

ÓPTICA Y LÁSERES EN APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

José M. Orza Segade
Profesor de Investigación
Instituto de Estructura de la Materia, CSIC
Madrid
1997

I. INTRODUCCIÓN

Es bien conocida la creciente y fundada preocupación de la opinión pública, en todo el mundo, por el constante deterioro de las condiciones ambientales y la consiguiente necesidad de introducir medidas de vigilancia y control. Las legislaciones de muchos países incluyen limitaciones serias sobre la carga tolerable de desechos y contaminantes de distintos tipos y se han logrado, también, algunos avances en el campo de la cooperación internacional.

En este sentido, es evidente la conveniencia de disponer de métodos de medida eficaces, no sólo para control local, a la escala de las posibles fuentes de contaminación, sino, también, para áreas o regiones de mayor extensión. Estas medidas son de interés no sólo para la determinación de contaminantes sino también para la predicción meteorológica y para el mejor conocimiento de distintos tipos de procesos atmosféricos. Entre estos procesos se incluyen los que dan lugar al efecto invernadero (y su posible incidencia en el cambio climático), a las lluvias ácidas o a la destrucción parcial de la capa de ozono en la estratosfera.

Existe toda una serie de métodos analíticos, químicos y físico-químicos, bien establecidos y de gran precisión, que son utilizables para medidas puntuales, en el lugar de las posibles fuentes de contaminación, directamente o mediante la toma de muestras y su posterior examen de laboratorio, que están bien documentados en diversas referencias.

Pero a la vez se hace necesario utilizar *técnicas de detección remota*, por las que se pueden determinar diversos parámetros de interés, de un “volumen de medida” alejado, a través del análisis de la radiación (electromagnética) que procede de ese volumen y es detectada por un “sensor” adecuado, que puede estar situado en un lugar fijo o ser transportado por un automóvil, un aeroplano o un satélite.

La radiación usada puede ser la misma radiación solar (o celeste), que ha sido transmitida o esparcida (y modificada en su distribución espectral) a través del volumen de medida atmosférico. Éstos son *métodos de detección pasiva*. Existen, también, *métodos activos*, en los que se dirige la radiación al volumen de interés, mediante un láser, por ejemplo, y se detecta y analiza la radiación absorbida o modificada en ese volumen. Utilizando una fuente pulsada se puede obtener información con resolución espacial.

Para el diseño e interpretación de este tipo de técnicas se precisa tener un conocimiento previo (obtenido a través de medidas en el laboratorio) de las propiedades espectrales de los componentes atmosféricos y de los contaminantes eventuales en relación con los distintos mecanismos de interacción posibles entre materia y radiación. De hecho, son utilizables, y utilizados, todos los tipos de técnicas espectroscópicas: absorción, emisión, fluorescencia, esparcimiento y reflexión, y en distintas regiones espectrales. Dentro del término “esparcimiento” (“scattering”) se incluyen el efecto Tyndall (en el caso de partículas, aunque, en el caso de gotitas esféricas, debe ser llamado, con más propiedad, esparcimiento de Mie), el efecto Rayleigh y el efecto Raman (que se produce tanto en partículas como en compuestos gaseosos). Los dos primeros son procesos “elásticos”, que no cambian la frecuencia de la luz incidente; el efecto Raman, en cambio, es un proceso “inelástico”, en el que, como resultado de la interacción, se producen desplazamientos de frecuencia característicos de las sustancias presentes.

En el caso de medidas de largo alcance, se hace necesario trabajar a longitudes de onda para las que la atmósfera resulte suficientemente transparente. Las radiaciones con $\lambda < 180$ nm son fuertemente absorbidas por el oxígeno molecular. Las capas de ozono de la estratosfera absorben también casi toda la radiación ultravioleta, con λ comprendida entre 200 y 300 nm. Al otro lado del visible, la región infrarroja es opaca en amplias zonas (en recorridos suficientemente largos) a causa de la absorción debida a transiciones de vibración-rotación del CO_2 y vapor de agua atmosféricos. No obstante, existen bastantes “ventanas” en las que es posible realizar investigaciones, bien mediante haces láser, bien de la radiación transmitida de origen solar, por ejemplo, o de la emisión térmica, terrestre o atmosférica, detectada en satélites o aeronaves a grandes alturas.

La utilización de láseres en técnicas variadas de control ambiental se ha desarrollado continuamente en los treinta últimos años, aprovechando la creciente disponibilidad de distintos tipos de láseres, cada vez más fiables. Según el tipo de aplicación, se usan láseres pulsados, con pulsos muy breves y con alta potencia de pico, o láseres continuos. Para muchas aplicaciones son necesarios láseres sintonizables; sería muy deseable un más amplio desarrollo de este tipo de láseres en la región infrarroja.

Prácticamente todos los países tecnológicamente avanzados mantienen programas activos de investigación y desarrollo de técnicas de control ambiental con láseres, y son varios los Organismos y Agencias de Protección Ambiental, de diversos países, que disponen de sistemas operacionales, tanto fijos como móviles.

II. LA ATMÓSFERA

1) Estructura, Composición y Propiedades Físicas

Es conveniente comenzar con una revisión panorámica de las propiedades físicas de la atmósfera.

La propiedad más variable es su perfil de temperatura vertical, que varía con la altitud, con el tiempo y con el lugar. La figura 2.1, correspondiente a una representación idealizada de la atmósfera terrestre, muestra la nomenclatura utilizada para designar sucesivas regiones de la atmósfera neutra. Como se ve, está basada en la consideración de *esferas*, cada una de las cuales tiene una estructura de temperatura característica, separadas por las correspondientes *pausas*.

En la troposfera, que va desde la superficie hasta 10 ó 15 km de altura (muy variable, según lugar y tiempo), la temperatura decae con la altura en una cantidad (*lapso*) de, aproximadamente, 6,5 K/km. En la estratosfera, en cambio, la temperatura aumenta hasta una altura de unos 50 km, a causa, principalmente, de la absorción de radiación solar ultravioleta por el ozono, concentrado especialmente en esta región. En la mesosfera la temperatura disminuye de nuevo, pero a un ritmo menor que en la troposfera; y, finalmente, en la termosfera la temperatura aumenta otra vez con la altura (a causa de la disociación de las moléculas presentes por la radiación solar, aunque la densidad del aire es aquí ya demasiado baja para mantener razonablemente el concepto de temperatura: no rige ya el equilibrio termodinámico).

La presión también disminuye con la altura. En la aproximación de equilibrio hidrodinámico, $dP/dz = -gNM$, siendo g la aceleración de la gravedad, N el número de moléculas por unidad de volumen y M la masa molecular media (~ 29 en la atmósfera inferior). Por otra parte, la atmósfera se comporta como un gas perfecto; con buena aproximación: $P = NRT$. Combinando estas dos expresiones se

obtiene $dP/P = -dz/[(RT)/(Mg)]$. El denominador, con dimensión de longitud, se denomina *altura de escala*, y se designa frecuentemente con la letra *H*. Se puede interpretar como el intervalo de altura en el que la presión decae en el factor 1/e; para la atmósfera inferior su valor es, aproximadamente, de 8 km.

Es importante notar que la troposfera es una región en la que fácilmente se producen corrientes turbulentas que mezclan eficazmente los componentes del aire, no sólo gases, sino también aerosoles y partículas. En la estratosfera, en cambio, el aire es muy estable y apenas se producen corrientes de mezcla. Muy próxima a la superficie (demasiado próxima para mostrarlo en la figura 2.1) está la llamada capa o zona de mezcla, típicamente de 1-2 km de espesor, muy turbulenta y de especial importancia cuando se considera el acoplamiento de la atmósfera y la superficie.

Debido a las diferencias en capacidad de mezcla (y también a causa de la influencia de la lluvia que ocurre predominantemente en la troposfera), el *tiempo de residencia* de polutantes (aerosoles, partículas y gases) y componentes menores de la atmósfera suele ser mayor en la estratosfera que en la troposfera. Otra importante diferencia es el mayor nivel de radiación ultravioleta disponible para provocar reacciones fotoquímicas en las capas más altas.

En cuanto a la *composición de la atmósfera*, el 99,9 por ciento de la misma (referida a aire seco) se compone de nitrógeno (78,09 %), oxígeno (20,95 %) y argón (0,94 %). El único componente adicional presente en una cantidad sustancial es el vapor de agua, que en promedio alcanza un 0,7 %, pero puede variar (en la troposfera) desde prácticamente cero hasta algo más del 3 % (todos los porcentajes, en volumen). El 0,03 % restante comprende a todas las demás especies; el grupo principal es el de los constituyentes activos por sus propiedades radiativas al que se refiere la Tabla 2.1, en la que, si se quiere, puede incluirse el vapor de agua. La mayor parte de los componentes menores no están uniformemente mez-

clados en la atmósfera; su concentración varía, a veces de manera importante, en función del lugar, el tiempo y la altura. La determinación de los correspondientes *perfiles de concentración* es un elemento clave para la comprensión de los complejos procesos, físicos y químicos, que ocurren en la atmósfera.

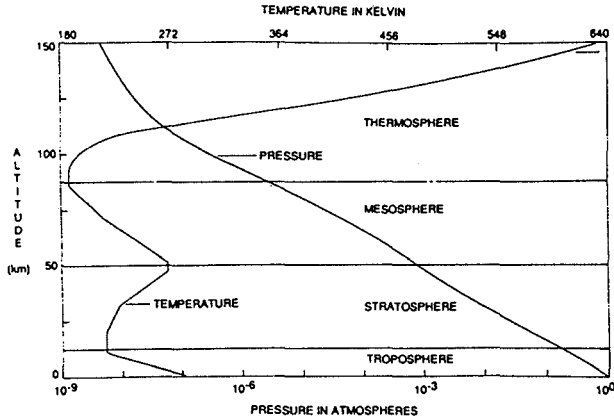


Figura 2.1: Perfiles de presión y temperatura de la "1976 U.S. Standard Atmosphere"

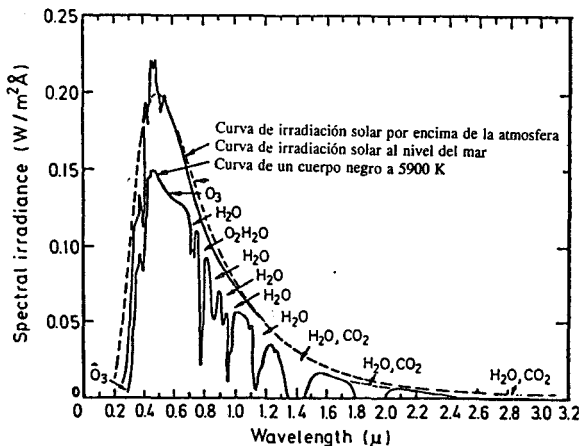


Figura 2.2: Espectro solar entre el ultravioleta y el infrarrojo

Tabla 2.1. Componentes atmosféricos menores, activos por sus propiedades radiativas

Componente	Contenido (fraccional, en volumen)*
Dióxido de carbono (CO ₂)	344 ppm (creciendo ~1 ppm/año)
Ozono (O ₃)	820 ppb, 25-30 km, latitud media (bajando)
Ozono (O ₃)	0-200 ppb, 0-10 km (creciendo)
Monóxido de carbono (CO)	5-10.000 ppb, 0-10 km
Metano (CH ₄)	1.680 ppb (creciendo ~1 %/año)
Óxido nitroso (N ₂ O)	310 ppb (creciendo)
Óxido nítrico (NO)	5-100.000 ppt, 0-10 km
Ácido nítrico (HNO ₃)	100-1.000 ppt, 0-10 km
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	5-100.000 ppt, 0-10 km
Amoníaco (NH ₃)	1-10.000 ppt, 0-10 km
Dióxido de azufre (SO ₂)	5-1.000 ppt, 0-10 km
Freón 12 (CF ₂ Cl ₂)	360 ppt (creciendo)
Freón 11 (CFCl ₃)	200 ppt (creciendo)

*Se sigue la práctica norteamericana: ppm: 10⁻⁶, ppb: 10⁻⁹, ppt: 10⁻¹²

Además de las sustancias citadas en la tabla anterior, la atmósfera contiene, también, trazas de peróxidos, otros compuestos de azufre y de halógenos e hidrocarburos inferiores, en un buen surtido. Un factor común a todas estas moléculas es que presentan un espectro infrarrojo distintivo (son también activas radiativamente, en especial en infrarrojo).

La figura 2.2 muestra la irradiancia espectral de la iluminación solar en la superficie de la tierra. Se han señalado en ella los componentes que dan lugar a las principales bandas de absorción. Además de la absorción, el esparcimiento (*scattering*) contribuye a un continuo de absorción a lo largo de todo el espectro, más acusado en las regiones de onda más cortas. Se ha trazado también en esta figura el espectro de emisión de un cuerpo negro a una temperatura de 5900 K que, como se ve, aproxima razonablemente bien

la irradiancia espectral del sol (tal como se mediría por encima de la atmósfera).

En la figura 2.3 se detalla la absorción de los agentes más importantes en la región infrarroja para un recorrido vertical a través de toda la atmósfera; los efectos individuales están sumados en el diagrama de la parte inferior de la figura.

En la figura 2.4 se muestra la absorción calculada para una atmósfera estándar, a lo largo de un recorrido horizontal de 1 km, para el infrarrojo y ondas milimétricas. Como se ve, la atmósfera es prácticamente opaca entre $20\ \mu\text{m}$ y 1 mm, pero es transparente en la región de microondas (aunque en ésta hay algunas bandas de absorción fuertes, asociadas principalmente al oxígeno y al vapor de agua). Más allá, en la región de radiofrecuencias, la atmósfera es también transparente, en todo caso hasta la aparición de efectos ionosféricos.

La presencia de nubes da lugar a una opacidad adicional, producida por reflexión, refracción y esparcimiento por las gotitas de la nube, que limita la capacidad de observación, incluso en infrarrojo y para ondas submilimétricas. Las nubes son, en cambio, básicamente transparentes en las regiones de microondas y de radiofrecuencias.

La interpretación de muchos de los posibles sondeos remotos implica el conocimiento de los perfiles de temperaturas, presión y densidad de la atmósfera (en función de la altura). A falta de medidas reales, se suelen utilizar las que se llaman *atmósferas modelo*, que son tablas de valores consensuados para todo el mundo (o bien para localidades o estaciones determinadas). Es frecuente, también, utilizar estos modelos como puntos de partida en los procesos (de cálculo) de refinamientos sucesivos seguidos en muchos de los métodos de deducción (o “recuperación”) de los parámetros atmosféricos a partir de medidas de radiancias espectrales desde satélites.

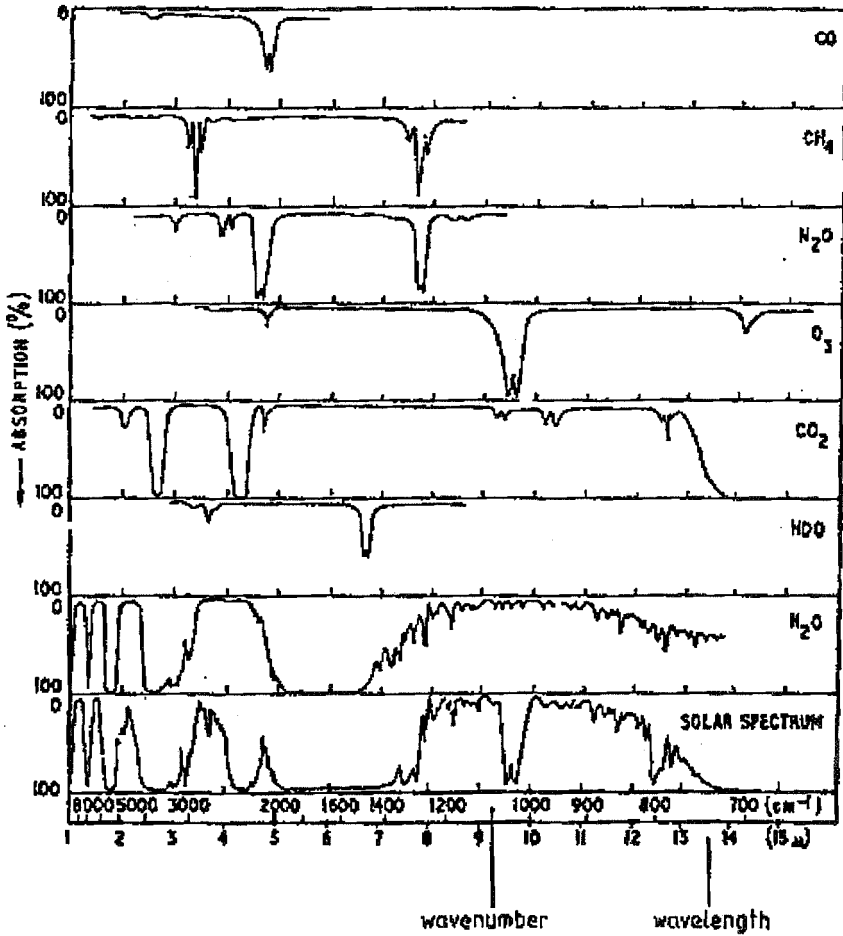


Figura 2.3: Espectros de absorción en infrarrojo de varios constituyentes atmosféricos, por separado y su efecto conjunto

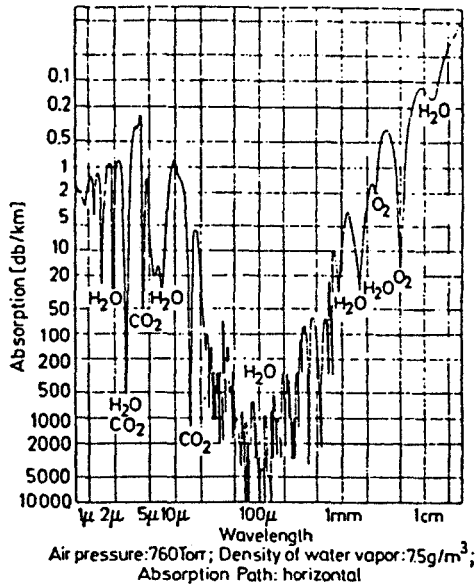


Figura 2.4: Atenuación de la transmisión, en el aire, con tiempo claro y condiciones atmosféricas standard, en los rasgos espectrales del infrarrojo y de las ondas milimétricas.

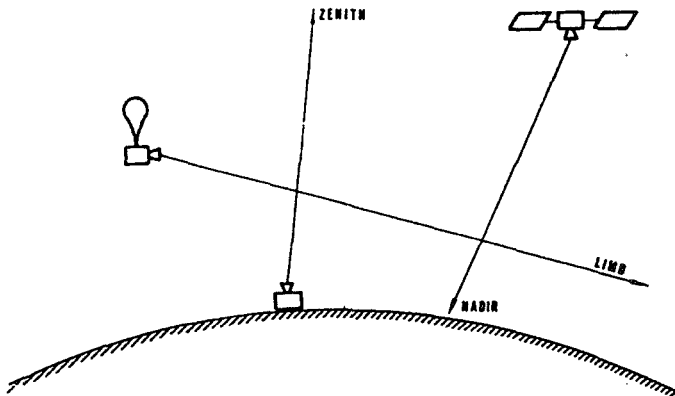


Figura 2.5: Representación gráfica de los tres modos de observación: mirando al cenit, al nadir o al limbo.

2) Conceptos Básicos sobre los Métodos de Observación Remota de la Atmósfera

Como se ha indicado ya, el objetivo de las varias técnicas de sondeo remoto de la atmósfera es la determinación de las variaciones temporales y espaciales de las propiedades atmosféricas, específicamente el perfil de temperatura, la naturaleza y concentración de los diversos constituyentes, la presión, vientos y perfil de densidad.

Para el estudio de la variabilidad temporal y horizontal se emplean estrategias de muestreo apropiadas (ningún sensor puede registrar continuamente todo el espacio). Para el de la variabilidad con la altura se utilizan, básicamente, dos diferentes *geometrías de observación*, una en dirección vertical, o próxima a ella, bien hacia el *cenit* (con sensores en tierra o portados por aviones), bien hacia el *nadir* (caso típico de sensores sobre satélites); la otra, en dirección horizontal, mirando al *limbo* (borde de la atmósfera), con sensores situados en plataformas a cierta altura (frecuentemente en globos, a unos 40 km de altura, y en aviones y satélites). En la figura 2.5 se presentan esquemáticamente estos diferentes modos de observación. En el caso de observaciones verticales, la selección de las alturas observadas se hace indirectamente, mediante la elección de una región espectral apropiada, como se explicará más adelante. En la observación del limbo, la línea de visión suele orientarse por debajo de la horizontal, sin que vea la tierra; la región correspondiente a la distancia mínima a la superficie, que está a la *altitud de la tangente*, es la que ahora contribuye en mayor proporción a la señal.

La geometría de observación desde arriba en la dirección del nadir proporciona una resolución en altura relativamente pobre, del orden, por ejemplo, de 4 a 8 km en la determinación del perfil de la temperatura atmosférica. Si la línea de visión se dirige al limbo, se obtiene mejor resolución en alturas (de 1 a 3 km), con gran indefi-

nición, en cambio, a lo largo de la línea de visión, en la que pueden citarse resoluciones del orden de 100 a 300 km. El recorrido mucho más largo en la observación del limbo facilita mucho la detección de los componentes menores, incluso a concentraciones de trazas (el número de moléculas integrado a lo largo de la línea de medida es unas 70 veces mayor que en el caso de mirar al nadir).

Se pueden también distinguir tres categorías generales de técnicas (todas ellas basadas en propiedades espectrales): de ocultación, de esparcimiento (scattering) y de emisión.

En las de ocultación se miden los cambios que la atmósfera imprime en una señal de características (espectrales) conocidas cuando se propaga a través de una porción de la atmósfera. La fuente de esta señal puede ser el sol, una estrella, o estar hecha por el hombre, como un transmisor de radio o un radar. (En ocasiones, la superficie terrestre -o marina- puede utilizarse como un espejo y hacer que la señal pase dos veces a través de toda la atmósfera).

En el caso de esparcimiento se miden las características de las ondas esparcidas en direcciones distintas de la de la onda incidente (de una fuente natural o artificial).

En el caso de la emisión, la fuente de radiación es la misma atmósfera y el sensor mide las características espectrales y la intensidad de la radiación emitida.

En todos los casos, las propiedades de interés están contenidas en el espectro de la luz detectada, en relación con la emitida por la fuente de radiación. Las líneas espectrales caracterizan a las especies absorbentes o emisores de manera no ambigua y los cambios en su intensidad o anchura reflejan las propiedades físicas de interés en el volumen observado. Las líneas espectrales son la clave para la realización misma del sondeo remoto de la atmósfera.

