edición, ISBN: 84-7829-025-7, Madrid (2000).
- [33] Gustav Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, *Annalen der Physik*, Vol.**25**, 377-445 (1908).
- [34] Anders Ångström, *On the atmospheric transmission of sun radiation, II*, *Geogr. Ann. Stockholm*, Vol.**12**, 130-159 (1930).
- [35] Kolmogorov, A.N., *The local structure of turbulence in incompressible viscous fluids at very large Reynolds numbers*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **30**, 299-303, (1941).
- [36] Kolmogorov, A.N., *On the degeneration of isotropic turbulence in an incompressible viscous fluids*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **31**, 538-541, (1941).
- [37] Kolmogorov, A.N. *Equations of turbulent motion in an incompressible fluid*. *Izv. Akad. Nauk. SSSR ser. Fiz.* 6, 56-58. (1942).
- [38] T. Kosa and P. Palffy-Muhoray, *Mirage mirror on the wall*, *Am. J. Phys*, American Association of Physics Teachers **68**(12),(2000).
- [39] Craig F. Bohren, *Atmospheric Optics*, *The Optics Encyclopedia*, Wiley Online Library, 10,1002/9783527600441.oe004, 53-91, 15 Sep. (2007).
- [40] Michael Vollmer, *Mirrors in the air: mirages in nature and in the laboratory*, *Physics Education*, **44**(2),(2009).
- [41] G.H. Liljequist, K.Cehak, *Allgemeine Meteorologie*, (Vieweg, Braunschweig 1984) in German.
- [42] B. Edlén, *The Dispersion of Standard Air*, *J. Opt. Soc. Am.*,**43**,339-344 (1953).
- [43] H. Barrell, J.E. Sears, *The Refraction and Dispersion of Air for the Visible Spectrum*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser.*,**A 238**,1-64 (1939).
- [44] E.R.Peck, K. Reeder, *Dispersion of Air*, *J. Opt. Soc. Am.*,**68**,8 ,958-962 (1972).
- [45] K.P. Birch, M.J. Downs, *An Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air*, *Metrologia*,**30**,155-162 (1993).
- [46] K.P. Birch, M.J. Downs, *Correction to the Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air*, *Metrologia*,**31**, 315-316 (1996).

- [47] Philip E. Ciddor, *Refractive Index of Air: new equations for the visible and near infrared*, *Applied Optics*, **35**, 9, 1566-1573(1996).
- [48] R.S. Davis, *Equation for the Determination of the Density of Moist Air (1981/91)*, *Metrologia*, **29**, 67-70 (1992).
- [49] G. Bönsch, E. Potulski, *Measurement of the refractive index of air and comparison with modified Edlén's formulae*, *Metrologia*, **35**, 133-139 (1998).
- [50] P. Bouguer, *Essai de optique sur la gradation de la lumière.*, Gauthier-Villars et Cie, Paris 1929,(reprinted in 1929 with a Biographic note and a Preface).
- [51] Fred H. Perrin, *Whose Absorption Law?*, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 72-74 (1948).
- [52] Susan Solomon, Arthur L. Schmeltekopf, *On the Interpretation of Zenith Sky Absorption Measurements*, *Journal of Geophysical Research*, Vol.92, No. D7, 8311-8319, (1987).
- [53] D. J. Fish, R. L. Jones, *Rotational Raman scattering and the ring effect in zenith-sky spectra*, *Geophysical Research Letters*, Vol.22, No. 7, 811-814, (1995).
- [54] J. F. Grainger and J. Ring, *Anomalous Fraunhofer line profiles*, *Nature*, **193**, 762 (1962).
- [55] Jochen Stutz and Ulrich Platt *Numerical analysis and estimation of the atatistical error of DOAS measurements with least squares methods*, *Optical Society of America, Applied Optics*, Vol.35, No. 30, 6041-6053, (1987).
- [56] U. Platt and F. Heintz, *Nitrate radicals in tropospheric chemistry. Israel, J. Chem.* **34**, 289-300 (1994).
- [57] U. Platt and M. Hausmann, *Spectroscopic measurement of the free radicals NO₃, BrO, IO, and OH in the troposphere.*, *Res. Chem. Intermed.* **20**, 557-578 (1994).
- [58] U. Platt and E. Lehrer, *Arctic Tropospheric Ozone Chemistry, ARCTOC, Final Report of the EU-Project EV5V-CT93-0318*, Heidelberg (1997).
- [59] H. Axelsson, H. Galle, B. Gustavsson, K. Regnarsson, p. Rudin *A transmitting/receiving telescope for DOAS-measurements using retroreflector technique.*, In: *Digest of topical meeting on optical remote sensing of the atmosphere.*, *OSA*, **4**, 641-644, (1990).
- [60] R. Kurucz, I. Furenlid, J.Brault and L. Testerman *Solar Flux atlas from 296 to 1300 nm*, *Tech. Ber.*, *National Solar Observatory, Sunspot, New Mexico*, (1984).
- [61] K. Chance, R. Kurucz *An improved high-resolution solar reference spectrum for earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared*, *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol.111, 1289-1295, (2010).
- [62] Markus W. Sigrist *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, *Chemical Analysis Series*, Vol.127, *Wiley-Interscience, New York*, ISBN 0-471-55875-3, pp. 27-84, (1994).
- [63] L.S. Rothman, I.E.Gordon, and others *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic data base*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **110**, 533-572, (2009).