Fundamentos del sondeo de temperaturas

La radiancia (unidades de wátios/m²) detectada por un sensor que mide la radiación emitida por gases con una distribución uniforme (o bien conocida) en la atmósfera se puede utilizar para deducir la temperatura. El dióxido de carbono (en la región infrarroja) y el oxígeno molecular (en la región de microondas) son gases distribuidos uniformemente apropiados para esta media. A primera vista podría parecer que sólo se puede deducir una temperatura media, ya que la radiación detectada contiene ondas que son emitidas por todas las sucesivas capas de la atmósfera. No obstante, si se mide la variación de la radiación en función de la frecuencia en torno al centro de una línea espectral, se puede deducir el perfil vertical de temperatura. Esto puede explicarse del siguiente modo.

Las capas situadas en la parte más alta de la atmósfera contribuyen muy poco (debido a la pequeña densidad del gas: hay varias moléculas emisoras por unidad de volumen). A medida que se profundiza, descendiendo en la atmósfera, aumenta la contribución de las sucesivas capas, por aumentar su densidad. Obsérvese, sin embargo, que aunque las capas que actúan como fuentes de radiación más intensas son las más profundas (más próximas a la superficie), la radiación que es emitida por ellas es también la más absorbida, ya que atraviesa la atmósfera entera. De este modo, su contribución neta a la radiancia total (que suponemos se mide por encima de la atmósfera) es también pequeña. Esto implica que para un cierto espesor óptico² existe una capa a una altitud óptima para la que la combinación de la densidad del gas (que determina la intensidad de la radiación emitida) y de la atenuación son tales que esa capa es la

² El espesor óptico -infinitesimal- se define como el producto del coeficiente de extinción total (incluyendo absorción y esparcimiento) y el espesor (diferencial) dz . Se relaciona con la transmisión de una capa infinitesimal: $dT' = dI/I_0 = e^{-\alpha dz}$.

que más contribuye a la radiancia total. Si cambia el espesor óptico, cambia la altura de la contribución máxima. Por tanto, si se observa la radiancia a varias frecuencias próximas en las que el espesor óptico varía en un rango suficientemente amplio (es decir, un rango en torno a una banda espectral de absorción/emisión), varía la altura de la contribución máxima, lo que permite la determinación de la temperatura a diferentes alturas.

Para obtener un perfil de temperaturas suficientemente exacto, la banda de absorción utilizada debe cumplir las siguientes condiciones: El constituyente emisor debe estar uniformemente mezclado (o tener una relación de mezcla bien conocida) en la atmósfera. (Las bandas más comúnmente usadas son las de $15\ \mu\text{m}$ y $3,4\ \mu\text{m}$ del CO_2 y la de $60\ \text{GHz}$ del O_2). No debe haber bandas de otros constituyentes atmosféricos superpuestas a la banda utilizada. Deben ser aplicables las condiciones de equilibrio termodinámico local, de modo que se pueda utilizar la ley de emisión de Planck. (Suele ser el caso de alturas de hasta $80\ \text{km}$ en la atmósfera terrestre). Por último, la longitud de onda de la banda usada debe ser suficientemente grande para que la emisión solar esparcida sea insignificante comparada con la radiación térmica, lo cual se cumple siempre en las regiones de microondas, de ondas milimétricas y del infrarrojo térmico.

Fundamentos del sondeo de composición

La identificación de los constituyentes atmosféricos se basa en la detección de líneas o bandas espectrales características de las moléculas correspondientes. Sus abundancias suelen deducirse de relacionar las intensidades de las líneas espectrales observadas con la densidad en número de moléculas para lo que, generalmente, se requiere el conocimiento de la presión y temperatura locales. Las líneas espectrales útiles para este sondeo deben cumplir las condiciones citadas para el sondeo de la temperatura, *excepto la primera* (tener una relación de mezcla conocida).

El *sondeo de la presión* (presión parcial) se puede realizar a partir de la absorción de la columna total de un constituyente atmosférico. Si este constituyente está mezclado homogéneamente su masa total es directamente proporcional a la presión en la superficie. Se puede diseñar una sonda de presión superficial midiendo, por ejemplo, la absorción columnar total del oxígeno.

Para la *medida de vientos*, el procedimiento más simple es la observación del movimiento de las nubes, cuando es el caso. Para otros casos y otras alturas se usa el efecto Doppler. El desplazamiento Doppler viene dado por $\Delta \nu = v \cos \theta / \lambda$, siendo $v \cos \theta$ la velocidad de la molécula a lo largo de la línea de observación y λ , la longitud de onda de la línea espectral.

III. EMISIONES E INMISIÓN DE CONTAMINANTES

La mayor parte de las medidas de propiedades o componentes atmosféricos que se realizan en todo el mundo, tanto para el control de contaminantes como para la observación y previsión meteorológicas son aún de tipo local. El contenido en partículas, y su examen, se realiza a través de un filtrado por “impactores”; los componentes gaseosos son recogidos mediante técnicas de muestreo apropiadas, concentrándolos por procesos de extracción o criogénicos, y analizados mediante métodos físico-químicos de alta precisión.

Entre las medidas recomendadas para reducir la polución atmosférica, a nivel global, se pone especial atención en el control de procesos de combustión en centrales de potencia, incineradoras, quemadores de gases residuales e instalaciones análogas. Legislación reciente, tanto de los Estados Unidos de América como de la Unión Europea, obliga a que las chimeneas o conductos efluyentes de tales instalaciones incluyan sistemas de control (monitores) cer-

tificados (trazables) y a pasar la información resultante a los inspectores nacionales correspondientes.

Cada vez más, se utilizan también técnicas ópticas para el control de fugas y vertidos en instalaciones industriales, incluyendo el caso de chimeneas y columnas de evacuación de gases, etc.

Para análisis de partículas se utilizan medidores de opacidad basados en la disminución de la intensidad luminosa (a causa de la absorción y esparcimiento) de un haz de luz que atraviesa el conducto.

Para emisiones gaseosas se pueden utilizar: dispositivos infrarrojos no dispersivos (p.e., analizadores de correlación con filtro gaseoso); dispositivos dispersivos (espectrómetros) para infrarrojo y para ultravioleta y visible, que pueden barrer el espectro y detectar simultáneamente varios gases; y técnicas fotoacústicas que iluminan el gas con radiación infrarroja sintonizable, modulada ("chopped"), y detectan mediante un micrófono las ondas de presión periódicas producidas cuando el gas absorbe la radiación.

Una descripción de un sistema comercial que utiliza radiación ultravioleta (de una lámpara de deuterio) con un dispositivo de autocolimación y una fila de sensores de diodos ("diode array") para control continuo de SO_2 , NH_3 y NO se puede ver en la revista OLE (Opto and Laser Europe) de mayo de 1995 [3.1].

1) Métodos de control espectroscópicos

Comenzaremos presentando algún ejemplo de control "in situ" de ambientes industriales mediante métodos de espectroscopía infrarroja.

El control "on line" de ambientes industriales se hace frecuentemente mediante analizadores específicos, no dispersivos, que emplean filtros interferenciales (o los mismos gases de interés: ana-

lizadores por correlación) para la selección de longitudes de onda específicas, acoplados a células de largo recorrido. Así suelen analizarse, principalmente, SO_2 , HCN , COCl_2 , NH_3 , formaldehído y HCl . Ejemplos de aplicación son: manufactura de plásticos y resinas (formaldehído), salas de cirugía en hospitales (anestésicos), talleres de pintura (disolventes orgánicos), aparcamientos de automóviles (CO)... [3.2].

Recientemente se utilizan también espectrómetros FTIR comerciales. Las referencias [3.3 a,b] detallan la detección cuantitativa, casi continua, de 15 disolventes orgánicos en el aire extraído de una nave de una factoría farmacéutica. Se utiliza un instrumento de resolución media (Digilab FTS 7, a 2 cm^{-1} de resolución) y se circula el aire, derivado del sistema de extracción, a través de una célula de reflexión múltiple (ajustada a 2,25 m de recorrido). El mismo sistema se implantó después en una industria de automóviles y se adaptó para la detección de óxidos de nitrógeno en los gases de combustión de una central de potencia.

Más llamativa resulta la referencia [3.4], en la que la técnica de FTIR se aplica a la medida de componentes orgánicos volátiles en una vivienda familiar. Se comprueba que la temperatura, la humedad, las actividades humanas en general, y en particular el cocinar y la apertura o cierre de ventanas, tienen efectos considerables sobre los componentes orgánicos volátiles. En este trabajo, el instrumento de FTIR se comparó con otros detectores: un sistema IR no dispersivo (MIRAN-1A) y un detector de ionización de llama (FID); el FTIR presenta sobre ellos las ventajas de capacidad de especiación y de cuantificación, así como la posibilidad de revisión de los registros para hallar componentes no esperados en principio.

La utilización de la espectroscopia infrarroja **de absorción, de alta resolución**, para análisis de contaminantes gaseosos en el aire tiene ya una historia larga, de unos 40 años. En los años 70, Hanst y otros, en la EPA (Agencia de Protección Medioambiental de los

EEUU), mostraron que la utilización de células de reflexión múltiple (con recorridos ópticos que pueden llegar a 1 km, dentro de un cuerpo base de 20 m de longitud) daba sensibilidades del orden de partes por billón (10^{-9} , en volumen) [3.5].

Este método se transforma fácilmente en uno de recorrido abierto en el aire, prescindiendo del cuerpo de la célula pero conservando los espejos del sistema de reflexión múltiple (de White); el espejo de campo se monta junto con el espectrómetro y los espejos objetivo se disponen como una unidad separable, portable. Se puede disponer, así, de un recorrido de 1 km en una sala, en una plaza de aparcamiento o en una terraza. O bien montando el espectrómetro en un automóvil y los espejos objetivo en un trípode y transportar el todo de un lugar a otro [3.6].

Un sistema como éste se ofrece comercialmente (Infrared Analysis Inc.), con software para manipulación del instrumento y para análisis cuantitativo automatizado. Para análisis cuantitativo de gases se utiliza, en principio, la ley de Beer (o ley de absorción logarítmica), pero es necesario considerar efectos como el de ensanchamiento por presión y de la temperatura y otros que afectan a la anchura de las líneas y producen desviaciones de la ley de Beer. Con el sistema citado se utiliza una colección de espectros de referencia cuantitativa, preparada en forma digital, obtenidos con el mismo instrumento y, tanto éstos como los de muestra, se utilizan sólo en regiones de baja absorbancia (para compuestos con espectros de líneas aisladas).

Un sistema móvil para detección remota de emisiones basado en un espectrómetro comercial de FTIR fue puesto a punto por Herget y Brasher, también de la EPA, en 1977. Fue diseñado tanto para medidas de absorción de largo recorrido, mediante una fuente remota y un telescopio, como para detectar señales espectrales de **emisión en infrarrojo** de gases calientes, que emanan de chimeneas en instalaciones industriales diversas [3.7]. Este método pasi-

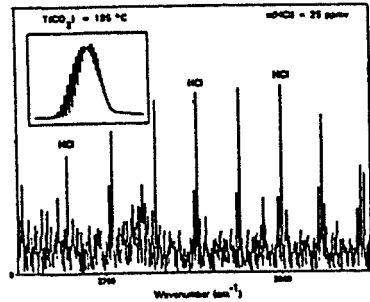
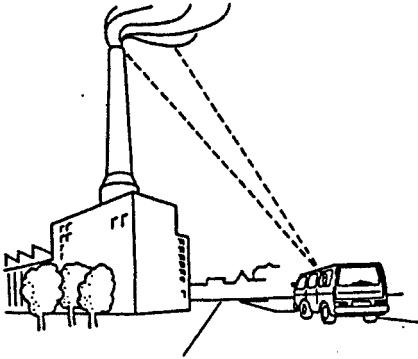
vo, apropiado cuando el objeto de estudio es de difícil acceso, es generalmente menos sensible que el método activo. La respuesta del detector a la radiación emitida por los gases calientes es menor en dos órdenes de magnitud que la de la absorción de radiación de una fuente infrarroja típica (como el globar).

Durante los últimos diez años, la tecnología FTIR ha hecho grandes progresos impulsada, especialmente, por aplicaciones de interés militar y campañas de medidas de componentes atmosféricos a cargo de la NASA, ESA y otras organizaciones. Se han desarrollado sistemas adaptados para observaciones desde globos, góndolas, aviones y satélites, y también sistemas estacionarios de alta resolución, utilizados para estudios pasivos en los que el sol (o la tierra) es la fuente luminosa y la atmósfera entera (o la más próxima hasta varios km de altura) es la muestra.

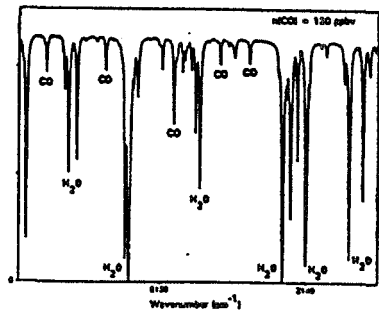
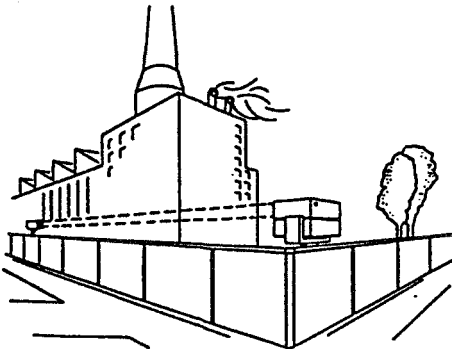
Junto con ellos, están hoy disponibles, también, varios sistemas comerciales para control de emisiones de contaminantes, al nivel de trazas al aire libre, como los referidos en los párrafos precedentes. La figura 3.1, adaptada de la referencia [3.8] ilustra algunas de las aplicaciones propuestas para uno de estos instrumentos: el K300 (fabricado por la Kayser-Threde Co., Munich, Alemania).

A la vez que el instrumento (hardware), se ofrecen también programas (software) para análisis de multicomponentes, que actualmente se basan, preferentemente, en el cálculo de espectros sintéticos a partir de bases de datos como la HITRAN [3.9] (en lugar del empleo de librerías espectrales). Este cálculo se lleva a cabo a la vez que un algoritmo de simulación de transferencia radiativa que toma en consideración las diferentes capas atmosféricas a lo largo del trayecto (óptico) de medida y sus influencias mutuas. De este modo, se consideran, en cada caso, los parámetros atmosféricos y geométricos, así como las características espectroscópicas del instrumento (como resolución espectral y función de forma de línea). En [3.8] se citan algunos resultados de análisis de aire ambiente y

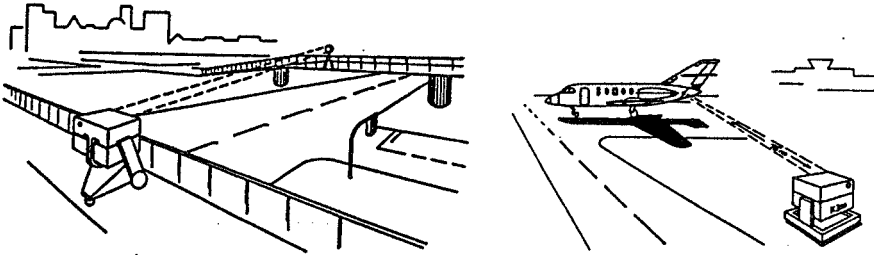
de sondeos remotos de temperatura y composición de emisiones en penachos de chimeneas con el K300. Los gases analizados comprenden: CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, CH₄, SO₂, H₂O, HCl y HCHO.



Configuración para medidas de emisión. El espectro muestra, principalmente, HCl. Del espectro de CO₂ de la inserción se deduce T = 195° C.



Sondeo a lo largo de un vallado. El espectro, que denota emisión de CO₂, corresponde a una muestra de aire relativamente limpio. Recorrido del haz, 300 m.



Sondeo de un cruce de calles

Sondeo de un cruce de calles.

Figura 3.1: aplicaciones medioambientales de un instrumento de FTIR.

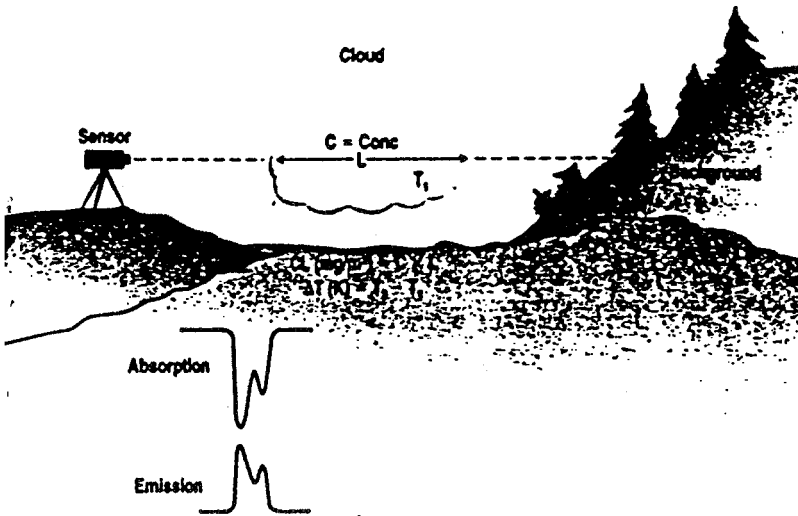


Figura 3.2: Detección de emisión o absorción por masas gaseosas, a temperatura distinta de la ambiente, en una observación de largo recorrido con retroreflexión en un elemento topográfico.

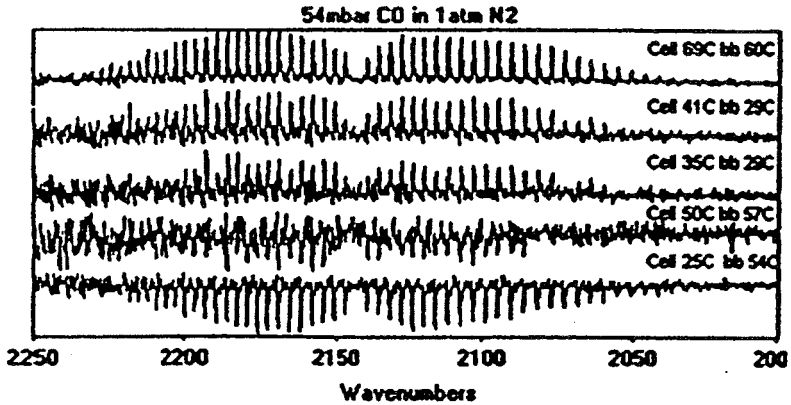


Figura 3.3: Espectros de CO en una célula a varias temperaturas usando como fuente un cuerpo negro (bb) a las temperaturas señaladas.

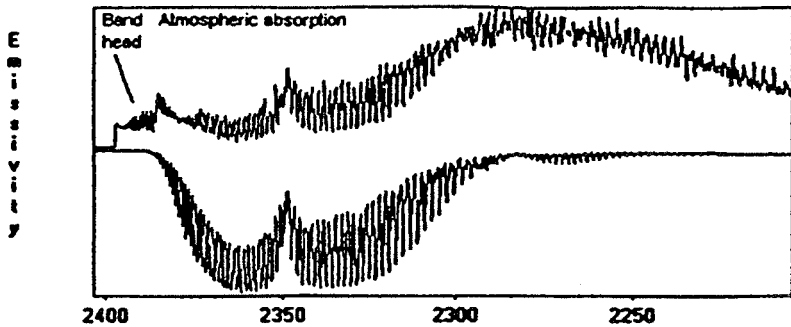


Figura 3.4: Emisividad espectral medida mirando a una llama remota, a través de la atmósfera, y emisividad atmosférica medida con la llama apagada. Ambos espectros en la región de la banda ν_1 del CO₂.

La figura 3.2 (tomada de la referencia [3.10]) muestra una aplicación de detección de nubes o masas gaseosas, con constituyentes espectralmente activos (radiativos), que están a temperatura diferente que la del *fondo* del espectro (generalmente, a mayor temperatura, en aplicaciones a nivel del suelo). Este fondo puede ser, como en la figura, un accidente topográfico. El espectrómetro registrará absorción o emisión de radiación dependiendo de la dife-

rencia de temperatura entre la nube de vapor y el fondo. Ambos procesos se producen, a la vez, a lo largo de la línea de visión del instrumento, pero predominará uno u otro según cuáles sean la radiancia de la “nube” y la del “fondo”, relacionadas ambas con sus temperaturas respectivas a través de la ley de radiación de Planck.

Se puede ilustrar (incluso cuantitativamente) el principio del método mediante un experimento simple [3.11], en el que se utiliza como *fondo* un cuerpo negro a temperatura controlada y como *nube* una célula con una pequeña cantidad de CO, también con temperatura regulable, intercalada entre el cuerpo negro y el espectrómetro. La figura 3.3 muestra los espectros que se obtienen (en la zona de la banda de vibración-rotación del CO) para distintas temperaturas de la célula y el cuerpo negro. Se ve en ella una transición neta desde absorción a emisión de radiación, de la parte inferior a la parte superior de la figura, a medida que aumenta la temperatura de la célula respecto de la del fondo. En la región en que son más próximas las temperaturas de la célula y del cuerpo negro, es posible aún detectar absorción/emisión utilizando una técnica de correlación (para extraer una señal del ruido); son suficientes 7° C de diferencia para poder detectar el espectro.

Cuando se trata de moléculas simples como CO, CO₂ o CH₄, es posible determinar temperaturas y concentraciones a partir de las intensidades relativas de las líneas de rotación en el espectro vibrotacional.

En el caso del CO₂ precedente, por ejemplo, de una llama remota, el efecto de absorción del CO₂ atmosférico respecto de la emisión complica el análisis de la temperatura y concentración de los gases. En la figura 3.4 se reproduce un registro de emisión de una llama remota medida en el laboratorio y de la absorción del CO₂ atmosférico. Se ve que cerca de la cabeza de la banda, a 2397 cm⁻¹, hay una región significativa de radiación emitida por el CO₂ caliente que no es absorbida por el CO₂ atmosférico, más frío, en el tra-

yecto. Esta pequeña región contiene líneas asociadas con transiciones con alto valor del número cuántico rotacional J ($J = 70-150$) que son observables sólo con el gas a alta temperatura, de las que pueden derivarse estimaciones de temperaturas.

Otras referencias de interés sobre medidas cuantitativas en la emisión de gases calientes son [3.12-3.14]. El problema de penachos en chimeneas con excesiva carga de partículas suspendidas se considera en [3.15]. Un programa para cálculo de espectros sintéticos (de aplicación tanto para espectros en células como en recorrido abierto o, incluso, para espectroscopia de absorción con el sol como fuente) se puede ver en [3.16].

2) Espectroscopia de absorción diferencial óptica (DOAS)

El acrónimo DOAS ('Differential Optical Absorption Spectroscopy') se asocia con la aplicación de técnicas de absorción de largo recorrido en las regiones ultravioleta y visible [3.17].

La disposición experimental es básicamente la misma que la descrita para el caso análogo en infrarrojo, utilizándose, como allí, sistemas biestáticos (fuente y detector separados) o monoestáticos (éstos con un retroreflector); en ambos casos, con un telescopio asociado al espectrómetro. La fuente de radiación es, generalmente, una lámpara de xenón de alta presión, aunque, a veces, para trabajar en visible (para detectar NO_3 , por ejemplo), se prefiere una lámpara halógena de cuarzo. Suelen emplearse espectrómetros de red, de resolución media, y como detectores un fotomultiplicador o una fila de diodos ("diode array").

Lo que distingue este método de otros tiene que ver con la idea de "absorción diferencial" y el modo de operar con ella. Como hemos citado previamente, en el ultravioleta más que en el visible, y en éste más que en IR, son importantes el esparcimiento molecular y el de Mie(Rayleigh y Mie "scattering"). El primero va con λ^{-4} ,

el segundo depende de la distribución de partículas (esferas) presentes. (Si el radio de la gotita oscila entre $0,1\lambda$ y 10λ , la intensidad del esparcimiento se sitúa en el intervalo de λ^{-4} a λ^0). Además, las bandas de absorción en estas regiones suelen ser anchas y poco estructuradas. Todo ello, con un recorrido de cientos de metros, da lugar a la presencia de un *fondo* importante, sobre el que, eventualmente, destaca la estructura debida a un componente de interés: la estructura diferencial. En el DOAS se ajusta a ese *fondo* una "línea base" $I_0'(\lambda)$ y se toma ésta como si correspondiera al espectro de la luz incidente $I_0(\lambda)$. La densidad óptica así calculada, $\log(I(\lambda)/I_0'(\lambda))$, se compara, entonces, con espectros de referencia (o de calibración, hechos con el mismo instrumento y en las mismas condiciones), haciendo posible la determinación de concentraciones de acuerdo con la ley de Lambert-Beer (teniendo en cuenta un desplazamiento δ , constante, de la densidad óptica del espectro diferencial respecto del que sería el espectro de absorción absoluto) [3.18].

El procedimiento puede ser más sencillo en el caso de compuestos como el radical NO_3 , que es detectable sólo de noche en cantidad apreciable por ser fácilmente fotolizado por la luz solar. En este caso, se puede obtener un espectro de absorción absoluto (en lugar de diferencial) tomando un espectro diurno como referencia, $I_0'(\lambda)$, y haciendo el cociente $I(\lambda)_{\text{nocturno}}/I_0'(\lambda)_{\text{diurno}}$.

Entre los gases de interés estudiados con DOAS están SO_3 , NO , NO_2 , CH_2O y HONO . Para más detalles, se puede ver [3.19].

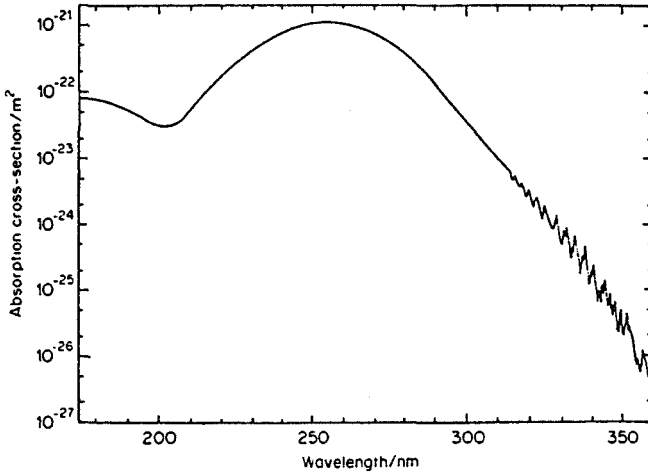


Figura 4.1: Sección transversal de absorción del ozono en el ultravioleta, en las llamadas bandas de Hartley y Huggins. Nótese la escala logarítmica.

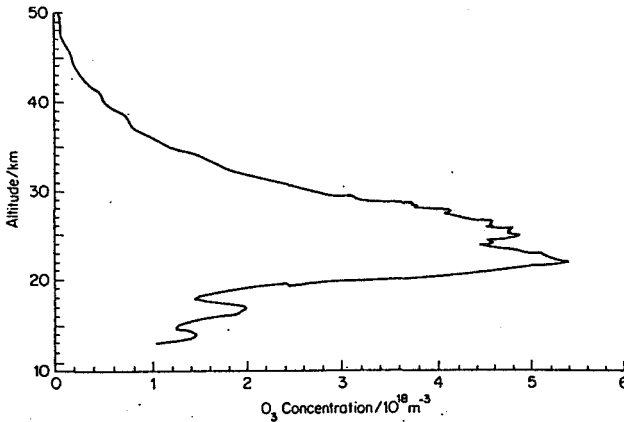


Figura 4.2: Perfil de la concentración de ozono en función de la altura en un día 6 de febrero de 1992, derivado de medidas Lidar-dial en el ultravioleta. Se emplearon láseres de excímero (XeCl, 308 nm y XeF 351 nm) y correcciones varias para descontar interferencias por aerosoles.

IV. ESPECTROSCOPIA ATMOSFÉRICA

1) Métodos Espectroscópicos Pasivos para la Detección del Ozono Atmosférico

El del ozono es el ejemplo típico de un método espectroscópico pasivo para medir frente al sol la densidad de la columna atmosférica total de un componente atmosférico menor.

Como hemos citado previamente, el ozono absorbe la radiación solar ultravioleta en una amplia región espectral en torno a 250 nm. La figura 4.1 es una representación de un espectro de absorción en esta zona.

Entre 1924 y 1928, M.B. Dobson desarrolló un espectrómetro para medir el ozono atmosférico total a partir de la relación de intensidades de parejas de “líneas” (bandas espectrales finas) seleccionadas a longitudes de onda bien definidas (una forma del método de absorción diferencial). La combinación más usada, recomendada como estándar internacional, es la llamada pareja A/D: (305.5 a 325.4 nm) / (317.6 a 339.8 nm). En 1929 se estableció una red de estaciones para medidas rutinarias de la columna de ozono en Suiza, Inglaterra, Nueva Zelanda, California, India y Egipto. La estación de Arosa, en Suiza, ha venido midiendo el ozono atmosférico ininterrumpidamente desde entonces.

Antes ya de las medidas de Dobson se había medido también la concentración de ozono para un trayecto horizontal a nivel del suelo. Utilizando como fuente de radiación ultravioleta una lámpara de mercurio (que emite una línea de resonancia intensa a 237 nm) y un recorrido óptico de 6,5 km, Strutt halló una relación de mezcla del orden de 40 ppbv, o menor, que resulta insuficiente para dar cuenta del ozono total si se supone una distribución vertical uniforme. Se supuso, por tanto, que debía, existir una capa con una más alta concentración de ozono a cierta altura en la atmósfera. En 1929, Götz,

estudiando el espectro de la luz esparcida en el cielo cenital en función del ángulo de elevación del sol, observó una *inversión* ('umkehr effect') en la relación de intensidades de dos longitudes de onda próximas a medida que aumentaba el ángulo cenital, lo que parecía indicar una distribución en capas. De la evaluación de éstas y otras medidas, en colaboración con Dobson y otros, se localizó, en 1934, la densidad máxima de ozono a unos 22 km de altura. Esta conclusión se confirmó en ese mismo año mediante sondeos en globo por Erich y Víctor Regener. El llamado método "Umkehr" es ampliamente utilizado desde entonces para la determinación de perfiles de concentración de ozono. La figura 4.2 muestra un perfil de ozono obtenido en febrero de 1992, mediante métodos de retroesparcimiento láser, que se expondrán más adelante.

Desde el Año Geofísico Internacional (1957/1959) existe, aproximadamente, un centenar de estaciones Dobson operando en todo el mundo. Gracias a ellas se ha podido obtener una buena imagen de la variación de la columna de ozono a lo largo del año y en relación con la latitud.

La columna total de ozono suele expresarse en unidades Dobson; una unidad Dobson equivale a una capa de ozono puro de 10 μm de espesor, a 273 K y 1 bar. La columna total media, medida en Arosa, fluctúa entre 300 y 400 unidades. Si éste fuese el valor medio global, todo el ozono atmosférico podría concentrarse, puro, a 1 bar y 273 K, en una capa de 3 a 4 mm de espesor.

Un libro titulado "*Ozone Measuring Instruments for the Stratosphere*" [4.1] describe unos 30 instrumentos que han sido diseñados, desarrollados y usados para medición y control del ozono atmosférico. Un instrumento muy usado para medidas *in situ* es una célula electroquímica de concentración (ECC sonde) en la que se utiliza una disolución de KI para determinar la concentración de ozono; esta célula suele ser portada en globo hasta alturas de unos

30 km y es muy utilizada para medir perfiles de ozono en tiempos y lugares en que no puede disponerse de otros instrumentos.

Un nuevo espectrómetro fue propuesto en 1973 por A. W. Brewer como posible sustituto del de Dobson. Se utilizan en él las intensidades medidas a cinco longitudes de onda específicas entre 306 y 320 nm en las regiones espectrales de absorción del ozono y del dióxido de azufre. Existen versiones con monocromador simple y con doble monocromador.

Se utilizan además otros espectrómetros, operando en el ultravioleta visible, con los que, junto con el ozono, se pueden determinar NO_2 , NO_3 , OCIO y BrO , con métodos DOAS. En otros casos se hace uso de la absorción del O_3 en el visible, en las llamadas bandas de Chappuis (450-580 nm). Se han diseñado a este efecto varios espectrómetros con detectores de "arreglos" de diodos ("diode arrays" de 512 ó 1024 elementos, usados con el método denominado SAOZ ('Système d'Analyse par Observations Zenithales'), que usa como fuente luminosa la luz solar esparcida en el cenit durante el crepúsculo.

En la época del Año Geofísico Internacional comenzaba también la era del ozono estratosférico con métodos de alta tecnología. Tras ensayos realizados con cohetes V-2, se confirmó la conveniencia de estudiar la atmósfera desde arriba con satélites y se ponen en marcha proyectos importantes en este sentido.

En uno de los primeros experimentos realizados con ayuda de satélites, Venkateswara y otros midieron desde el suelo la absorción de la luz solar reflejada en el Echo 1 a la puesta del sol a la altura del satélite (método de ocultación). Experimentos análogos se realizaron en los años sesenta y setenta. El tamaño finito del sol introduce complicaciones en este tipo de experimento para la determinación de perfiles verticales; por ello, otros investigadores utilizaron fuentes estelares, en lugar del sol, con buenos resultados.

La técnica más utilizada ha sido (y es) la del retroesparcimiento en el ultravioleta ("backscattering UV"), en la que se mide desde el satélite el espectro de la luz solar "reflejada difusamente" en la atmósfera. En cierto modo, es como el método de Dobson, pero desde arriba y con recorrido de ida y vuelta. Rusos y norteamericanos iniciaron este tipo de medidas hacia 1965, aunque el primer experimento de larga duración fue el realizado con el BUV ("Backscatter Ultraviolet Spectrometer") sobre un satélite con órbita polar, el Nimbus 4, lanzado en 1970. El BUV consiste en un doble monocromador dispuesto para seleccionar doce estrechas bandas de longitudes de onda en la región de 250 a 340 nm, detectadas con un fotomultiplicador; la línea de visión se dirige al nadir para ver la luz solar o lunar retroesparcida. La radiación proveniente de la atmósfera por debajo de la capa de ozono es controlada con un fotómetro de filtro adicional, a 380 nm, para descontar sus efectos.

El experimento BUV más reciente se ha montado sobre el Nimbus 7 (noviembre 1978) y utiliza dos instrumentos: el SBUV ("Solar Backscattering Ultraviolet Sensor") y el TOMS ("Total Ozone Mapping Spectrometer"). El primero es similar al BUV del Nimbus 4 y permite determinar perfiles verticales de la concentración de ozono a alturas de 30 a 60 km entre 80° N y 80° S; se puede, con él, trazar un mapa de todo el globo en una semana (el campo de visión cubre una faja de 200 km de ancho). El TOMS emplea un monocromador simple y un fotomultiplicador que detecta seis bandas espectrales (de 1 nm de ancho entre 308 y 360 nm) de la radiación retroesparcida. Cuatro de estas seis bandas se parean entre sí para obtener la columna de ozono total. El campo de visión del instrumento se barre perpendicularmente al plano orbital del satélite para "mapear" continuamente el ozono total; los barridos de órbitas sucesivas se superponen entre sí, de modo que se obtiene un mapa de la columna total de ozono para el globo entero en un día. El primer TOMS ha venido funcionando desde su lanzamiento en 1978 hasta mayo de 1993. (¡El tiempo de vida esperado inicialmente era de

dos años!). Antes de que dejara de funcionar, la NOAA ha puesto en órbita un nuevo instrumento, portado por el Meteor-3.

La figura 4.3 presenta datos derivados de las medidas del TOMS (promedio diario del ozono total, promediado a su vez para la zona de latitudes entre 30° N y 60° N) para 1991, 1992 y 1993, comparados con los valores y rango medidos de 1979 a 1990. En los años más recientes se observan valores persistentemente bajos que han sido relacionados con el aumento de aerosoles y partículas en la estratosfera procedentes de las erupciones volcánicas de Monte Pinatubo, en las islas Filipinas, y Cerro Hudson, en Chile.

En Europa, el 21 de abril de 1995 se ha lanzado (por cuenta de la ESA) el ERS-2 ('European Remote Sensing Satellite') que, entre otros instrumentos, porta el GOME ('Global Ozone Mapping Experiment'), propuesto como una versión, a menor escala, del SCHIAMACHY ('Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography') que se proyecta que sea portado en el ENVISAT (primera plataforma para observación de la tierra en órbita polar de la ESA). El GOME es un espectrómetro uv-visible que mide la radiación retroesparcida o reflejada por la atmósfera o la superficie terrestre en cuatro canales, entre 240 y 790 nm con una resolución de 0.22 nm (UV) a 0.40 nm (visible). Su objetivo científico primario es la medida de gases traza y aerosol, con especial énfasis en el ozono. La tabla 4.1 presenta la lista los gases y cantidades que se espera medir con el GOME.

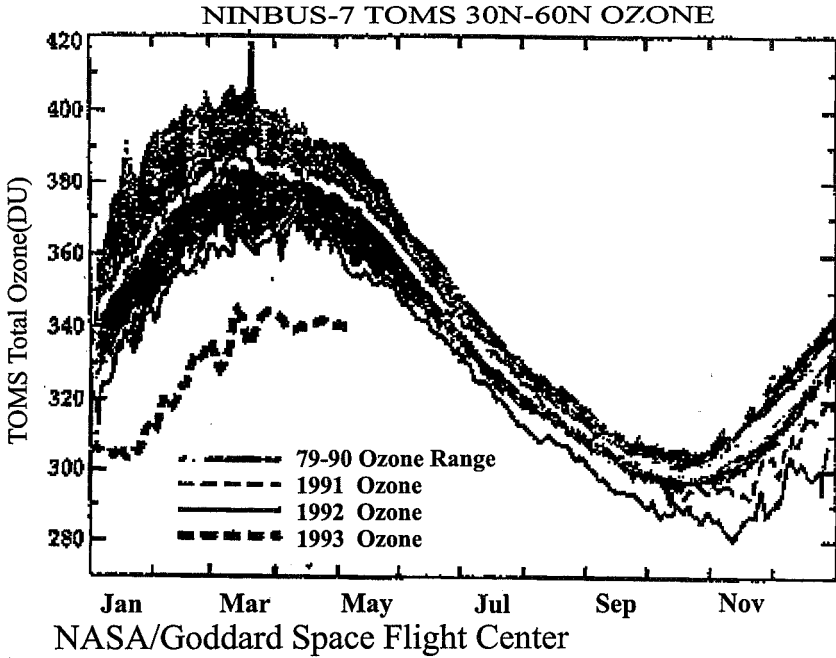


Figura 4.3: Medidas de ozono tomadas por el TOMS entre 30° N y 60° N, promediadas por zonas, para 1991, 1992 y 1993, contrastadas con el valor medio diario y el rango para 1979-90.

El ENVISAT alojará también al MIPAS ('Interferometer for Passive Atmospheric Sounding'), que medirá espectros de emisión en infrarrojo, a relativamente alta resolución, con la geometría de observación de sondeo en el limbo.

Tabla 4.1. Especies químicas estudiables mediante los cuatro canales espectrales del GOME (Global Ozone Monitoring Experiment)

Especie	Magnitud extraíble	Longitud de onda (nm)	Observaciones
O ₃	Perfil (S,T)	240-350, 420-680	
O ₂	Columna (S,T)	690, 760	
O ₄	Columna (T)	360, 380, 477, 516, 630	
H ₂ O	Columna (S,T)	500-790	
HCHO	Columna (T)	310-360	Extraíble en regiones con alta concentración
SO ₂	Columna (T)	290-310	Extraíble en regiones con alta concentración
NO	Columna (S,M)	255-280	Por encima de 40 km
NO ₂	Columna (S,T)	300-600	
ClO	Columna (S,T)	300-310	Potencialmente extraíble en regiones con alta concentración
OCIO	Columna (S)	320-420	Extraíble en regiones con alta concentración
BrO	Columna (S)	340-365	

S = Estratosfera; T = Troposfera; M = Mesosfera

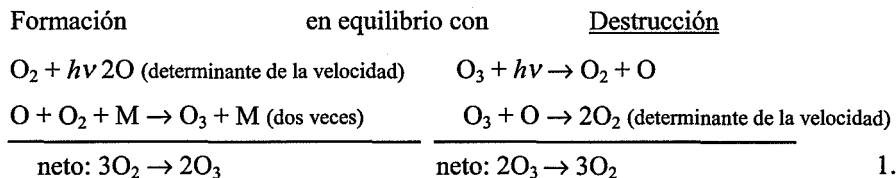
2) Una incursión en la química del ozono atmosférico

La química atmosférica, y muy especialmente la estratosférica, está relacionada con la presencia de la capa de ozono a alturas del orden de 15 a 35 km. Por término medio se encuentra en este intervalo el 80 % del ozono atmosférico. Por debajo de 15 km, en la troposfera, existe aproximadamente un 10 % del mismo, y otro 10 % está por encima de los 35 km (ver, por ejemplo, la figura 4.2). La capa de ozono actúa, por un lado, como filtro (o escudo protector) de la radiación solar ultravioleta con $\lambda < 300$ nm, biológicamente

peligrosa, que al ser absorbida por ella no llega a alcanzar la superficie de la tierra. Por otro lado, esa energía absorbida, disipada en forma de calor, produce el calentamiento de la estratosfera (hasta el pico de temperatura de la estratopausa) con la incidencia consiguiente sobre los movimientos atmosféricos en esa región.

Una buena parte del ozono troposférico proviene del estratosférico a través de movimientos como subsidencias y corrientes de aire. Otra parte, más peligrosa, está relacionada con el “smog” endémico de muchas ciudades industriales en las que el ozono se forma a partir de óxidos de nitrógeno, NO y NO₂ (colectivamente NO_x), y compuestos orgánicos volátiles (‘VOC’, con las iniciales inglesas) que reaccionan con el oxígeno del aire en presencia de la radiación solar.

La primera teoría fotoquímica del ozono estratosférico fue formulada por S. Chapman, en 1930, en términos de la fotodisociación del oxígeno (con $\lambda < 242$ nm) y del mismo ozono (con luz ultravioleta y visible) según el modelo:



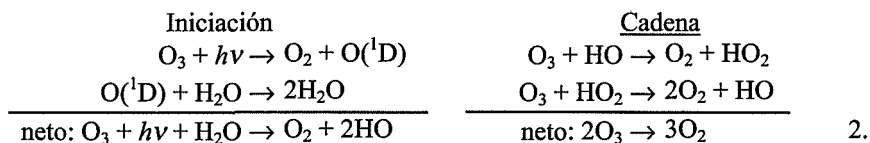
1.

Con los valores disponibles en 1930 para las constantes cinéticas de estas reacciones, y aceptando que la radiación solar correspondía a una distribución de Planck a 6000 K, el perfil vertical de ozono calculado concordaba bastante bien con el “observado” en Arosa con el método “Umkehr”. Sin embargo, en los años 50, mediante cohetes V-2 lanzados por encima de la atmósfera se midió una radiación solar ultravioleta más alta que la supuesta por Chapman, de tal manera que la columna de ozono calculada venía a resultar el

tal manera que la columna de ozono calculada venía a resultar el doble de la observada. Con estos valores y una base de datos cinéticos perfeccionada, la discrepancia entre observación y cálculo tuvo que ser considerada como “seria”, dando pie a la búsqueda de “alguna otra cosa” que destruya el ozono: reacciones químicas adicionales a las pocas contenidas en el mecanismo de Chapman.

Otro problema, manifestado también desde las primeras medidas de Dobson, era el relativo a la distribución del ozono según la latitud. Experimentalmente, se halló que el ozono total aumenta desde el ecuador hacia más altas latitudes, en contra de la predicción teórica de Chapman. Además, en altas latitudes se observa un máximo en invierno. Estos hechos se tomaron como indicativos de la existencia de un flujo de ozono hacia los polos debido a movimientos meridionales, con lo que el tema venía a ser más bien un problema meteorológico que fotoquímico. (La evidencia de la existencia de un transporte meridional en la estratosfera inferior se obtuvo más claramente del comportamiento de los residuos radiactivos de los ensayos de bombas nucleares en los primeros años 60).

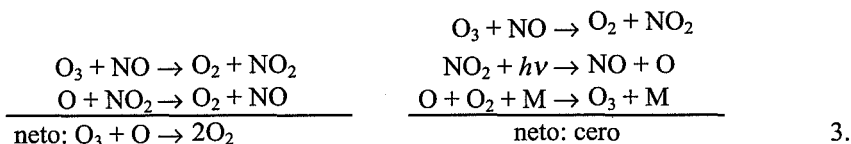
Un ciclo catalítico destructor de ozono mediante radicales OH fue postulado en 1950 por D. R. Bates y M. Nicolet:



En los años 1958 a 1960 se mostró experimentalmente la reacción del vapor de agua con átomos de oxígeno excitado, $O(^1D)$, generados por la fotólisis de ozono (con $\lambda \leq 310$ nm). (El metano puede también actuar como fuente de hidrógeno, análogamente al vapor de agua). Cálculos de Hunt (1966), añadiendo estas reaccio-

nes al modelo de Chapman, mostraron la posibilidad de obtener valores comparables con los observados (perfiles de concentración de O_3 , HO y HO_2) para ciertos valores de las constantes de velocidad de las reacciones de la cadena. Sin embargo, cuando se midieron estas constantes en el laboratorio, en los primeros años 70, se halló que los valores postulados por Hunt eran excesivamente altos, en un orden de magnitud. Las reacciones de los radicales HO_x son demasiado lentas para dar cuenta de la reducción efectiva de la concentración de ozono.