- [64] Randall. V. Martin, *Satellite remote sensing of surface air quality*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **42**, 7823-7843, (2008).
- [65] L. Axelsson, *Measurement of Ammonia with the Differential Optical Absorption Technique Combined with Fourier Transform*, *Applied Spectroscopy*, **48**, Issue 8, (1994).
- [66] D. Perner, D. H. Ehhalt, H. W. Patz, U. Platt, E. P. Roth, and A. Volz, *OH-radicals in the lower troposphere*, *Geophys. Res. Lett.*, **3** 466-468 (1976).
- [67] Platt U., Perner D., and Pätz H.W, *Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption*, *J. Geophys. Res.*, **84** (1979) 6329-6335.
- [68] M.F. Mérienne, A. Jenouvrier and B. Coquart *The NO₂AbsorptionSpectrum.I : AbsorptionCross – Sectionsat AmbientTemperatureinthe300 – 500nmRegion*, *J. Atmos. Chem.*, **20**, 281-297, (1995).
- [69] B. Coquart, A. Jenouvrier and M.F. Mérienne, *The NO₂AbsorptionSpectrum.II : AbsorptionCross – Sectionsat LowTemeraturesinthe400 – 500nmRegion*, *J. Atmos. Chem.*, **21**, 251-261, (1995).
- [70] M. Hausmann, U. Platt, *Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992*, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **99** (1994).
- [71] U. Platt, Pfeilsticker, K., Vollmer, M.: *Radiation and Optics in the atmosphere*, Ch. 19. In: Trager, F. (ed) *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Springer, Heidelberg, ISBN-10:0-387-95579-8, pp. 1165-1203 (2007).
- [72] J. Yang, *Improving retrieval precision of NO₂ density in DOAS by accurately ascertaining low-frequency tructure*, *Higher Education Press and Springer-Verlag*, (2009).
- [73] Y. Yoshii, H. Hiroaki, and N. Takeuchi, *Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer*, *Applied Optics*, Vol. **42**, No. 21, (2003).
- [74] T. Laepple, V. Knab, K.-U. Mettendorf, and I. Pundt, *Longpath DOAS tomography on a motorway exhaust gas plume: numerical studies and application to data from the BAB II campaign*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. **4**, 1323-1342, (2004).
- [75] J. Stutz, B. Alicke, A. Neftel, *Nitrous acid formation in the urban atmosphere: Gradient measurements of NO₂ and HONO over grass in Milan, Italy*, *Journal of Geophysical Research*, Vol. **107**, No. D22, (2002).
- [76] G.S. Meena, C.S. Bhosale, and D.B. Jadhav, *Retrieval of stratospheric O₃ and NO₂ vertical profiles using zenith scattered light observations*, *J. Earth Syst. Sci.*, Vol. **115**, No. 3, 333-347, (2006).
- [77] E. Frins, N. Bobrowski, U. Platt, and T. Wagner, *Tomographic multiaxis-differential optical absorption spectroscopy observations of Sun-illuminated targets: a technique providing well-defined absorption paths in the boundary layer*, *Applied Optics*, Vol. **45**, 6227-6240, (2006).