Un paso adelante importante fue dado por Crutzen y por Johnston a partir de 1970. Crutzen, basándose en la presencia de vapores de ácido nítrico y de NO_2 en la estratosfera (detectados en 1968 por espectroscopía infrarroja) propuso un ciclo catalítico mediante óxidos de nitrógeno (NO_x : NO y NO_2) que podía dar cuenta de las concentraciones de ozono experimentales:

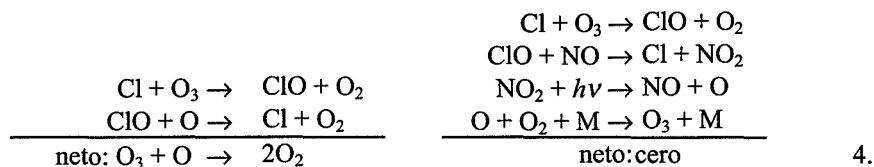


Las reacciones a la derecha, que “no hacen nada”, compiten con las del ciclo catalítico a la izquierda contribuyendo al equilibrio total y a los consiguientes perfiles de concentración de las varias especies activas en el proceso. El NO_x presente en la estratosfera se supone que se forma en la fotólisis del óxido nitroso, NO_2 , proveniente de procesos microbiológicos en los océanos y en el suelo. (Una parte del N_2O es también antropogénico, por fertilizantes sintéticos y combustión). El N_2O es estable en la troposfera (con una vida media atmosférica superior a 100 años) y es transportado lentamente a la estratosfera, en donde es destruido por la radiación ultravioleta lejana y transformado en NO por reacción con oxígeno

atómico excitado electrónicamente. La cadena, a través de NO y NO₂, implicada en 3., diverge por reacción de NO₂ con HO dando HNO₃, reacción de NO con OH dando HNO₂ y de NO₂ con NO₃ dando N₂O₅. Estos compuestos actúan como depósitos o reservorios de NO_x; éste puede ser regenerado a partir de sus reservorios por descomposición fotoquímica. El HNO₃ puede ser disuelto por gotas de agua, en las nubes, en caso de alcanzar la troposfera, y ser eliminado con la lluvia.

Independientemente de Crutzen, Johnston investigó el ciclo catalítico del NO_x en relación con los gases resultantes de procesos de combustión en reactores de aviones supersónicos proyectados para volar a alturas de crucero de unos 20 km. Las investigaciones de Johnston fueron determinantes para el voto del Congreso de los EEUU de Norteamérica, en marzo de 1971, por el que se suspendió la subvención federal para la construcción de dos prototipos de aviones supersónicos comerciales. En su lugar, el Departamento de Transporte de EEUU puso en marcha un programa de investigación estratosférica denominado "Climatic Impact Assessment Program" (CIAP, desarrollado desde el comienzo de 1972 hasta finales de 1975) calificado por varios especialistas como "la primera edad de oro de la investigación estratosférica". Durante estos años se midieron concentraciones y perfiles verticales de N₂O, NO, NO₂ y HNO₃, además de metano e hidrógeno, que en general coincidían satisfactoriamente con las predicciones del modelo de Crutzen. Obsérvese que este modelo relaciona el ciclo del nitrógeno biosférico con el equilibrio del ozono global, de manera que se hace posible decir que la vida sobre la tierra controla el nivel natural de ozono en la estratosfera.

Hay aún otro ciclo catalítico importante para la destrucción del ozono que actúa a través del átomo de cloro y óxido de cloro, análogo al de NO_x:



Este ciclo fue propuesto por Mario J. Molina y F. Serwood Rowland en 1974, tras considerar el sino de los “clorofluorocarbonos” (CFCs) o “freones”, enteramente sintéticos (no existen como sustancias naturales). Estos compuestos, ampliamente usados como refrigerantes y propelentes de aerosoles, habían sido elegidos por la industria precisamente a causa de su carácter inerte. Esparcidos por toda la troposfera, son vulnerables sólo cuando alcanzan una altura suficiente en la estratosfera para ser fotolizados por la luz ultravioleta solar. Allí producen átomos de cloro con los que se inicia el ciclo 4., antes señalado. Según cálculos de Molina y Rowland, si la producción de CFCs continúa al ritmo de 1974 (en estado estacionario), la concentración de O_3 descenderá en una cuantía del 7 al 1%.

El peor efecto de los halocarbonos es su efecto demorado, a largo plazo.

Como en el caso del NO_x , reacciones de terminación de cadena convierten los radicales ClO_x en especies reservorio, de las cuales HCl , HOCl y ClONO_2 son ahora las más importantes. Pueden también ser eliminadas, con la lluvia, en la troposfera.

El mismo ciclo catalítico 4. del ClO_x fue propuesto unos meses antes por Stolarski y Cicerone, a propósito de los compuestos de cloro contenidos en los efluentes de la lanzadera espacial (el “Space Shuttle”) y de erupciones volcánicas. El “Shuttle” usa como propelente una especie de “pólvora” con perclorato amónico como oxidante y aluminio y asfalto pulverizados como combustible; sus efluentes son óxido de aluminio, cloruro de hidrógeno y otros ga-

ses. El HCl produce cloro atómico por oxidación con radicales OH en la estratosfera.

Medidas posteriores mediante instrumentos lanzados en globos hallaron CFCs en la estratosfera y confirmaron su fotodisociación; otras mediciones mostraron la presencia de ClO y la inexistencia de sumideros diferentes de los reservorios antes citados. En 1976 la evidencia era suficientemente convincente para que en los EEUU se prohibiera el uso de CFCs como propelentes para aerosoles a partir de 1978. (Había ya sustitutos disponibles para esta aplicación). Sin embargo, su utilización en otras aplicaciones mantuvo constante la producción en torno a un millón de toneladas al año entre 1974 y 1990. (Una fuente natural de cloro es el CH_3Cl , que también se produce en la combustión de la biomasa).

A partir de 1976 la investigación estratosférica norteamericana se encuadró especialmente en un programa de la NASA, el "Upper Atmosphere Research Program". Algunos otros ciclos catalíticos han sido identificados por los científicos atmosféricos; quizá el más peligroso es el debido a compuestos orgánicos de bromo (principalmente los halones sintéticos CF_3Br y CBrClF_2) que sólo recientemente vienen liberando átomos de bromo en la atmósfera.

Con todo, el acontecimiento más dramático en toda esta historia es la aparición del agujero de ozono en la Antártida durante la primavera austral, descrito en un informe de Joseph Farman y sus colegas del "British Antarctic Survey", que se publicó en la revista Nature en mayo de 1985. Se decía en él que el valor medio de la columna (total) de ozono durante la primavera, que venía siendo medido continuamente desde 1956 hasta 1984 en la base de la bahía Halley (76 °S 27 °O), venía decayendo alarmantemente en los últimos años respecto de lo que había sido su valor medio en los primeros 20 años. La disminución alcanzaba un 40 % entre 1977 y 1984.

Esta disminución había sido también apreciada por el japonés S. Chubachi en la base Syowa (69 °S) y sobre ella había presentado una comunicación en un congreso científico meses antes de la publicación de Farman y colaboradores. Poco después fue confirmada como dato de la NASA, del tipo de los que presentamos en la figura 4.4, conjuntamente con los de la base británica. Otros datos de la NASA mostraban que la región afectada era mayor que todo el continente antártico y que estaba flanqueada por una región rica en ozono. En el número de enero de 1988 de la revista "Scientific American" [4.2] se muestran varios mapas ilustrativos basados en datos del TOMS entre 1981 y 1986. Se comprobó también que el "agujero" afecta especialmente al ozono situado entre 12 y 24 km de altura: la figura 4.5 compara dos perfiles de concentración de ozono en la bahía Halley en agosto y octubre de 1987 y la figura 4.6 muestra datos análogos en el polo sur en 1992 y 1993; en este último caso se ve que hay destrucción total del ozono en la región (de alturas) entre 14 y 19 km.

Se ha podido mostrar concluyentemente que esta destrucción de ozono está causada por especies de cloro activo, Cl y ClO, pero no por el ciclo catalítico de Molina y Rowland (o del Shuttle). Este ciclo actúa también, pero a alturas mayores y a temperaturas no tan bajas. La característica nueva es la presencia de una química heterogénea, con la participación de las nubes estratosféricas polares (PSCs en inglés) que se forman durante el verano antártico. En un artículo del "Scientific American" de junio de 1991 [4.3] se dan detalles sobre esta nueva hipótesis, por algunos de sus proponentes. Como hemos citado previamente, existen en la estratosfera reservorios de cloro inorgánico, principalmente HCl y ClONO₂, poco reactivos, y también de los óxidos de nitrógeno (N₂O₅). Las reacciones de todas estas sustancias reserva son relativamente lentas en fase gaseosa, pero pueden ser mucho más rápidas si ocurren sobre superficies apropiadas o en disolución (reacciones heterogéneas), por

ejemplo sobre PSCs que contienen fases sólidas mixtas de ácido

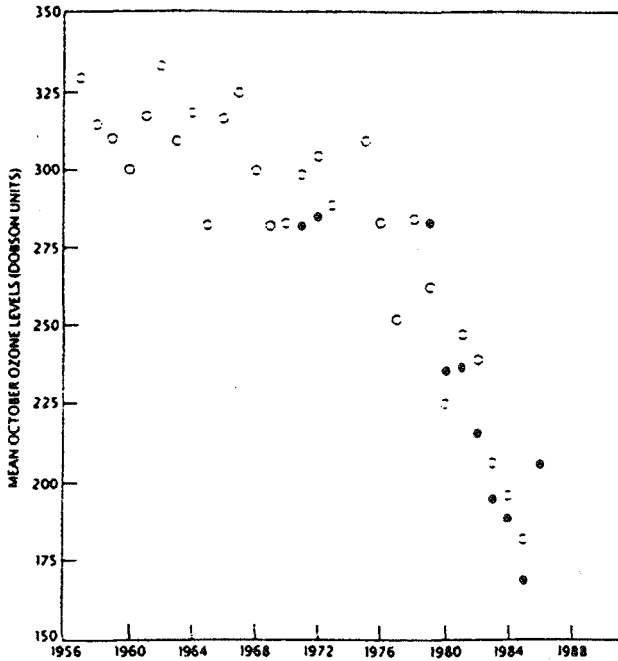


Figura 4.4: Niveles de la columna de ozono sobre la bahía Halley durante la primavera austral, según datos de J. C. Farman entre 1956 y 1984 (cículos abiertos) y datos complementarios de la NASA.

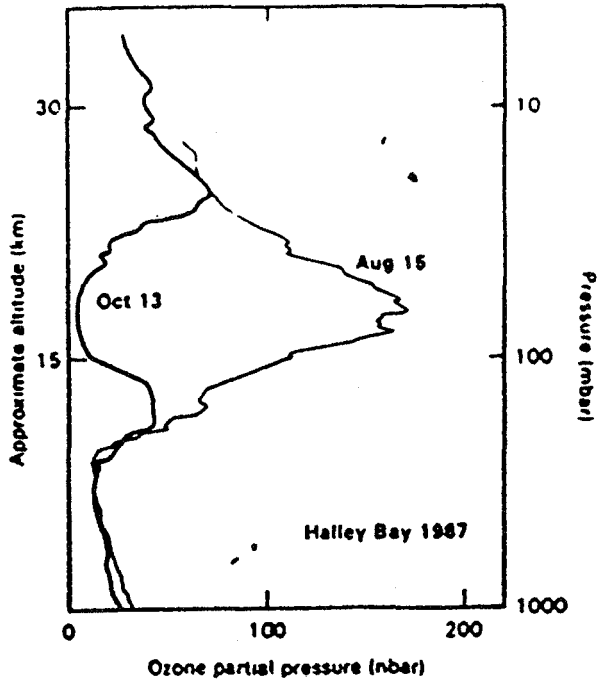
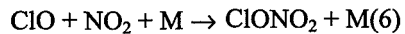
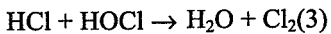
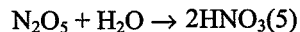
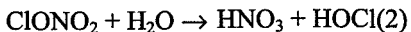
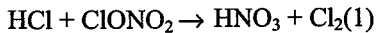


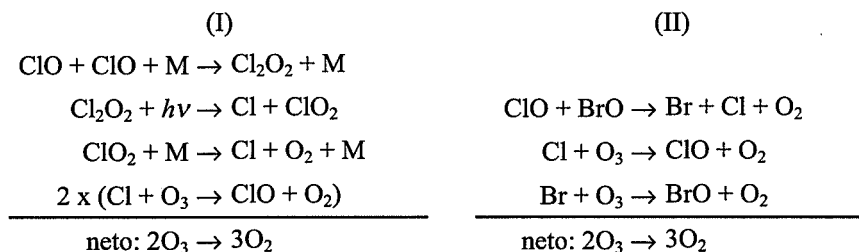
Figura 4.5: De mediados de Agosto a mediados de Octubre de 1987 los valores de ozono sobre la bahía Halley cayeron en casi el 95%, en una capa entre 100 mb (14Km) y 30 mb (23 Km). El ozono exterior a esta región no registro cambios sistemáticos.

nítrico y agua y que se forman en la estratosfera inferior a temperaturas por debajo de 195 K (-75 °C). De acuerdo con experimentos de laboratorios se cree que las reacciones más importantes son:



Los compuestos de cloro formados en estas reacciones se disocian fácilmente por la luz solar liberando átomos de cloro, incluso con la débil irradiación solar de la primavera austral. El ácido nítrico que se forma permanece en las partículas y con ello se reduce la concentración de óxidos de nitrógeno en la fase gaseosa; esta reducción, “denoxificación”, lentifica el consumo de ClO en la reacción (6).

En presencia de la luz solar pueden funcionar los ciclos ClO-ClO (I) y ClO-BrO (II) siguientes:



El dímero (Cl_2O_2) del monóxido de cloro, implicado en el ciclo (I), es termalmente inestable y el ciclo es más efectivo a bajas temperaturas. Se piensa que es responsable de la mayor parte (70 %) de la pérdida de ozono en la Antártida. En la región ártica, más cálida, una proporción mayor de la pérdida de ozono puede ser producida por el ciclo (II).

Reacciones heterogéneas pueden también ocurrir sobre partículas de aerosol de sulfato, a menudo consistentes en gotitas de ácido sulfúrico en disolución acuosa, que están presentes siempre en la estratosfera inferior. Una buena parte de estas gotitas se forma por oxidación del OCS, de origen natural; otras se forman a partir de SO_2 inyectado directamente en la atmósfera por erupciones volcánicas. A mediados de 1991 hubo una importante erupción en el

monte Pinatubo, en las islas Filipinas, la más fuerte del siglo en relación con la cantidad de SO_2 introducido en la atmósfera. Sobre el aerosol de sulfato pueden ocurrir las reacciones (2) y (5), y quizá también (3), productoras de cloro activo y de denoxificación. No obstante, parece que este mecanismo funcionaría sólo a temperaturas próximas a la de formación de PSCs y se cree que sus efectos son relativamente menores.

La meteorología del invierno y primavera australes es un factor importante para la producción del agujero de ozono. Durante este periodo, asociado con las muy frías temperaturas del invierno polar, existe una circulación persistentemente fuerte de vientos dirigidos del oeste al este, formando lo que se llama un *vórtice* en torno al polo que confina la región de bajas temperaturas. Dentro de esta región se producen sucesivamente una serie de procesos: a) la condensación de las nubes estratosféricas polares; b) la liberación de cloro y el mantenimiento de la concentración de ClO (a causa de la desnitrificación y de la deshidratación de la estratosfera por precipitación de las PSCs); c) un lento aumento de la temperatura, al comienzo de la primavera austral, que pone en marcha los ciclos (I) y (II) al tiempo que se van evaporando las PSCs restantes; d) la destrucción de ozono llega al máximo en plena primavera (en octubre); y e) finalmente, hacia noviembre se deshace el vórtice polar y aire nuevo, rico en ozono, procedente de latitudes medias, desplaza al aire pobre en ozono que se esparce por todo el hemisferio sur.

En estas condiciones se explica también por qué en el Ártico no se produce un fenómeno de gravedad comparable: la temperatura invernal es mayor y hay menos PSCs; el vórtice es más variable y se deshace antes, incluso en invierno. No obstante, investigaciones recientes en el contexto de los proyectos europeos EASOE y SESAME (1991 a 1995) señalan que la composición de la atmósfera inferior, durante el invierno, está perturbada químicamente y la región se presenta preparada para la destrucción de ozono.

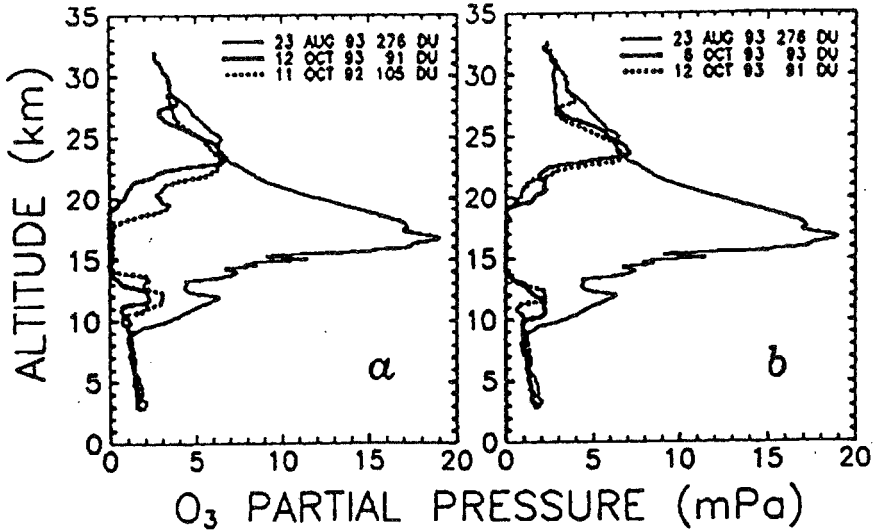


Figura 4.6: Comparación del perfil de ozono previo a la destrucción con el máximo agotamiento en 1992 y 1993 en el polo sur (en días diferentes del mes de Octubre).

V. RADIÓMETROS Y ESPECTRÓMETROS PARA ESTUDIOS ATMOSFÉRICOS

Como sensores ambos, (espectro)-radiómetros y espectrómetros se utilizan para obtener información espectral (las más de las veces con alta resolución espectral) a lo largo de la línea de visión y, a veces, también para la exploración espacial de áreas limitadas o de fajas sobre la superficie desde aeronaves o satélites en órbita. Como es bien sabido, un espectrómetro detecta mide y tabula (o presenta gráficamente) el contenido espectral del campo electromagnético que incide sobre él. En un radiómetro interesa más la cuantía, o medida exacta, de la intensidad de la onda electromagnética que incide sobre él.

Los radiómetros se utilizan, sobre todo, con espectros de emisión, de los que la fuente es la misma atmósfera; el sensor selecciona las características espectrales y mide la intensidad de la radiación emitida (generalmente como radiancia espectral, con unidades de $\text{W}/\text{sr m}^2 \text{ cm}^{-1}$).

1) Radiómetros

Citaremos primero algunos ejemplos de radiómetro, utilizados en la determinación del llamado, en inglés, “*radiation budget*”, presupuesto radiativo o balance energético neto: la diferencia entre la radiación solar que entra en la tierra, desde encima de la atmósfera, y la que sale de ella, suma de la radiación solar reflejada o retroesparcida al espacio exterior y la emitida a longitudes de onda más largas.

Si se compara la emisión de un cuerpo negro a la temperatura (superficial) del sol ($\sim 6000 \text{ K}$) y a la temperatura media del sistema tierra-atmósfera ($\sim 250 \text{ K}$), figura 5.1, se ve que prácticamente toda la radiación con $\lambda < 4.5 \mu\text{m}$ es de origen solar, y toda la de $\lambda > 4.5 \mu\text{m}$ es de origen terrestre. En consecuencia, basta una muy pequeña selectividad espectral para distinguir la radiación reflejada de la emitida. En el llamado radiómetro de Wisconsin, lanzado al espacio en el Explorer VII en 1959, se logró esa selectividad simplemente usando dos tipos de pintura. El instrumento consta esencialmente de dos termistores usados como detectores térmicos, montados en la cima de sendos conos de nylon aluminizado que actúan como colectores ópticos definiendo un ancho campo de visión circular de unos 50° . Uno de los termistores se recubrió con una pintura blanca para reflejar todos los $\lambda < 4.5 \mu\text{m}$, el otro se pintó de negro mate para absorber prácticamente todas las longitudes de onda, del IR al UV. Cuando el radiómetro mira a la parte oscura de la tierra, ambos detectores dan la misma respuesta, pero al mirar a la parte iluminada el detector blanco sigue viendo sólo

emisión terrestre, en tanto que el negro responde también a la luz solar reflejada. Esta última (lo que se llama el *albedo solar*) se puede determinar restando los datos del detector blanco de los del negro. Se obtiene en promedio una reflectancia solar del orden del 77 %. Naturalmente, se precisan calibraciones y correcciones varias que no podemos detallar aquí (ver ref. [5.1]).

El radiómetro anterior y versiones mejoradas siguieron usándose en satélites posteriores de la serie TIROS que, además de datos radiométricos, tomaban y transmitían imágenes de televisión. (Las primeras imágenes de la tierra por televisión, en blanco y negro, se tomaron desde el TIROS 1, lanzado en 1960, mediante el sistema AVCS: 'Advanced Vidicon Camera System').

En el TIROS 2 se introdujo un radiómetro con cinco canales ac, de campo estrecho, el MRIR ('Medium Resolution Infrared Radiometer'). Todos los canales eran idénticos (ver Figura 5.2), excepto en el paso de banda de los respectivos filtros ópticos. La figura 5.3 muestra una sección transversal de uno de los canales. La radiación procedente de dos campos diametralmente opuestos (de la tierra y del espacio exterior) se combina mediante el espejo partido formado por las dos caras plateadas de un prisma de 90° y se dirige a un modulador ("chopper") de baja frecuencia (constituido por un disco giratorio con un semicírculo plateado y otro ennegrecido) y, finalmente, al detector (un termistor) a través del filtro y la lente objetivo del radiómetro. A medida que el "chopper" gira, el detector recibe, alternativamente, radiación del campo exterior y de la tierra (iluminada o no) dentro del paso de banda del filtro correspondiente a cada canal. El diseño óptico y los cinco filtros, así como los materiales con los que se hicieron las lentes, están elegidos para detectar la radiación en cinco regiones espectrales, como se expresa a continuación:

Canal	1	2	3	4	5
Región espectral (μm)	5.7 - 6.9	0.55 - 0.75	0.2 - 5.5	7.5 - 30	7.5 - 12
Lentes	$\left\{ \begin{array}{l} L_1 \\ L_2 \end{array} \right.$ Ge	zafiro	zafiro	KRS-5	Ge
	Ge	cuarzo	Ba F ₂		Ge
Filtros	Interferencial Interferencial			InSb	InSb, As ₂ S ₃

Con estas cinco regiones se obtiene información sobre la radiación solar reflejada, la radiación total emitida por la tierra, la radiación procedente de la superficie terrestre y de las nubes y la radiación visible en el rango detectado por las cámaras Vidicon, de televisión.

Este tipo de medidas radiométricas, simples en su principio, son dificultosas en la práctica, entre otras razones porque la medida ha de hacerse, en el rango completo de longitudes de onda, a todos los ángulos (respecto del cenit) de la radiación emergente, en torno a todo el globo terrestre.

Las observaciones más completas en este sentido se han realizado en el experimento multisatélite denominado ERB ("Earth Radiation Budget"), montado primeramente en los Nimbus 6 y 7 (junio 1975 y octubre 1978). El primero de estos instrumentos incluía 10 canales para medir directamente la radiación solar en varias zonas espectrales. La radiación infrarroja emitida y la solar reflejada por la tierra y la atmósfera (incluyendo las nubes) se medían en canales de ancho campo de visión que ven el globo terrestre completo desde la altura del satélite. Canales adicionales para barridos de campo estrecho contribuían datos para establecer la distribución angular de la radiación emergente.

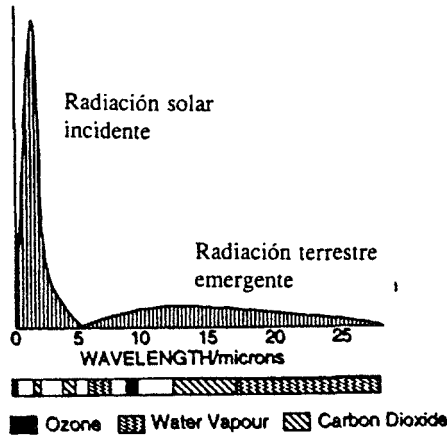


Figura 5.1: Esquema simplificado del espectro medio de la radiación solar incidente y de la radiación terrestre emergente, aproximaciones por cuerpos negros a temperaturas efectivas de 6000 y 260 K, respectivamente, y normalizados a áreas iguales.

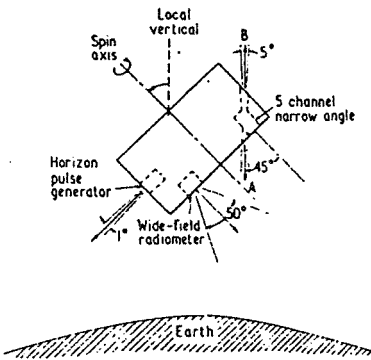


Figura 5.2: situación y orientación de los radiómetros en el sate-lite TIROS.

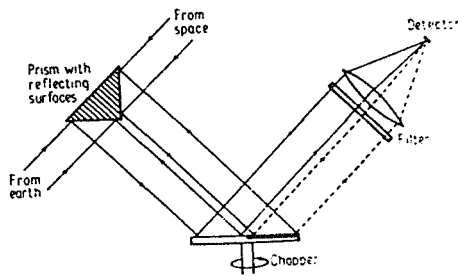


Figura 5.3: Esquema de uno de los 5 canales MRIR. La mitad del disco modulador es reflectora y otra mitad negra.

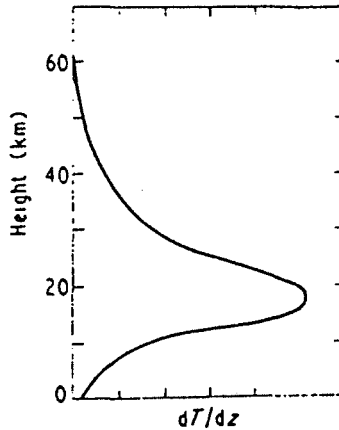


Figura 5.4: Función de peso vertical del canal MRIR a 15 μm .

Radiómetros para la determinación remota de la temperatura atmosférica

El primer experimento para la detección de la temperatura atmosférica desde un satélite fue montado en el TIROS 7 (lanzado en diciembre de 1963) utilizando el radiómetro infrarrojo MRIR, antes citado, pero con uno de sus canales modificado para transmitir el intervalo espectral de 14.8 a 15.5 μm , en torno a la banda de emisión del CO_2 con centro a 15.0 μm . A este único canal de banda ancha corresponde una “función de peso vertical”³ también bastante ancha, con un valor máximo a unos 20 km de altura (ver fig. 5.4). La temperatura que puede detectar corresponde, pues, a una media en la parte baja de la estratosfera.

Una definición mucho mayor se consiguió con el SIRS (‘Satellite Infrared Spectrometer’), lanzado en abril de 1969 en el Nimbus

³ La “función de peso” da la fracción de la señal total recibida por el radiómetro desde una altura dada, en función de la altura.

3. El SIRS trabaja también en la región de emisión del CO_2 a $15 \mu\text{m}$, pero ahora dentro de esta región se utilizan 8 canales, cada uno de 5 cm^{-1} de anchura espectral, definidos mediante rendijas colocadas apropiadamente en el plano focal de un espectrómetro de red. Mediante un espejo giratorio ('chopper') el espectrómetro ve alternadamente (15 Hz) el blanco (la tierra y su atmósfera) y una imagen reflejada del espacio; en el detector (un termistor) se genera una señal ac a 15 Hz. De tiempo en tiempo se controla la calibración radiométrica y de longitud de onda, introduciendo un espejo con el que el espectrómetro ve un cuerpo negro mantenido a una temperatura bien definida, con y sin la interposición de un filtro espectral de banda ancha. Los cinco canales, con diferentes frecuencias, se eligen de modo que se obtengan funciones de pesos con máximos a alturas bien definidas, como se ilustra en la figura 5.5. La figura 5.6 muestra cómo se compara un perfil de temperatura medido con el SIRS con perfiles convencionales medidos con radiosondas prácticamente coincidentes en el espacio y en el tiempo.

Durante los años 70 se construyeron varios otros espectroradiómetros de creciente complejidad, usados en la serie de satélites Nimbus, incluyendo instrumentos con filtros (por ejemplo, el HIRS, 'High Resolution Infrared Radiation Sounder', con 20 canales en las dos bandas del CO_2 , a 15 y $4.3 \mu\text{m}$), así como interferómetros de Michelson (por ejemplo, el IRIS, 'Infrared Interferometer Spectrometer') e instrumentos con moduladores selectivos. Estos últimos, SCR, 'Selective Chopper Radiometer', incluyen en sus sistemas ópticos recorridos de absorción en células conteniendo CO_2 gaseoso. Los canales que contienen estas células se hacen insensibles a la radiación con frecuencias junto a (y muy próximos) al centro de las líneas de absorción; como consecuencia, las funciones de peso de estos canales son más estrechas que los canales equivalentes sin célula de absorción. La figura 5.7 ilustra gráficamente cómo la diferencia entre ambas funciones da una nueva fun-

ción de peso cuyo máximo está a mayor altura. Puede llegarse así hasta unos 50 km. Con instrumentos de este tipo a bordo de los Nimbus 4 y 5, se hicieron medidas pioneras de la estructura (tridimensional) de la temperatura y de la humedad atmosférica y de la cubierta de nubes.

Los SRC iban también acompañados de subsistemas para calibrados y referencias: un cuerpo negro caliente, a una temperatura bien definida, permite establecer la escala radiométrica (el cero práctico se obtiene de una vista directa del espacio exterior); un 'chopper' modulaba la radiación procedente de la escena y filtros interferenciales elegían regiones estrechas de λ .

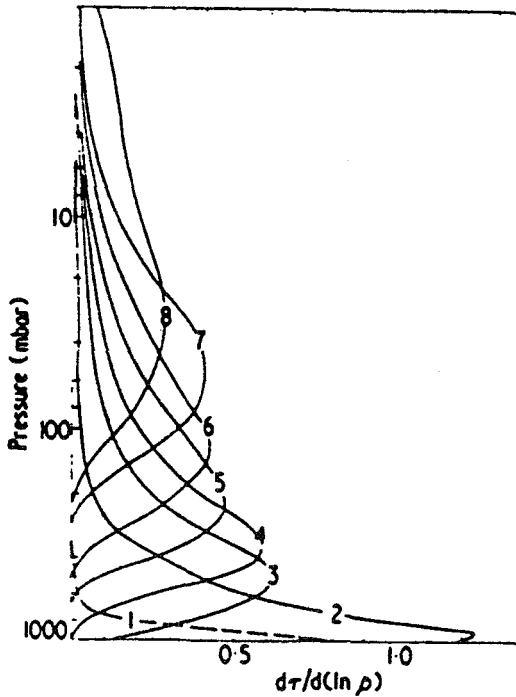


Figura 5.5: Funciones de peso para el espectrómetro SIRS del Nimbus 3.

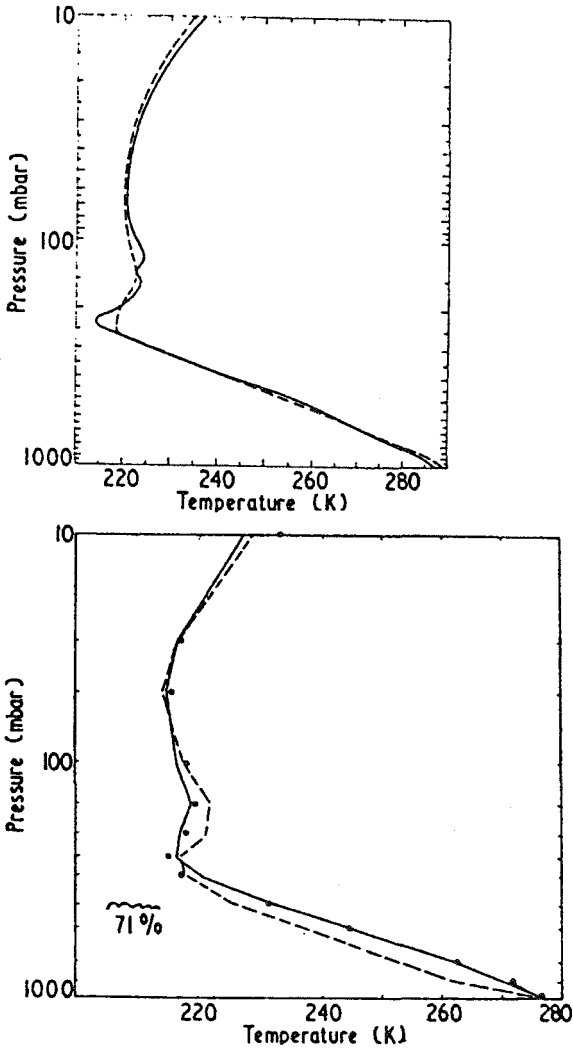


Figura 5.6: Comparación de temperaturas obtenidas de las medidas convencionales de radiosondas. Las líneas de trazos señalan la "solución de partida" para el proceso de cálculo de refinamiento iterativo.

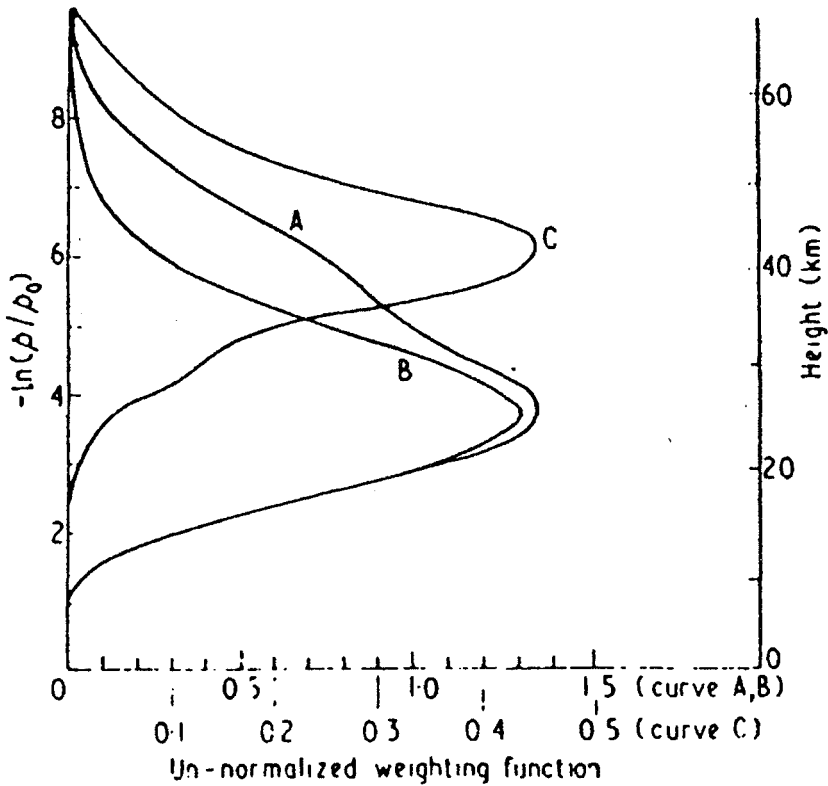


Figura 5.7: Curvas demostrativas del efecto de una modulación selectiva. Se dan las funciones de peso para: curva A, un intervalo de 5 cm^{-1} centrado a 668 cm^{-1} ; curva B, el mismo intervalo que A, intercalando ahora un recorrido de 1 cm de CO_2 a la presión de $0,05 \text{ atm}$; curva C (=curva -curva B), función de peso para modulación selectiva entre las condiciones A y B (*Abel*).

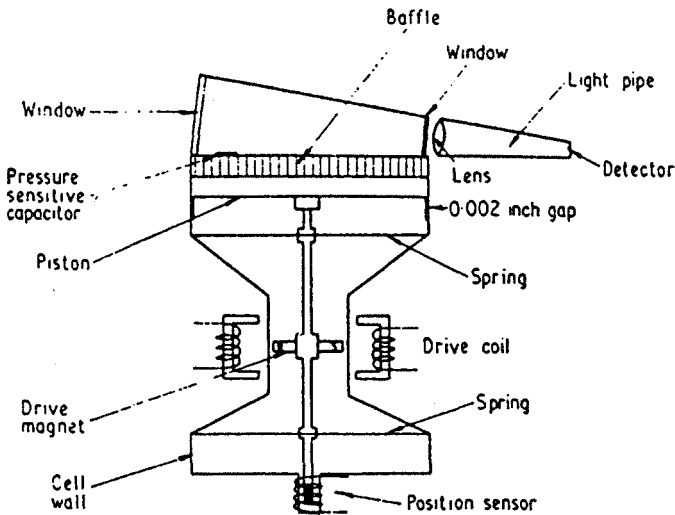


Figura 5.8: Célula moduladora de presión empleada en el Nimbus 6.

Desequilibrios en los recorridos ópticos, muy difíciles de eliminar del todo, causan modulación a todas las frecuencias ópticas, introduciendo ruido. Este desequilibrio es especialmente grave cuando se desea seleccionar radiación muy próxima a los centros de las líneas, es decir, la emitida a la mayor altura. Para eliminar este problema se desarrolló una nueva técnica, conocida con las siglas PMR ('Pressure Modulated Radiometer'). En ella se utiliza para cada canal una única célula y se modula la presión del gas. Con el cambio de presión cambia la transmisión de la célula. La figura 5.8 presenta un esquema de la célula para PMR lanzada con el Nimbus 6 en 1975. Construida con titanio, pesa sólo unos 300 gramos. El pistón, con sus muelles, tiene una frecuencia de oscilación resonante de unos 15 Hz. Su funcionamiento se puede explicar, esquemáticamente, en los siguientes términos: Si la presión de la célula se modula con la frecuencia angular ω : $p(t) = p_0 + \Delta p \cos(\omega t)$, la modulación de la transmisión es una fun-

ción de la frecuencia espectral γ : $\tau(\nu, t) = \tau_0(\nu) + \Delta\tau(\nu) \cos(\omega t)$. En la figura 5.9 se ilustra, para una línea espectral típica del CO_2 en la banda de $15 \mu\text{m}$, cómo la variación de τ en función de la frecuencia espectral depende de la presión p_0 . Ajustando convenientemente los valores de p_0 y Δp es posible medir la intensidad de la radiación incidente como función de ν en torno al centro de la línea (¡con resolución del orden de $0,001 \text{ cm}^{-1}$!). El sondeo de la temperatura atmosférica por encima de los 50 km requiere una p_0 de sólo algunos milibares. La figura 5.10 muestra algunas funciones de peso (integradas para todas las líneas de la banda) para diferentes condiciones; se comprueba que controlando la presión p_0 del gas en la célula se puede determinar la temperatura atmosférica dentro del rango de alturas entre unos 45 y 90 km .

Es posible también utilizar, para el sondeo de temperaturas, el desplazamiento Doppler debido al movimiento relativo del satélite respecto del aire atmosférico, si se hace la observación a un ángulo (pequeño) respecto del nadir. Para detalles sobre esto véase [5.3], y sobre aplicaciones posteriores puede verse [5.4].

El Nimbus 6 portó, además, el primer espectralradiómetro para observación del limbo, el LRIR ('Limb Radiance Inversion Radiometer'). En el Nimbus 7 (1978) se aplicó también la técnica del PMR para la medida de gases traza en la estratosfera en el modo de sondeo en el limbo. El LIMS ('Limb Infrared Monitor of the Stratosphere') comprendía 6 canales para la medida del NO_2 (1580 - 1613 cm^{-1}), H_2O (1396 - 1527 cm^{-1}), O_3 (947 - 1103 cm^{-1}), HNO_3 (859 - 900 cm^{-1}) y dos para CO_2 (595 - 739 y 645 - 673 cm^{-1}).

Radiómetros de microondas

El problema principal que presenta el sondeo de temperaturas atmosféricas con las bandas infrarrojas del CO_2 es el debido a la presencia de nubes. Este problema es mucho menos grave en la región de microondas en la que las nubes son sustancialmente

transparentes, a menos que contengan grandes gotas de agua o cristales de hielo. Como hemos citado previamente, el oxígeno, que tiene intensas líneas de absorción en la región de 5 mm de longitud de onda, está distribuido uniformemente en la atmósfera hasta alturas

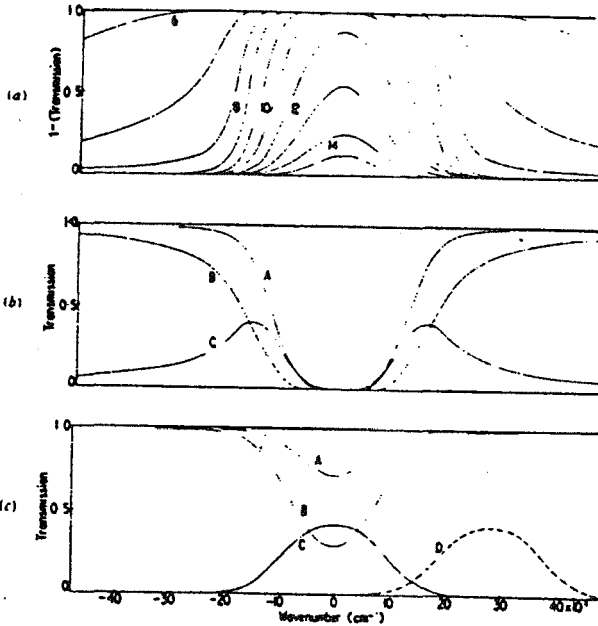


Figura 5.9: (a) Absorción de varios recorridos verticales desde el nivel de presión p hasta la cima de la atmósfera. El número junto a cada curva es el valor de lnp . (b) Transmisión para una célula de 6 cm de longitud a la presión de 0,7 mbar, curva A, y de 2 mbar, curva B. La curva C (=curva A-curva B) es la transmisión efectiva del radiómetro. (c) Transmisión para una célula PMR de 1 cm de longitud y presiones de 0,25 mbar (curva A) y de 1 mbar (curva B). La curva C (=curva A-curva B) es la transmisión efectiva del radiómetro. La curva D es la C, corrida por efecto Doppler en la cantidad correspondiente a la velocidad de un satélite Nimbus, si el radiómetro mira a un ángulo de 10° respecto de la vertical.

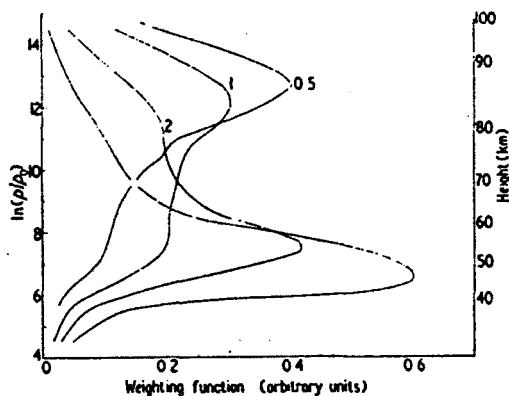


Figura 5.10: Funciones de peso de un PMR con una célula de 6 cm de longitud que opera con distintas presiones en la banda ν_1 del CO_2 . El número junto a las curvas es la presión media, en mbar.

de unos 100 km y puede usarse para sondeo de la temperatura atmosférica (con algunas limitaciones, superables, por encima de los 50 km a causa del efecto Zeeman inducido por el campo magnético terrestre).

Un instrumento con el nombre NEMS ('Nimbus E Microwave Spectrometer'), que voló en el Nimbus 5, tenía cinco canales, uno en una banda de absorción del vapor de agua (22.24 GHz), otro en una ventana atmosférica (31.40 GHz) y tres en la banda de absorción del O_2 a 5 mm (a 53.65, 54.90 Y 55.80 GHz). Estos últimos se utilizaban para obtener perfiles de temperatura desde cerca del suelo hasta unos 20 km.

Un instrumento de barrido de microondas, el MSU ('Microwave Sounding Unit') usado con satélites de la serie TIROS, utilizaba cuatro canales (a 50.3, 53.74, 54.96 y 57.05 GHz) dentro de la misma banda del O_2 .

El AMSU ('Advanced Microwave Sounding Unit'), diseñado por la NASA para los últimos años 80 y los 90, consta de 20 canales, para medidas de temperatura y humedad (vapor de agua) y al-

gunas ventanas. Se ha diseñado para alcanzar una sensibilidad de 0.2 K en la medida de temperaturas. La figura 5.11 ilustra la posición de estos canales en relación con las líneas del oxígeno y del vapor de agua en el espectro de microondas.

Instrumentos más recientes y proyectos futuros

El UARS ('Upper Atmospheric Research Satellite'), lanzado por la NASA en septiembre de 1991 tiene una órbita circular de 585 km de altura y 57° de inclinación que no es síncrona con el sol, de modo que los sensores portados en él pueden hacer medidas en la atmósfera en todo el rango de tiempos locales. El UARS realiza unas 15 órbitas por día, pesa una 6 toneladas y es capaz de generar 1,6 kW de potencia para alimentar 11 instrumentos científicos. Entre éstos se encuentra un espectro-radiómetro de microondas y otro de infrarrojo (considerablemente más pesados también que los prototipos pioneros de los años 60).

El MLS ('Microwave Limb Sounder') tiene tres radiómetros para medir la emisión térmica en la región de longitudes de onda milimétricas, concretamente hacia 205 GHz (para ClO, ozono, SO₂ y H₂O en la troposfera superior), 183 GHz (H₂O y ozono) y 63 GHz (temperatura y presión). En [5.6] se presentan resultados de medidas de ozono y ClO atmosféricos en los inviernos árticos y antártico en 1991 y 1992.