- [78] E. Frins, U. Platt, and T. Wagner, *High spatial resolution measurements of NO₂ applying Topographic Target Light scattering-Differential Optical Absorption Spectroscopy (ToTaL-DOAS)*, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. **8**, 7595-7601, (2008).
- [79] H. Leser, G. Honninger, and U. Platt, *MAX-DOAS measurements of BrO and NO₂ in the marine boundary layer*, *Gophysical Research Letters*, Vol. **30**, No. 10, 44-1 to 44-4, (2003).
- [80] R.J. Leigh, G.K. Corlett, U. Friess, and P.S. Monks, *Concurrent multiaxis differential optical absorption spectroscopy system for the measurement of tropospheric nitrogen dioxide*, *Applied Optics*, Vol. **45**, No. 28, 7504-7518, (2006).
- [81] F. Lohberger, G. Honninger, and U. Platt, *Ground-based imaging differential optical spectroscopy of atmospheric gases*, *Optical Society of America*, Vol. **43**, No. 24, 4711-4717, (2004).
- [82] N. Bobrowski, G. Honninger, F. Lohberger, and U. Platt, *IDOAS: A new monitoring technique to study the 2D distribution of volcanic gas emissions*, *J. of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. **150**, 329-338 (2006).
- [83] D.M. O'Brien, R.M. Mitchell, *Error Estimates for Retrieval of Cloud Top Pressure Using Absorption in the A Band of Oxygen*, *Journal of Applied Meteorology*, Vol. **31**, 1179-1192 (1992).
- [84] R. Bennartza, R. Preuskerb, *Representation of the photon pathlength distribution in a cloudy atmosphere using finite elements*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. **98**, 202-219 (2006).
- [85] Max Born and Emil Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge University Press, **7th edition**, (2002).
- [86] John W. Hardy, and Laird Thompson, *Adaptative optics for astronomical telescopes*. *Physics Today*, **53**, 4, 69, (2000).
- [87] Craig F. Bohren, Eugene E. Clothiaux, *Fundamentals of Atmospheric Radiation: an Introduction with 400 Problems*. Wiley-VCH, ISBN 9783527405039, (2006)
- [88] N.Bobrowski, G. Honninger, F. Lohberger, U. Platt, *IDOAS: A new monitoring technique to study the 2D distribution of volcanic gas emissions*, *Journal of volcanology and geothermal research*, **150**, 329-338 (2005).
- [89] Jean Texereau, *How to Make a Telescope (Second English Edition)*, Willmann-Bell,Inc., (1957).
- [90] Axelsson, H., Galle, B., Gustavsson, K., Regnarsson, P., Rudin, M. *A transmitting/receiving telescope for DOAS-measurements using retroreflector technique*. In: Digest of topical meeting on optical remote sensing of the atmosphere. *Optical Society of America*, Vol. **4**, 641-644 ,(1990).
- [91] André Merten, Jens Tschritter, U. Platt, *Design of differential optical absorption spectroscopy long-path telescopes based on fiber optics*, *Optical Society of America, Applied Optics*, Vol. **50**, No. 5,(2011).
- [92] Johannes Orphal, Kelly Chance, *Ultraviolet and visible absorption cross-sections for HITRAN*, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. **82**, 491-504,(2003).

Lista de Publicaciones.

Artículos.

- *Active optics for dynamical correction of fluctuations of atmospheric refraction on a DOAS device*
R. A. Fuentes-Inzunza, J. Gutierrez, C. Saavedra.
Optical Society of America, Applied Optics, submitted June 11, 2012.
- *Air Filaments and Vacuum*
J-C.Diels, J. Yeak, D. Mirell, R. Fuentes, S. Rostami, D. Faccio and di Trapani P.
Laser Physics, Vol. (20) Issue 5, pp. 1101-1106 ,(2010).

Presentaciones en Congresos.

- *Applied Optics for Remote Detection of the NO₂ Atmospheric Trace.*
R. Fuentes
Espositor: Rodrigo Fuentes,
V School on Optics and Photonics, Summer 2012: Lidar Technique and its applications,
Concepción, Chile, Enero 2012, Oral.
- *Optical Instrumentation to Remote Sensing of Air Quality.*
R. Fuentes, S. Etcheverry, C. Saavedra y A. Delgado
Espositor: Rodrigo Fuentes,
Escuela Bicentenario Tópicos de la Física Contemporánea,
Viña del Mar, Chile, Julio 2010, Poster.
- *Air filaments and vacuum.*
Espositor: Daniel Mirell,
J-C.Diels, J. Yeak, D. Mirell, R. Fuentes
Conference on Lasers and Electro Optic and, International Quantum Electronics Conference (CLEO), Convention Center of Baltimore,
Meriland, USA, Junio 2009, Oral.
- *Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial..*
R. Fuentes and C. Saavedra
Espositor: Rodrigo Fuentes,
V Taller Nacional de Jóvenes Científicos de la Iniciativa Científica Milenio,
El Quisco, Chile, Agosto 2008, Poster.

- *Espectroscopía Fotoacústica para la detección de trazas de gases con láser de CO₂ sintonizable.*
R. Fuentes and C. Saavedra
Espositor: Rodrigo Fuentes,
IV Taller Nacional de Jóvenes Científicos de la Iniciativa Científica Milenio,
Concón, Chile, Septiembre 2007, Poster.

Estadías en el extranjero.

- **University of New Mexico,**
Department of Physics and Electrical Engineering,
PhD. student visitor, Scholar Research.
Albuquerque, NM, USA, November 2008 - August 2009, Pasantía.