El ISAMS ('Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder') es un radiómetro de emisión multicanal, en infrarrojo, para observaciones en la dirección del limbo. Un telescopio de 25 cm de diámetro recibe la radiación que, a través de un sistema óptico complejo, se dirige hacia la óptica secundaria, representada esquemáticamente en la figura 5.12. Con esta óptica, se separa la radiación por longitudes de onda en ocho canales principales, cada uno de los cuales contiene una célula con modulador de presión, filtros que definen el paso de banda espectral y, como detector, un "arreglo" lineal de cuatro elementos. Además, dos de los canales principales,

en los que se mide el CO₂ contienen ruedas con cuatro filtros diferentes, intercambiables. La tabla que sigue especifica los gases objeto de medida y los que pueden interferir esa medida; la introducción de las células con moduladores de presión permite la discriminación de los primeros frente a las interferencias. Más detalles en la referencia [5.7].

Tabla 5.1.- Gases "diana" y gases contaminantes que contribuyen a la radiación medida en los varios canales del ISAMS. Una (T) en la columna del gas diana indica que el canal se utiliza para la medida de la temperatura atmosférica.

Canal	Gas diana	Banda/ μm	Gases contaminantes
0	CO	4,6	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O, O ₃
1	H ₂ O	6,8	CH ₄ , NO ₂ , O ₂
2	N ₂ O	7,9	CH ₄ , H ₂ O, CO ₂ , HNO ₃ , ClONO ₂ , N ₂ O ₅
3.0	CO ₂ (T)	15,3	O ₃ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ O
3.1	CO ₂ (T)	16,3	O ₃ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ O
3.2	HNO ₃	11,3	CO ₂ , H ₂ O, O ₃ , CFC11, CFC12
3.3	O ₃	10,0	CO ₂ , H ₂ O
4	NO	5,3	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O
5	NO ₂	6,3	H ₂ O, CH ₄ , N ₂ O, O ₂
6	CH ₄	7,4	N ₂ O, H ₂ O, CO ₂ , HNO ₃
7.0	CO ₂ (T)	15,5	O ₃ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ O
7.1	CO ₂ (T)	16,3	O ₃ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ O
7.2	N ₂ O ₅	8,1	CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O
7.3	Ventana	12,1	CO ₂ , O ₃ , CFC11, ClONO ₂ , H ₂ O

A pesar de una vida relativamente corta (dejó de funcionar en julio de 1992), ISAMS produjo una enorme cantidad de datos. Entre ellos, más de un millón de perfiles verticales de temperatura, de relaciones de mezcla y de coeficientes de extinción de aerosoles. Otros datos, que se están aún analizando, permiten un examen deta-

llado de los procesos complejos que entrelazan efectos químicos y dinámicos en la estratosfera.

Espectro-radiómetros y espectrómetros figuran en proyectos futuros de las agencias espaciales de Europa (ESA), de los Estados Unidos de Norteamérica (NASA) y de Japón (NASAA). Hacia el fin de siglo, y ya entrado el próximo, se dispondrá de plataformas de observación de la tierra en órbitas polares en las que se incluirán instrumentos como los siguientes.

ENVISAT-1, primera plataforma ESA, portará el MIPAS ('Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding'), para sondeo en el limbo.

La primera plataforma polar de la NASA incluirá el MOPITT ('Measurement of Pollution in the Troposphere'), radiómetro con filtros de correlación de gas y canales con moduladores de presión y con moduladores de longitud. En otra plataforma posterior, la NASA portará el HIRDLS ('High-Resolution Dynamics Limb Sounder'), semejante al ISAMS pero con mucha mayor resolución espacial, que permitirá medir durante varios años la concentración de ozono y varias especies químicas de larga duración.

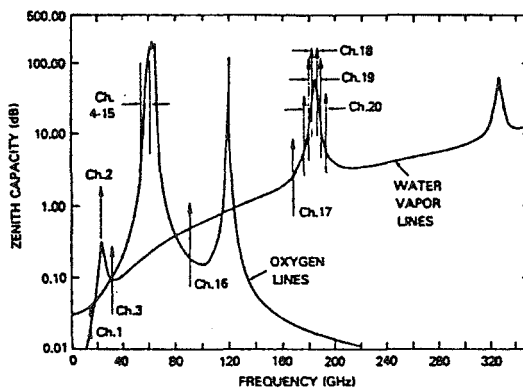


Figura 5.11: Posiciones de los canales AMSU en relación con las líneas del oxígeno y del vapor de agua respecto del microondas.

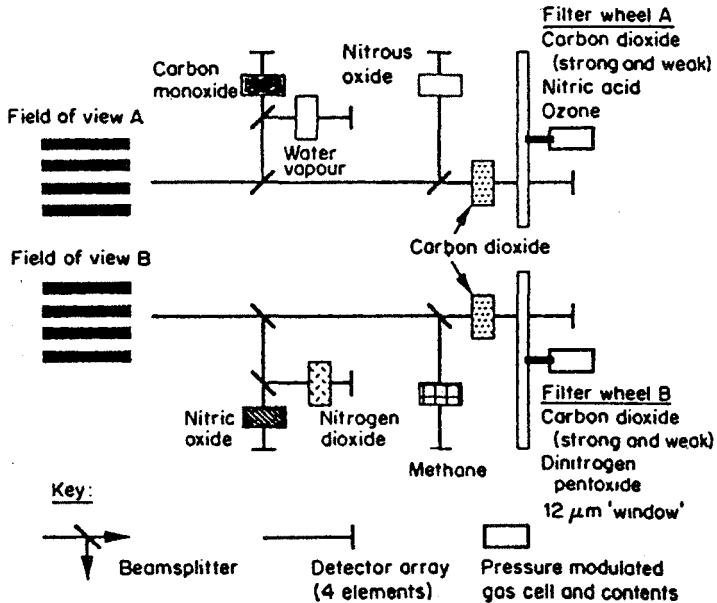


Figura 5.12: Esquema de la óptica secundaria del ISAMS, con las posiciones relativas de filtros separadores de haz y células moduladoras de presión.

Otro espectrómetro de alta resolución es el TES ('Tropospheric Emission Spectrometer'), que viajará en el propuesto EOS ('Earth Observing System', serie de satélites en órbita polar síncrona con el sol). El TES detectará emisión térmica en las dos direcciones, hacia el limbo y hacia el nadir. Se trata de estudiar con detalle las variaciones a largo plazo de la cantidad, la distribución y la mezcla de gases componentes menores en la troposfera, incluyendo fuentes, sumideros, intercambio troposfera-estratosfera y los efectos que resultan en el clima y en la biosfera. TES es un sistema relativamente grande, de 340 kg de peso, que consume una potencia de 430 W como promedio y requiere velocidades de retransmisión de datos con picos de 19,5 Mbps.

2) Espectroscopía atmosférica en el infrarrojo

El sondeo remoto de la atmósfera en la región infrarroja comenzó, como en el visible, con la detección desde el suelo de la radiación solar que la atraviesa. A mediados de los años 30 se inició la confección de mapas del espectro solar en el infrarrojo, continuamente mejorados a medida que se perfeccionaban las técnicas experimentales. La Estación Científica Internacional del Jungfraujoch (situada en los Alpes suizos a una altura de 3.580 m) se convirtió en un lugar permanente para observaciones solares en el infrarrojo, después de la segunda guerra mundial. Con datos de éste y otros observatorios, a mediados de los años 50 se habían detectado y reconocido ya como componentes permanentes de la atmósfera los llamados gases menores: H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 y HDO .

Una de las aplicaciones interesantes de la espectroscopia infrarroja (y en particular de la FTS, 'Fourier Transform Spectroscopy') es la determinación de tendencias/cambios de las concentraciones de especies atmosféricas con el tiempo. Un caso extremo es el que se ilustra en la figura 5.13, que compara dos (trozos de) espectros atmosféricos tomados en la estación de Jungfraujoch, con una diferencia de 35 años. La traza superior, A, se registró en 1986 con un FTS con resolución de $0,006 \text{ cm}^{-1}$. La inferior, C, se había registrado en 1951 con un espectrómetro de red, con resolución de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Las condiciones de observación (geometría de visión) eran casi exactamente las mismas. La traza intermedia, B, es el espectro de 1986 degradado a la resolución de $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Esta zona espectral está dominada por transiciones regularmente espaciadas de la banda 2_2 del N_2O y tres picos más intensos debido a H_2O ; a la resolución más alta se ven también numerosos picos de ozono y la rama Q de la vibración 8 del CF_2Cl_2 (CFC-12) a 1161 cm^{-1} . La presentación de las figuras permite comprobar que en 1951 no había en la atmósfera una cantidad detectable de CF_2Cl_2 . Este fluorocarbono, al igual que otras especies antropogénicas de larga vida, se ha acumulado en el ambiente durante las últimas décadas.

A partir de los años 60 el conocimiento de la composición y estructura de la atmósfera aumentó considerablemente gracias también al desarrollo de observaciones a gran altura desde aviones y globos y, más tarde, satélites.

Hay varias razones que abonan la utilidad de las observaciones a gran altura. En primer lugar, la absorción debida al agua atmosférica disminuye rápidamente con la altura. En segundo lugar, cuenta también el decrecimiento exponencial de la presión con la altura, con la que disminuye, además, el ensanchamiento colisional de las líneas espectrales, de modo que la anchura de estas líneas deja de ser un factor limitante de la resolución espectral efectiva (a gran altura la anchura de las líneas es, prácticamente, la anchura Doppler). Finalmente, se ha destacado ya previamente la ventaja que supone la geometría de observación en la dirección del limbo, en lo que se refiere a maximizar la absorción y dar una buena resolución vertical.

Entre las muchas detecciones y determinaciones espectroscópicas de gases traza en la atmósfera figuran los ácidos HNO_3 , HCl y HF . La del nítrico se hizo con un espectrómetro de red en una serie de lanzamientos en globo en 1967-68 [5.8]. Su medida y las de NO y NO_2 que le siguieron dieron pie al establecimiento cuantitativo de los conceptos de miembros reactivos y reservorios de "familias" de constituyentes que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono.

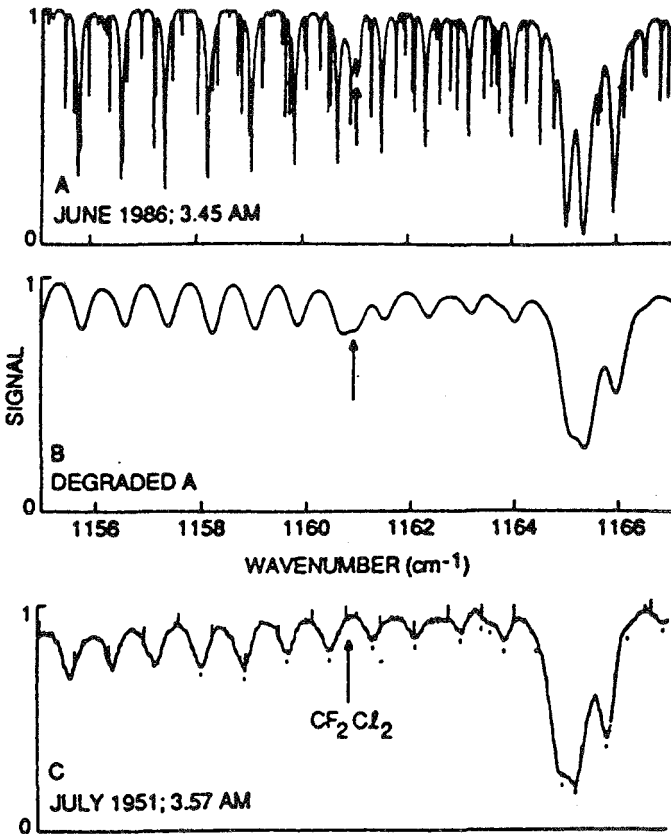


Figura 5.13: Espectros atmosféricos (A y C) registrados con una diferencia de 35 años. El más alto se registro con resolución de $0,006 \text{ cm}^{-1}$ en 1986. El más bajo con resolución de $0,25 \text{ cm}^{-1}$, con un espectrómetro de red, en 1951. El intermedio es el de 1986 degradado (matemáticamente) para presentar la misma resolución que el de 1951.

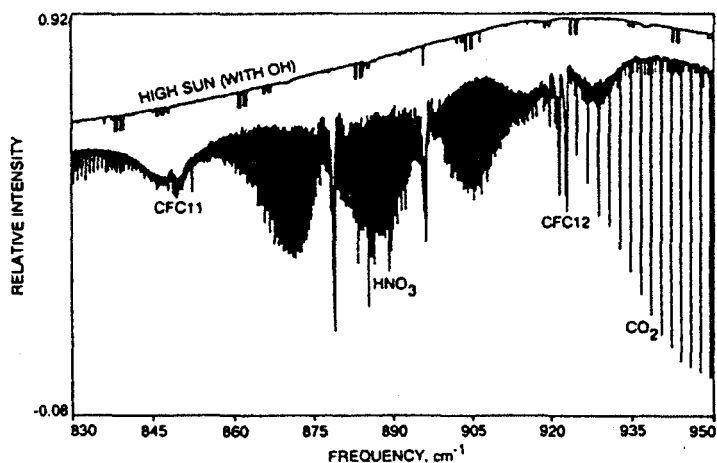


Figura 5.14: Espectros obtenidos por el ATMOS, por encima de la atmósfera y a una altitud tangente de 17 Km.

A mediados de los 70 las observaciones se centran especialmente en la detección y comprensión de las familias de flúor y cloro. Se detectaron dos clorofluorocarbonos (CCl_2F_2 y CCl_3F) y se estableció la presencia de HCl en la estratosfera. A lo largo de los 80 se investigaron numerosas especies (ver, p.e., las ref. [5.9 a 5.11]), que condujeron a avances significativos en la comprensión de la química atmosférica.

Entre los espectrómetros portados en globos fue muy importante la contribución del grupo de la Universidad de Denver [5.12].

Entre los instrumentos de la UARS estuvo el CLAES ('Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer'), que utilizaba como detector un "array" de 20 elementos enfriado a 15,5 K y como selectores espectrales, filtros y "etalons" de Fabry Perot de inclinación controlada.

En el transbordador especial de la NASA han volado, entre otros, un espectrómetro de Grille y el ATMOS. El Grille es un es-

pectrómetro de red en el que las rendijas de entrada y salida clásicas se sustituyen por dos “parrillas” bidimensionales que producen una ganancia de luminosidad de hasta un factor de 25 [5.13].

El ATMOS (‘Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy’) usa un interferómetro de Michelson de barrido rápido (con una diferencia de recorrido óptico de 1 m entre los dos espejos, que se cubre en un segundo, recorriendo 1/2 m/s cada uno) para obtener espectros en la región entre 2 y 16 μm (5.000 a 600 cm^{-1}) con una resolución de 0,015 cm^{-1} . Ha volado ya cuatro veces en el transbordador espacial de la NASA: en abril de 1985, marzo de 1992, mayo de 1993 y en noviembre de 1994 como parte de la misión ATLAS-3. En su primer vuelo, en el Spacelab-3, el ATMOS produjo el primer espectro continuo del mismo sol, libre de las absorciones originadas en la atmósfera terrestre, así como un gran número de espectros de absorción de la atmósfera desde la troposfera superior (~ 10 km) hasta la baja termosfera (~ 150 km). En total, entre el 29 de abril y el 6 de mayo de 1985, el ATMOS registró y retransmitió 1474 espectros solares y 1192 espectros atmosféricos. (Un fallo prematuro, a causa de una fuga en el compartimento presurizado que alojaba la línea de He-Ne, limitó su vida útil en este primer vuelo).

ATMOS opera en el modo de “ocultación solar”; en cada órbita puede hacer observaciones dos veces, cuando la nave espacial entra y sale de la sombra de la tierra (cada 45 minutos, aproximadamente). Estas ocultaciones ocurren muy rápidamente: una secuencia entera, desde que se capta el sol (muy por encima de cualquier atmósfera residual) hasta que se pierde el contacto por detrás del borde terrestre dura sólo unos 3 minutos. Haciendo un espectro cada 2 segundos, el ATMOS da una resolución vertical de unos 4 km.

La estrategia de recuperación básica (de interpretación y análisis espectral cuantitativo) es la que se ha llamado del “pelado de la cebolla”, en la que se mira a la atmósfera como formada por una

serie de capas concéntricas. Comenzando por la más alta, se hace una estimación de la abundancia total (densidad de la columna) por encima de esa capa de cada componente, luego se añade la capa siguiente y se continúa así hasta (cerca de) la superficie.

Las figuras 5.14 a 5.16 ilustran espectros registrados por el ATMOS, indicativos de algunas de sus características principales. El objetivo principal del instrumento es la determinación de abundancias químicas entre 10 y 150 km, con énfasis particular en las especies implicadas en el problema del ozono estratosférico. La descripción del instrumento y los objetivos de la misión se describen en [5.14]; perfiles verticales de muchas especies se presentan en [5.15], y los relativos al ClONO_2 , HCl y HF , reprocesados en [5.16].

El investigador principal del ATMOS en el primer vuelo fue C.B. Farmer; para los siguientes es M.R. Gunson, ambos del JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology).

Algunos resultados del vuelo de 1994 como parte de la misión ATLAS-3 ('Atmospheric Laboratory for Applications and Science') se han publicado recientemente: [5.17] sobre el espectro solar y [5.18] sobre el desarrollo y la metodología del procesado de datos que culminan en un procesamiento de datos para telemetría casi en tiempo real de perfiles verticales de composición atmosférica. En particular, durante los 12 días que duró la misión ATLAS-3 se extrajeron perfiles verticales de 15 gases a partir de 50 ocultaciones, y se realizó una interpretación de la interacción de las familias químicas del NO_x y del ClO_x en el balance entre la formación y destrucción de ozono durante la primavera temprana de 1994, dentro del vórtice polar Antártico.

Un instrumento muy semejante al ATMOS pero diseñado para observaciones desde el suelo, o bien en aviones y en globo, es el MARK IV FTS, que sirve para dar continuidad a las observaciones intermitentes del ATMOS. Desde el suelo ha sido usado en la An-

tártida, y en aviones en las dos regiones polares; en ambos casos, para estudiar el fenómeno del agujero de ozono. Las figuras [5.16 y 5.17] muestran algunos ejemplos de espectros del MARK IV.

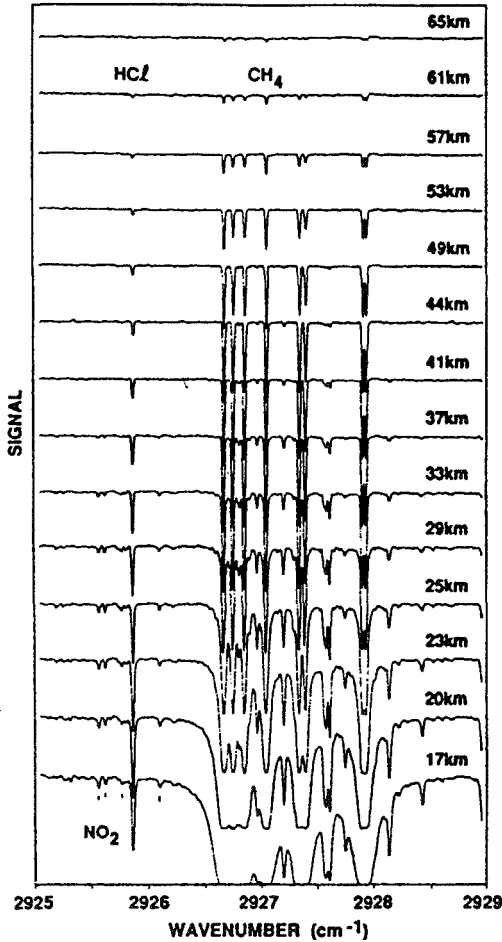


Figura 5.15: Trozo de los espectros del ATMOS/Spacelab 3, hacia 3.4 μm, con distintas distancias-tangente. Cada barrido espectral cubría de 1500 a 3500 cm⁻¹, con resolución de 0.01 cm⁻¹, usando el sol como fuente

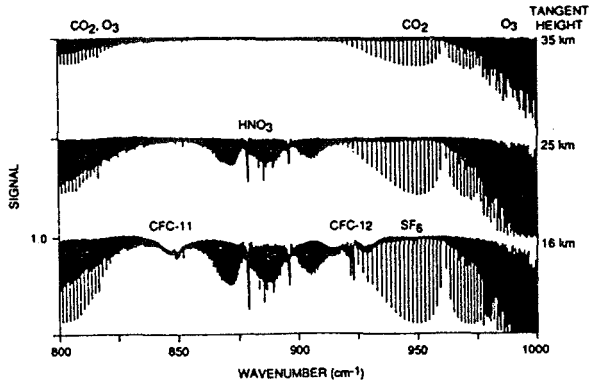


Figura 5.16: Gráfico comprimido de espectros del ATMOS/Spacelab 3 en la "ventana atmosférica" hacia 11 μm .

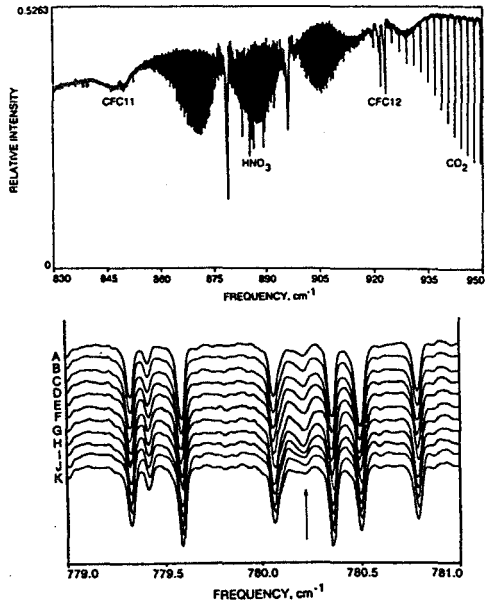


Figura 5.17: Espectro obtenido por el Mark IV FTS desde un avión mirando al cenit. (La zona espectral es la misma que la de la figura 5.14) y secuencia de espectros mirando hacia el limbo, expandida, que muestra la variabilidad del nitrato de cloro (a la frecuencia señalada por la flecha).

VI. LÁSERES Y SISTEMAS LÁSER EN APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

1) Introducción

El láser es un instrumento ideal para determinar las propiedades de la atmósfera a través de procesos de absorción y de esparcimiento de luz ('scattering'). Su alta densidad espectral y su baja divergencia son especialmente útiles para este tipo de medidas; con láseres sintonizables es posible, además, medir selectivamente componentes específicos.

La pequeña divergencia del haz luminoso emitido por diversos tipos de láseres es utilizable para la medida de la *absorción atmosférica*, sin células sobre *recorridos de varios kilómetros*. Pueden utilizarse sistemas con retro-reflectores que doblan (y/o multipasan) el recorrido óptico y permiten situar el láser y el detector uno junto a otro. La aplicación de la Ley de Lambert-Beer, para un número suficiente de longitudes de onda, según el número de componentes detectables y sus posibles interferencias, permite la detección de la concentración global de esos componentes. Aplicado a un componente dado, es frecuente denominar el método como técnica de *absorción diferencial*.

Láseres de diodos, de sales de plomo, sintonizables en el infrarrojo medio (3 a 30 μm), combinados con células multipaso de largo recorrido han sido utilizados para aplicaciones especiales (troposféricas y estratosféricas). El láser de CO_2 (9-10 μm), y otros láseres gaseosos en infrarrojo, a pesar de ser sintonizables sólo en pequeños intervalos (línea a línea), asociados con métodos de detección fotoacústica tienen aplicaciones especiales que ofrecen una atractiva combinación de sensibilidad, selectividad y simplicidad. La figura 6.1 presenta esquemáticamente el rango de longitudes de onda correspondientes a los láseres más importantes.

La primera aplicación de un láser para estudios atmosféricos se hizo por Fiocco y Smullin [6.1] poco después de la introducción del láser de rubí, detectando “ecos” de los pulsos del láser procedentes de capas atmosféricas a gran altura (por encima de 60 km). Del mismo modo, se observó poco después la capa de aerosol, omnipresente en la atmósfera, de varios kilómetros de espesor, centrada hacia unos 20 km de altura, estrechamente relacionada con las erupciones volcánicas. Por el mismo tiempo, otros investigadores sondeaban la transmisión del haz del láser de rubí en la troposfera y su posible aplicación en la determinación de aerosoles, brumas, nieblas, absorción por el vapor de agua atmosférico y otras propiedades. La introducción del “Q switching” (conmutación del factor de calidad de la cavidad del láser), que permitió la generación de pulsos cortos (de duración bien definida, en el rango de los nanosegundos y de gran densidad de energía) hizo posible la medida, no sólo de fenómenos de “scattering” o **esparcimiento elástico**, sino también de **esparcimiento inelástico**, debido a moléculas específicas. Y ello, conjuntamente con la resolución de distancias, de modo análogo a como se venía haciendo con el radar para objetos más masivos. De ahí el nombre de Lidar.

El **LIDAR** (‘Light Detection and Ranging’) es el análogo óptico del radar. Incluye la emisión de un pulso corto de radiación de un láser apropiado, la medida de la radiación retro-esparcida por moléculas y partículas atmosféricas (que actúan como un retro-reflector difuso) y el registro del retraso o demora (intervalo de tiempo transcurrido) entre la emisión del pulso y su detección. Eligiendo el tiempo de demora se elige la distancia a que se halla el medio que produce el retro-esparcimiento.

La magnitud de la señal recibida (que disminuye con la distancia, R , entre el telescopio receptor y el punto o región del espacio elegido) depende de los coeficientes de retro-esparcimiento y de extinción de la atmósfera que, a su vez, dependen de la naturaleza de las partículas (o aerosoles) y componentes atmosféricos presen-

tes. La solución de la *ecuación Lidar* correspondiente puede resultar muy complicada, puesto que ambos coeficientes contienen contribuciones de los varios procesos de interacción simultáneamente posibles que, además, muestran dependencias distintas respecto de la longitud de onda y del tamaño de las partículas presentes en la atmósfera. A pesar de todo, es posible disponer el experimento de modo que sólo alguno de estos parámetros sea importante, o bien que se pueda parametrizar el efecto de los otros parámetros, y alcanzar conclusiones definidas.

En unos 30 años de desarrollos se han utilizado láseres de rubí, láseres moleculares multilíneas, de colorantes bombeados por lámparas, de neodimio-YAG, de excímeros, de colorantes bombeados con excímeros y Nd-YAG y, últimamente, también láseres sintonizables de alejandrita y Ti-zafiro, conjuntamente con cambiadores de frecuencia (para doblar y triplicar y para desplazamiento Raman, principalmente).

En general, se necesitan al menos dos longitudes de onda para medidas precisas de concentraciones, mediante la técnica denominada *Dial* ('Differential Absorption Lidar'), que es análoga a la de *absorción diferencial*, previamente citada, pero ahora con resolución espacial.

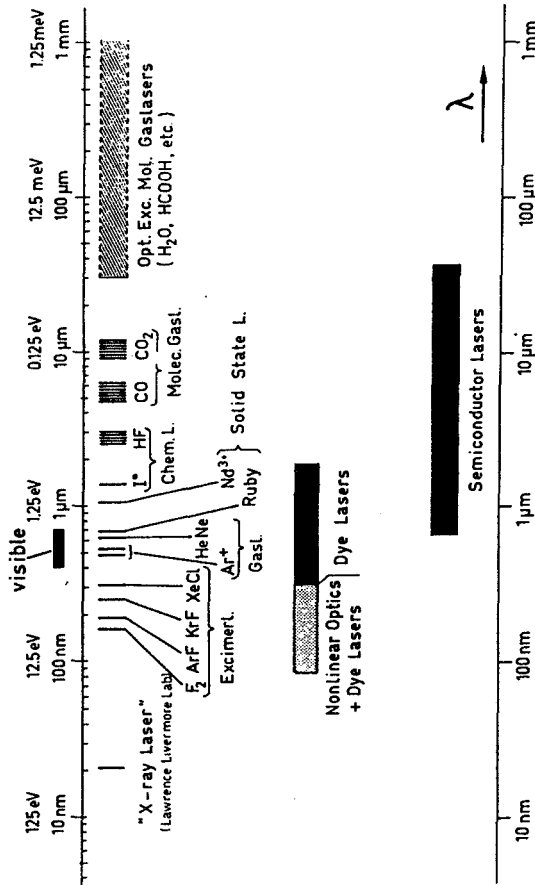
Entre las aplicaciones atmosféricas, son de citar las observaciones de aerosoles atmosféricos; de la distribución del vapor de agua en altura, en la troposfera; la del ozono hasta unos 100 km de altura; perfiles de temperatura atmosférica y sistemas de vientos también hasta alturas de 90-100 km.

Más próximos al suelo, se controlan hoy mediante sistemas lidar-dial, fijos y móviles (en automóviles), varias decenas de compuestos, posibles contaminantes, principalmente óxidos de nitrógeno, azufre y ozono, en emisiones y como inmisiones. La ventaja principal de este tipo de instrumentos está en que proporcionan información tridimensional, con cadencia secuencial. En aplicacio-

nes urbanas un sólo instrumento puede sustituir a un gran número de analizadores puntuales.

Otra importante área de aplicación es la vigilancia de grandes instalaciones o parques industriales, en relación con la capacidad de la técnica de poder dar rápidamente información, en caso de escapes accidentales, sobre constituyentes y dirección de propagación de posibles nubes tóxicas.

RANGO DE LONGITUDES DE ONDA DE LASERES



2) Regiones Espectrales y Propiedades de Láseres para Espectroscopia

Durante varios años el uso de láseres para detección de gases se limitó casi enteramente a coincidencias accidentales entre sus líneas de emisión y las líneas de absorción espectral del gas. Un caso notable fue el de detección del metano utilizando la radiación de un láser de He-Ne a $3,39 \mu\text{m}$. Con el desarrollo posterior de láseres sintonizables en las regiones del espectro visible, ultravioleta e infrarrojo se hizo posible “barrer” el espectro en las regiones en que las moléculas de interés presentan líneas de absorción con las menores interferencias posibles.

Desde un punto de vista práctico, la región espectral más apropiada para la detección de gases al nivel de trazas, mediante láseres, es la del infrarrojo medio, en la que existen varias fuentes láser útiles para cubrir las transiciones de vibración-rotación que dominan esta región espectral. Estas fuentes incluyen los láseres de diodos de sales de plomo, en la amplia región de 3 a $30 \mu\text{m}$ con potencias entre 0,1 y 1 mW, así como los láseres de gases moleculares, sintonizables por líneas como CO_2 , N_2O y CO , que producen radiación cw a potencias del orden de 0,1 - 100 w en las regiones de 9 a $11 \mu\text{m}$ y de 5-6 μm . (Las versiones pulsadas de estos últimos láseres pueden alcanzar potencias pico de megawatios, lo que les hace interesantes para aplicaciones de sondeo remoto).

La región del infrarrojo próximo se hace interesante también dado el alto grado de desarrollo alcanzado por láseres de diodos para aplicaciones comerciales (comunicaciones por fibras ópticas y reproductores de discos compactos). Están disponibles especialmente en las regiones de 0,75 a 0,9 μm y de 1,3 a 1,5 μm y se pueden sintonizar variando la temperatura o la corriente de inyección. Son, pues, atractivos en relación con aplicaciones al control ambiental, aunque no se pueda alcanzar con ellos la sensibilidad que es posible en el infrarrojo medio a causa de los valores más pequeños del

coeficiente de absorción molecular (en las transiciones de combinaciones y sobretonos activas en esta región espectral),.

En el visible y ultravioleta los espectros moleculares se deben generalmente a transiciones electrónicas y existen varios láseres disponibles, especialmente láseres de colorantes. Sin embargo, la mayoría de estos láseres son relativamente caros, de modo que, en la práctica, la mayor parte de los métodos de control ambiental utilizan ventajosamente fuentes de luz blanca o lámparas espectrales.

Como es bien sabido, el espectro de vibración-rotación en el infrarrojo medio constituye una signatura molecular muy específica, comparable a la "huella digital" de la molécula. Consiguientemente, el infrarrojo medio ofrece condiciones óptimas para control ambiental, en presencia incluso de interferencias fuertes, si la resolución espectral es suficiente para separar claramente la línea de trabajo de las de las posibles interferencias. En principio, el tipo de láser más indicado sería el de diodos de sales de plomo capaz de mostrar una anchura de banda en modo único de $0,0002 \text{ cm}^{-1}$.

Con resolución mucho menor, se han hecho interesantes aplicaciones de los láseres moleculares multilínea, para detección de contaminantes.

La **medida directa de la absorbancia** (o de la transmitancia) en función de la frecuencia, continúa siendo uno de los métodos espectroscópicos más ampliamente utilizados, especialmente para la caracterización cualitativa y cuantitativa de especies químicas diversas. Los métodos convencionales para esa medida han llegado a alcanzar un notable grado de desarrollo y continuarán utilizándose durante mucho tiempo. Hay también muchas aplicaciones para las que la utilización de láseres puede ofrecer ventajas muy apreciables.

Notemos, en primer lugar, que los métodos utilizados para la medida directa de la absorbancia son, inherentemente, métodos de

diferencia, basados en la comparación de la intensidad luminosa transmitida por la muestra con la transmitida por un blanco apropiado; la absorbancia mínima que se puede medir está limitada por el ruido presente en las dos señales. Entre otras contribuciones a este ruido (varias de las cuales se pueden eliminar o reducir suficientemente mediante esquemas experimentales apropiados) cuentan las fluctuaciones en la respuesta del detector para intensidades luminosas bajas y, también las fluctuaciones en la intensidad de la luz emitida por la fuente luminosa. Con un láser sintonizable es posible disponer de alta, y aún muy alta resolución, sin necesidad de monocromador y con alta intensidad, de modo que la resolución del espectro estudiado puede estar limitada sólo por la anchura de las líneas de absorción (que puede, además, llevarse por debajo del ensanchamiento Doppler con técnicas especiales). La alta densidad espectral de los láseres hace prácticamente despreciable el ruido debido al detector y, en caso necesario, es posible aún utilizar técnicas de estabilización de la intensidad del láser. De cualquier manera, existen siempre fluctuaciones cuánticas inevitables en la intensidad de cualquier haz luminoso (el llamado ruido de granalla, o 'shot noise' en la literatura inglesa), pero su efecto es tanto menor cuanto mayor sea la densidad de potencia espectral de la fuente. Es por todo ello que, mientras que el límite práctico para medidas directas de la absorbancia con técnicas espectrométricas, es del orden de 10^{-4} , se puede llevar con técnicas láser (también directas) hasta 10^{-8} (aunque, si no se toman precauciones especiales, puede ser bastante menor, a causa de otros efectos, en ambos casos).

En lo que se refiere a posibilidades de disminuir el ruido, debemos aún señalar, con carácter general, el interés de limitar de alguna manera el intervalo de frecuencias de ruido detectado, así como de realizar la medida en la zona a frecuencias con menor ruido. Es bastante general en la instrumentación espectrofotométrica que el ruido dominante sea de baja frecuencia, variando según $1/f$. Se puede entonces aumentar la relación señal/ruido modulando la señal,

con frecuencias de modulación altas y utilizando técnicas de detección tipo “lock-in”, sensibles a la fase. El procedimiento aplicable más generalmente (con muestras que presenten “picos” de absorción definidos) es el de *modulación de la longitud de onda del láser*; que se puede realizar, con relativa sencillez, aplicando un voltaje alterno a un piezoelemento sobre el que se monta uno de los espejos del resonador del láser y con más sencillez aún, en el caso de láseres de diodos, modulando la corriente de alimentación del láser. El espectro obtenido en estas condiciones es, aproximadamente, el de la derivada de la absorción respecto de la frecuencia.

3) Medidas Puntuales de Alta Sensibilidad

Consideramos aquí algunas técnicas de la espectroscopia láser aplicables a la detección de sustancias gaseosas en el aire ambiente (contaminantes), al nivel de trazas, con recorridos cortos (el caso de recorridos largos será considerado más adelante).

Una alternativa al problema de la pequeña diferencia entre dos señales grandes es la de medir directamente efectos producidos por la energía absorbida, “pasando” así de las medidas de transmisión.

La energía que se absorbe por las moléculas de la muestra, en primer lugar, las excita y, después, o bien se reemite como fluorescencia, o bien acaba por convertirse en energía térmica. Si la muestra fluoresce, cosa que ocurre frecuentemente cuando la absorción es en las regiones visible o ultravioleta, es posible detectar la absorción a través de la fluorescencia producida; es el método llamado de *espectroscopia de excitación* (de la fluorescencia). Si la energía absorbida se acaba termalizando, se pueden medir algunas propiedades dependientes de ese efecto térmico; se tienen así diferentes *métodos calorimétricos* según cual sea la propiedad elegida.

Entre las propiedades usadas, se puede citar la misma temperatura y también el cambio inducido térmicamente en el índice de

refracción de la muestra, con diferentes variantes: lentes térmicas, fotodeflexión, interferometría, biestabilidad óptica y redes inducidas.

Con radiación modulada, o pulsada, el cambio periódico de la temperatura puede transformarse en ondas de presión, detectables mediante un micrófono de alta sensibilidad; se tiene así la *espectroscopia fotoacústica*, llamada también *acustoóptica*.

En otros casos es posible promover las moléculas excitadas por la absorción mediante alguna acción exterior, hasta alcanzar el límite de ionización y controlar indirectamente el proceso inicial de absorción a través de la corriente iónica detectada. Es la técnica que suele llamarse *espectroscopia de ionización*. Como es relativamente fácil detectar electrones o iones individuales, es ésta una de las técnicas más sensibles, potencialmente capaz de detectar la absorción de fotones aislados. Se requiere, generalmente, la acción de un segundo haz luminoso para ionizar las moléculas excitadas.

La *espectroscopia optogalvánica* está también relacionada, en cierto modo, con la técnica anterior. En este caso se trata de detectar la absorción de luz por átomos (posiblemente excitados) o iones situados en el interior de un tubo de descarga (o una lámpara de cátodo hueco que produce un grado de excitación mayor) a través del cambio que esta absorción produce en la impedancia de la descarga. Esta variación, que puede ser a más o a menos, es típicamente del orden del 1 por ciento y se puede medir con gran precisión.

Espectroscopia fotoacústica

En una de las formas más simples de espectroscopia fotoacústica, con muestras gaseosas, se utiliza una célula convencional junto con un micrófono de alta sensibilidad en contacto con la muestra, situándolo en un brazo lateral, o bien adosado directamente a las paredes de la célula.

Kreuzer fue el primero que mostró la alta sensibilidad que se puede conseguir con esta técnica, al detectar una parte de metano en 10^8 de nitrógeno mediante un láser de HeNe a $1,39 \mu\text{m}$, así como, posteriormente, otros gases y contaminantes, en el rango de trazas. Poco después, Rosencwaig publicó indicaciones más generales sobre los fundamentos físicos y aplicaciones analíticas de un instrumento de este tipo, al que dio el nombre de "spectraphone". La figura [6.2] muestra un esquema de principio.

Se utilizan frecuencias de modulación que pueden ir desde menos de 1 Hz (con láseres pulsados) hasta algunos KHz, siendo conveniente a veces elegir esta frecuencia coincidente con alguna de las resonancias acústicas de la célula (con muestra). Los micrófonos usados suelen ser comerciales, con respuestas mejores que 1 V/torr de presión. Pao [6.2] y Coufal [6.3] han editado recientemente sendos libros con colecciones de artículos sobre distintos aspectos de esta técnica, experimentales y teóricos.

Entre otras aplicaciones cabe citar las de Kreutzer y colaboradores [6.4], que detectaron en una muestra de aire, a una presión de 500 Torr en la célula, concentraciones de contaminantes de etileno hasta 0,2 ppb, NH_3 hasta 0,4 ppb y NO hasta ppb. Schnell y Fischer demostraron también la conveniencia de aplicación de esta técnica para el control de pequeñas fugas de gases contaminantes o venenosos [6.5]. Patel la utilizó para estudiar el espectro del NO en estados vibracionalmente excitados [6.6], y él mismo, con otros investigadores, utilizando un láser "spin-flipp Raman" a bordo de un glob, pudo medir la concentración de NO hasta una altura de 28 km, en la estratosfera, siguiendo además su variación en función de la iluminación solar. Como es sabido, el NO juega un papel importante en el equilibrio de la concentración de ozono en la alta atmósfera.

Una reciente aplicación indicativa de la gran sensibilidad que se puede lograr con las técnicas de detección fotoacústica es la publi-

cada con el título “Cucarachas y tomates investigados con fotoacústica láser” [6.7] y con más detalles en [6.8]. Se describen en estas publicaciones dos sistemas experimentales para investigaciones fotoacústicas con láseres sintonizables de CO (criogénico) y de CO₂ (de guía de ondas), para estudios de procesos biológicos.

En el primer caso (láser de CO), con un montaje para detección fotoacústica intracavidad, se miden emisiones de metano y de vapor de agua por varios artrópodos (uno a uno, vivos, respirando normalmente en un débil flujo de aire seco), con una resolución temporal de 15 segundos. El metano se emite como producto final de una fermentación intestinal, producida por arqueobacterias anaerobias. En el trabajo se muestra que su desprendimiento tiene lugar sincrónicamente con la emisión respiratoria de CO₂ y H₂O. En una nota final dicen los autores que el ejercicio aparentemente académico que constituye el núcleo del trabajo adquiere una dimensión eminentemente práctica al reconocer que los artrópodos producen aproximadamente el 25 % de la producción mundial de metano. (Otra proporción importante es producido por vacas y otros rumiantes). Como se sabe, el metano es la segunda molécula importante en el “efecto invernadero”.

En el segundo caso, además de la técnica fotoacústica se emplea la técnica de *deflexión fototérmica* para la detección local de la emisión de etileno por tomates rojos intactos. (En general, el etileno actúa como una hormona gaseosa, implicada en procesos como corte de hojas, germinación de semillas, crecimiento y vejez de plantas, efectos de heridas y decaimiento de las flores. Se prueba en este trabajo que la respiración y la producción de etileno son concomitantes durante el maduramiento del tomate). La deflexión fototérmica utiliza el gradiente de índice de refracción causado por el aumento local de temperatura al producirse la absorción de la radiación del láser. Con esta técnica se pueden determinar concentraciones locales de gases traza en el aire libre, sin células, evitando

con ello problemas de absorción en paredes (p.e., el amoniaco) y cambios de concentración de gases reactivos (p.e., el ozono).

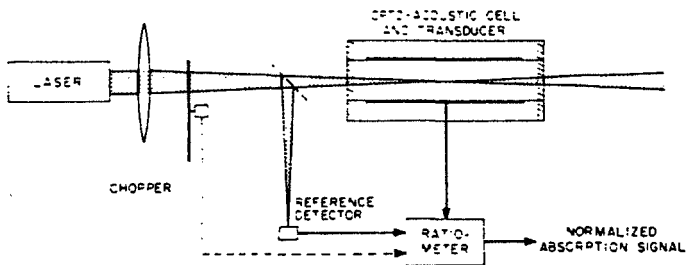


Figura 6.2. Disposición experimental para medidas de absorción oproacústica

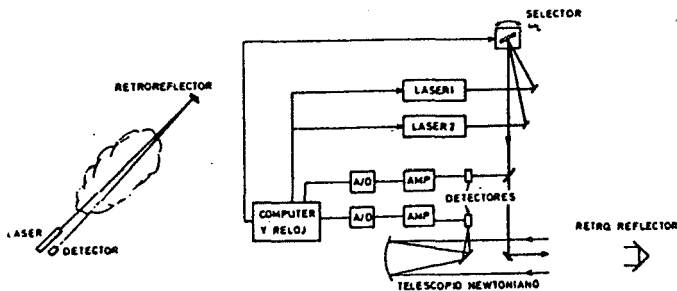


Figura 6.3. Izquierda: esquema ilustrativo del principio de la técnica de medida de absorción en largos recorridos. Derecha: Diagrama de bloques de un sistema controlado por computador, utilizando dos laceres.

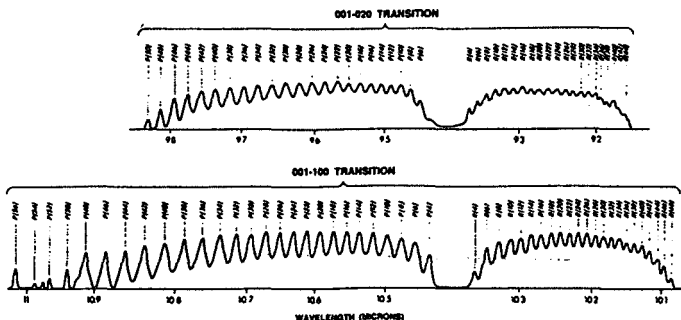


Figura 6.4. Espectro de las transiciones láser disponibles con un láser de CO₂ sintonizable.

Otra técnica de gran sensibilidad para este tipo de aplicaciones es la de la *fluorescencia inducida por láser*. Sin embargo, a la presión atmosférica, la fluorescencia es apagada ('quenched') por las colisiones moleculares que, además, producen un ensanchamiento del espectro. En ocasiones, es posible trabajar en células a presión reducida; así, el NO_2 se puede medir directamente por excitación del láser de Ar^+ a 488 nm o, mejor, mediante un láser de HeCd. Se han hecho también varios intentos para detectar el radical libre OH, a causa de su importancia en la química atmosférica de conversión del CO en CO_2 . Wang y Davis, por ejemplo, han hallado variaciones diurnas en la concentración de OH entre 0 y 5×10^7 moléculas/cm³. Mediante un sistema aerotransportado, Davis ha podido medir concentraciones de OH de orden de 4×10^5 moléculas/cm³, a alturas de 6 km. En el caso de este radical se ha visto que el uso de radiación láser en el ultravioleta podrá dar lugar a su formación, tanto por fotodescomposición del agua como por disociación fotoquímica del ozono.

Se espera la publicación de un número especial del Journal of Geophysical Research en el presente año de 1997 dedicado a la comparación de determinaciones de concentraciones de OH por cuatro diferentes técnicas y varios grupos de investigadores. (Véase a este respecto el número de Physics Today de noviembre de 1996 (pág. 17)].

4) Medidas Directas de Absorción

La pequeña divergencia de los haces luminosos emitidos por diversos tipos de láseres es utilizable para la medida de la absorción atmosférica sobre recorridos de varios kilómetros. El principio del método se ilustra en la figura 6.3; el haz láser, reflejado en un retroreflector, se recibe a través de un telescopio óptico y se detecta, midiéndose así la absorción media, a la frecuencia transmitida a lo largo del recorrido de ida y vuelta. La aplicación de la ley de Lam-

bert-Beer, para un número suficiente de frecuencias, según el número de componentes a detectar y sus posibles interferencias (incluida la atenuación de fondo, producida por el esparcimiento Mie y otros factores), permite la determinación de la concentración global de los componentes estudiados.

Aplicado a un componente dado, este método suele conocerse con el nombre de técnica de la absorción diferencial. Si, en lugar de utilizar un retroreflector, se usa como “espejo difuso” la reflexión distribuida espacialmente a consecuencia del esparcimiento de Mie se tiene la técnica Dial. Como esta variante permite hacer estimaciones de distancia y, con ella, de concentración, la consideraremos más adelante, en relación con los métodos Lidar.

Medidas con Láseres Gaseosos Multilínea

Un láser molecular gaseoso, como el de CO_2 , se puede sintonizar a una única transición de más de 90 transiciones posibles, e ir de una a otra en las dos bandas de emisión a 9,5 y 10,5 μm (véase la figura 6.4), utilizando como elemento de sintonía una red de difracción en montaje de Littrow. La observación de un espectro mediante un láser sintonizado línea a línea equivale a una observación en un gran número de ventanas relativamente estrechas, de unos 5 GHz cada una, con separaciones entre ellas que van de ~ 35 GHz en la banda 9R a ~ 55 GHz en la banda 10P. Cualquier molécula que tenga bandas de absorción en la región de 9-11 μm mostrará absorción más o menos fuerte en algunas de las líneas láser disponibles. Es claro, por otro lado, que si se examina una mezcla de gases la absorción en una línea dada del CO_2 tendrá, en general, contribuciones de varios de los constituyentes.

En la segunda mitad de la década de los años 60, Hanst y Moirreal [6.9] mostraron la posibilidad de detectar concentraciones ambientales de CO , NO , SO_2 y O_3 , del orden de unas pocas partes por millón en un recorrido óptico de 1 km utilizando un láser de CO_2 sintonizado con una red de difracción (y también con uno de

I₂) y un retroreflector, mediante el método de absorción diferencial. Otros ejemplos de sistemas y medidas de este tipo se pueden ver en la referencia [6.10], de la que se adaptó el esquema de la figura 6.3, así como su aplicación para medidas de C₂H₄, C₂H₃Cl, NH₃ y O₃. Una instalación más “sofisticada”, que incluye la utilización de un analizador multicanal óptico (OMA), se puede consultar en la referencia [6.11].

Henningsen y otros [6.12] estuvieron entre los primeros que demostraron la posibilidad de usar medidas de absorción utilizando “reflectores topográficos”. En este caso se medía absorción por CO, en el sobretono a 2,3 μm, detectando reflexión en el follaje (de árboles) a 107 m. Como fuente luminosa coherente se utilizó un OPO, oscilador paramétrico óptico, bombeado por Nd-YAG. Menzies y Shumate midieron concentraciones medias de óxido nítrico, ozono y etileno en recorridos de 0,8 y 3,75 km usando retroreflectores o una superficie sólida como reflector difuso (para producir las señales de retorno) y láseres de CO y CO₂. Referencias de estos trabajos y varios otros ilustrativos de aplicaciones medioambientales de la técnica de absorción resonante con láseres moleculares y también con láseres de colorantes y OPO's se dan en la referencia [6.13].

La adaptación de las líneas del láser gaseoso y las líneas de absorción del contaminante raras veces es la ideal y a veces es tan pobre que la sensibilidad resultante es inadecuada. Con la disponibilidad de láseres infrarrojos sintonizables se hace posible adaptarse perfectamente a las líneas de absorción del contaminante, así como desplazarse después a otra frecuencia próxima, pero fuera del perfil de absorción de la línea. La comparación de ambas señales permite estimar la concentración. Éste es el modo de operación de control directo de la longitud de onda (dentro y fuera, ‘on-off’) en la técnica de absorción diferencial.

Láseres de diodos semiconductores, TDLAS

Otra posibilidad especialmente aplicable con láseres de *diodos semiconductores* es la de *espectroscopia de modulación*.

Los láseres de diodos semiconductores son, teóricamente, los más apropiados para medidas en largos recorridos, puesto que (en principio) es posible hacerlos emitir a cualquier frecuencia conveniente, coincidente con la “huella digital” de la molécula buscada. En la segunda mitad de los años 70 se demostró ya su capacidad para control de CO, NO, C₂H₄ y H₂O en la atmósfera [6.14], primero en recorridos abiertos, y después también para mediciones locales utilizando células de reflexión múltiple (del tipo de las de White o de Herriot; esta última basada en el mismo principio que el resonador láser, es especialmente apropiada para usar con uno o varios haces láser de diodos semiconductores). Tanto como el largo recorrido es importante el uso de técnicas de modulación. Se suele modular la longitud de onda del láser sobre la anchura de la línea de absorción a frecuencias entre 100 Hz y 2 GHz; se pueden medir, entonces, absorciones tan pequeñas como 1 parte en 10⁵.

La combinación de ambas técnicas da para la TDLAS (“Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy”) límites de detección de *c.* 20 pptv para las especies absorbentes más fuertes (como NO₂, HCl, NH₃) y mejor que 1 ppbv para casi todas las especies de interés en la química atmosférica (con tal de que tengan líneas resolvibles).

La TDLAS suele usarse en el modo de muestreo continuo, en el que se hace pasar el aire continuamente a través de la célula multipaso, manteniendo la presión a ~ 30 mbar. La operación a presión reducida estrecha las líneas de absorción, lo que reduce la incidencia de interferencias y reduce también el rango dentro del cual hay que modular el láser, rehuyendo los efectos producidos por el ruido del láser.

A efectos de ilustración, reproducimos en la figura 6.5 el diagrama esquemático del sistema de medida usado en una de las primeras aplicaciones medioambientales [6.15]. El haz de láser de diodo se enfoca en la célula multipaso y a la salida de ésta se enfoca de nuevo sobre el detector infrarrojo de HgCdTe. Se usó un diodo de sal de plomo, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, comercial (Laser Analytics), con x seleccionado para emisión en el rango $1.050-1.150\text{ cm}^{-1}$, que cubre la banda de absorción ν_1 del SO_2 . El diodo está montado en el extremo de una cabeza fría y es enfriado por un refrigerador de He criogénico; la temperatura se puede fijar a cualquier valor en el rango de $10-70\text{ K}$ y controlarla dentro de algunos miligrados. La elección de la temperatura de la cabeza fría sirve para determinar aproximadamente la longitud de onda de emisión del láser. La sintonización fina de esta longitud de onda se obtiene variando la corriente de alimentación del diodo. La potencia de salida del láser es alta, superior a 1 mw , si se opera en multimodo; para asegurarse una operación en modo único se mantiene la corriente de alimentación próxima a la corriente umbral; valores típicos de potencia en condiciones de modo único son $100-200\text{ }\mu\text{W}$. La corriente de alimentación suministrada al diodo puede variarse en rampa (ascendente o descendente) para hacer barridos de longitud de onda y se le puede superponer una pequeña modulación de corriente de alta frecuencia. Esto produce una modulación de alta frecuencia de la longitud de onda del diodo y es a esta posibilidad a la que se debe la muy alta sensibilidad de la técnica.

La primera etapa para la detección del gas “diana”, en este caso SO_2 , es determinar la frecuencia (número de ondas) de las líneas de absorción intensas. La figura 6.6 a) muestra el espectro “teórico” (calculado de parámetros espectroscópicos) y el experimental en la región de emisión del láser obtenido con la técnica de medidas de absorción convencional (con “chopper” a 150 Hz y detección síncrona por el detector de HgCdTe seguido de un amplificador “lock-in”); para el barrido espectral de $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ se usó una combinación

de sintonías por temperatura y por corriente (operando siempre en modo único). La figura 6.6 b) muestra claramente la ventaja principal de la técnica de modulación: una “dramática disminución del nivel de ruido”. Se presentan en ella varios barridos sobre dos líneas de SO_2 en la región de $1.149,1 \text{ cm}^{-1}$, para muy bajas concentraciones de SO_2 en N_2 . Como se ve, para absorciones pequeñas el método de detección directa de la amplitud da una traza muy ruidosa (debido, en este caso, a vibraciones mecánicas que producen desviaciones del haz láser). Este problema y otros que producen inestabilidades en la emisión del láser, se evitan modulando la corriente del diodo a frecuencias de KHz. En la figura 6.6 b) se muestran también, en la parte inferior, las señales detectadas al primero y al segundo armónico de la frecuencia de modulación. Nótese la enorme mejora, en cada caso, de la relación señal /ruido, así como que la “segunda derivada” (como se suele llamar a la traza del segundo armónico) es la que muestra el menor ruido. Una posible limitación del método es la debida a “efectos etalon”, interferencias ópticas entre superficies paralelas que dan espectros “acanalados” que pueden reducir sensiblemente la relación señal/ruido.

No podemos extendernos más aquí sobre este tema. Una buena referencia en nuestro contexto es el artículo de D.J. Brassington sobre Espectroscopía de absorción con láseres de diodos sintonizables para la medida de especies atmosféricas, capítulo 3 de la referencia [1.1]. Otras referencias recientes son: M. Inguscio, “High-Resolution and High-Sensitivity Spectroscopy Using Semiconductor Diode Laser”, en la referencia [1.5], y las referencias [6.16] y [6.17]. Una interesante aplicación para medir NH_3 *in situ* (por ejemplo, en lo alto de una chimenea) con transmisión del haz láser mediante fibra óptica es la de la referencia [6.18].

Se han descrito algunos sistemas para TDLAS utilizando láseres de diodos de InGaAsP, que operan a longitudes de onda menores de $2 \mu\text{m}$ [6.17]. Las bandas de absorción en esta región corresponden normalmente a sobretonos o bandas de combinación bastante

menos intensas que las fundamentales, lo que hace difícil la aplicación de estos láseres para medidas a nivel de trazas.

Existen también inconvenientes que dificultan el uso de la TDLAS: los instrumentos son relativamente complejos y caros y requieren operadores expertos. Los mismos diodos, en el caso de las sales de plomo, pueden ser poco fiables (no responden a las características esperadas) y cada láser es único, obligando a re-caracterizar el instrumento cada vez que se instala un nuevo láser.

Para otros autores, no obstante, “la combinación de sensibilidad, selectividad y rapidez harán de los fotómetros láser (con láseres de diodos semiconductores) una alternativa atractiva a otras técnicas analíticas convencionales y sus precios se harán competitivos con los números crecientes de producción de series” [6.19]. Ver también [6.20].

Un ejemplo interesante de la aplicación de láseres de diodos en medidas estratosféricas de largo recorrido es el del instrumento BLISS (‘Balloon-borne Laser *in Situ* Sensor’), descrito con algún detalle en el capítulo 3 de la referencia [1.3]. Este aparato “prueba” (mide la absorción en) una región de la estratosfera transmitiendo radiación de láseres de diodos sintonizables a un retroreflector que está suspendido a 500 m por debajo de la barquilla del globo. Un servo-sistema que utiliza un haz de HeNe de rastreo y un espejo motorizado mantiene alineado el haz del diodo sobre el retroreflector aunque éste pendulee por debajo del globo. Resulta técnicamente correcto decir que las medidas se hacen *in situ*, ya que la mayor parte de la región que se “prueba” está muy alejada del instrumento y no es perturbada por él. Se emplea la técnica de modulación, con detección del segundo armónico y de la señal total retornada. Este sistema fue usado en muchas ocasiones entre los años 1983 y 1985 para medir, entre otras, las siguientes especies: NO, NO₂, O₃, CH₄, H₂O, CO₂, HCl, HNO₃ y N₂O. Como no depende del sol, las medidas pueden hacerse durante periodos enteros de 24 horas.

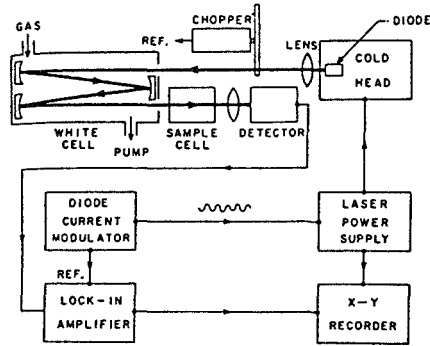


Figura 6.5. Diagrama esquemático de un sistema para espectroscopia de absorción con laceres de diodos sintonizables.

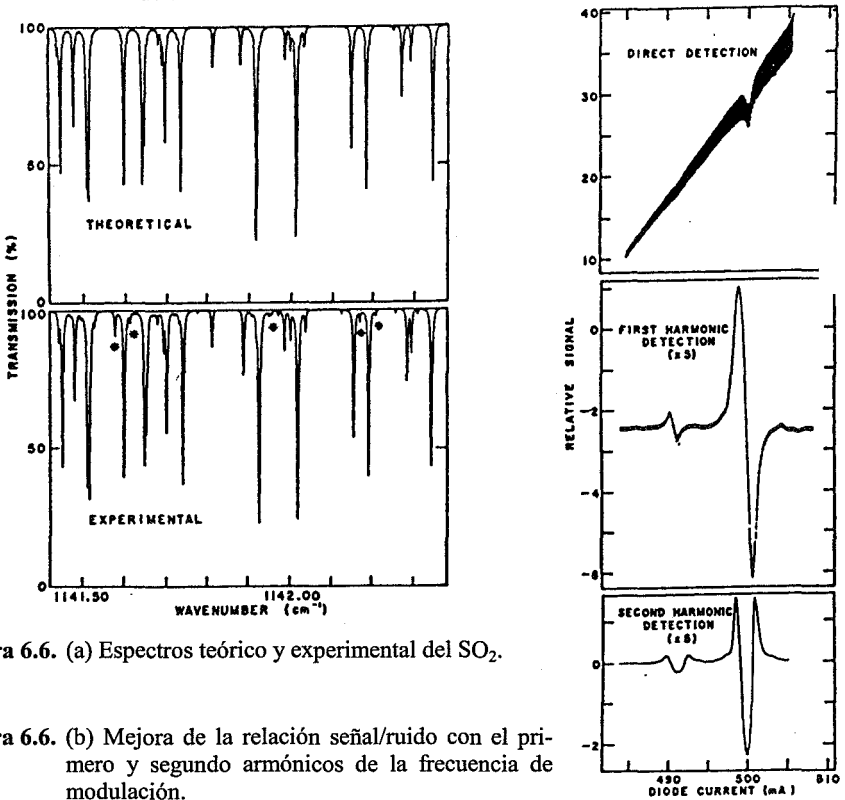


Figura 6.6. (a) Espectros teórico y experimental del SO₂.

Figura 6.6. (b) Mejora de la relación señal/ruido con el primero y segundo armónicos de la frecuencia de modulación.

Un sistema diferente es el ALIAS ('Aircraft (ER-2) Laser Infrared Absorption Spectrometer'), diseñado también para medidas estratosféricas *in situ* de HCl, N₂O, CH₄, NO₂ y HNO₃. Este es un espectrómetro con láseres de diodo (con resolución de 0,0003 cm⁻¹), diseñado, probado y utilizado en vuelo más de 30 veces en la aeronave ER-2 de la NASA en la Expedición Estratosférica Ártica Aerotransportada de 1991-1992. Con cuatro láseres y detectores en un único Dewar de nitrógeno líquido, hacia medidas simultáneas de las cinco especies químicas citadas, con haces láser de 3,4 a 8 μm inyectados en una célula de Herriot de 1 m de longitud base y 80 pasos [6.21].

DetECCIÓN HETERODINA

Un avance importante para aumentar la precisión y la sensibilidad de alguna de las técnicas espectroscópicas utilizadas ha sido la introducción del radiómetro heterodino óptico. En este sistema, la radiación incidente de frecuencia ω_1 , después de interrumpido periódicamente (mediante un "chopper"), se mezcla con la de un láser continuo, que se utiliza como oscilador local, a la frecuencia ω_2 ; ambos haces de radiación se dirigen sobre un detector no lineal (un fotomultiplicador en la región visible o un diodo semiconductor en el infrarrojo). La señal eléctrica de salida del detector no lineal, o mezclador ('mixer'), es proporcional al cuadrado de la suma de las dos amplitudes $(A_1 \cos \omega_1 t \pm A_2 \cos \omega_2 t)^2$, y contiene, por tanto, términos con la frecuencia de diferencia $\omega_1 - \omega_2$, concretamente $A_1 A_2 \cos (\omega_1 - \omega_2)t$. Si se dispone un filtro electrónico a la frecuencia fija $\omega_F = \omega_1 - \omega_2$, cuando varíe ω_2 varía consiguientemente ω_1 , y se puede registrar así su espectro mediante un amplificador "lock-in" referido a la frecuencia de interrupción del "chopper". Obsérvese que la amplitud A_1 (generalmente débil) se registra multiplicada por A_2 (mucho mayor que A_1).

Este método fue utilizado por Menzies y Seals para determinar el contenido en ozono de la atmósfera, frente al sol, utilizando co-

mo oscilador local un láser de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ sintonizable a las líneas P(18) a P(24) en la región de $9,5\ \mu\text{m}$ en la que el O_3 presenta bandas fuertes de absorción en infrarrojo (claramente visible, aunque con muy poca resolución, en el espectro reproducido en la figura 2.3). El radiómetro, situado en el suelo, medía la absorción de la luz solar en torno a las frecuencias de las líneas citadas del láser de CO_2 , con una anchura de banda de $0,02\ \text{cm}^{-1}$, equivalente a la anchura media de una línea de absorción del ozono a una altura a la que la presión atmosférica sea de 10 mb. Las líneas P(18) y P(24) están próximas (dentro de $\pm 0,02\ \text{cm}^{-1}$) a líneas de absorción del ozono, en tanto que las P(20) y P(22) solapan sólo “alas” de las otras líneas. Como la extensión de estas alas depende de la presión y, por tanto, de la altura, es posible realizar una deconvolución del contorno espectral registrado, más o menos ensanchado según que la presión sea mayor o menor, para obtener finalmente un perfil de la variación de la concentración de ozono en función de la altura.

Un experimento semejante, pero con mucha mayor resolución ($0,0013\ \text{cm}^{-1}$) que permite la “extracción” (“retrieval”) del perfil de O_3 atmosférico (y también del N_2O), utilizando como oscilador local un láser de diodo sintonizable ha sido descrito por un grupo japonés [6.22]. En la discusión de este trabajo se citan algunas ventajas de la medida del O_3 con un TDLHS (“Tunable Diode Laser Heterodine Spectrometer”) respecto de otros métodos (Dobson o Lidar): al deducirse (el perfil de la concentración de O_3) de la medida de la forma de la línea de absorción, la relación de mezcla calculada finalmente no se afecta por la presencia de aerosoles que alteran sólo el nivel del continuo. Destacan, asimismo, su pequeño tamaño, poco peso y poco consumo, que hacen al TDLHS muy apropiado para medidas desde aviones, globos y satélites (cuando la tecnología esté totalmente desarrollada).

El método heterodino puede también ser muy útil para detectar la radiación emitida por un contaminante. En este caso sólo funcio-

na si la temperatura del gas que se mide es superior a la temperatura ambiente (el caso de emisiones en chimeneas).

VII. LÁSERES Y SISTEMAS LÁSER EN APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES II. LIDAR Y DIAL

1) Lidar

La palabra “Lidar” (‘Light Detection and Ranging’) designa, como dijimos, el análogo óptico del radar. La figura 7.1 ilustra esquemáticamente esta técnica, en la que se dirige hacia la atmósfera un intenso haz de luz láser y se detecta la luz retroreflejada o retroesparcida por diferentes constituyentes de la atmósfera. Aunque es posible utilizar configuraciones bi-estáticas, en las que el equipo transmisor y el receptor se encuentran espacialmente separados, la más común es la configuración mono-estática, con ambos equipos localizados en un mismo lugar. Esta configuración es también la idónea para sistemas transportables, por automóviles, aviones o satélites.

Existen muchas semejanzas entre las técnicas del radar ordinario y del radar óptico, o Lidar, que son, en cierto modo, complementarias entre sí. Entre las diferencias están, en primer lugar, las que se derivan de las distintas longitudes de onda, que dan lugar a efectos de escala en una cuantía de tres a cuatro órdenes de magnitud. En ambos casos, la señal recibida depende de interacciones entre luz y materia, pero mientras en la región de microondas “materia” significa aviones, accidentes topográficos o nubes, en la región óptica significa frecuentemente aerosoles o moléculas.

Por otra parte, en la región óptica se tiene acceso a una gran variedad de mecanismos de interacción, susceptibles de ser usados para el desarrollo de diversas técnicas Lidar-espectroscópicas basa-

das, por ejemplo, en la absorción o en el esparcimiento de Mie, Rayleigh o Raman.

Como en el radar, se utilizan en lidar láseres pulsados que permiten obtener datos sobre distancias, o alcance, a través del tiempo de demora entre las señales transmitida y recibida. Si la distancia a un punto donde se esparce la luz es R , esta demora es $t = 2R/c$, siendo c la velocidad de la luz, $300 \text{ m}/\mu\text{s}$. Bloqueado el detector de modo que se abra sólo al cabo del tiempo t después de transmitir la señal y durante un pequeño intervalo t se detectará sólo la luz esparcida dentro del intervalo espacial comprendido entre R y $R+c\Delta t$. Evidentemente, la duración del pulso, que deberá ser menor que t , limita la resolución máxima obtenible. Con un láser que emite pulsos de 10 ns y con una anchura de puerta ('gate width') de 20 ns se puede resolver un intervalo espacial $\Delta R = 3 \text{ m}$.

Puesto que en ambos casos se trata de radiación electromagnética, en principio, es aplicable al lidar la misma ecuación que para el radar de microondas:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Potencia} \\ \text{recibida} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Densidad de potencia} \\ \text{a la distancia } R \end{array} \right) \times \left[\begin{array}{c} \text{Sección transversal} \\ \text{de retroesparcimiento} \\ \text{del blanco} \end{array} \right] \times \left(\begin{array}{c} \text{Atención espacial} \\ \text{del haz de retorno} \end{array} \right) \times \left[\begin{array}{c} \text{Área de} \\ \text{la antena} \\ \text{colectora} \end{array} \right]$$

o, con símbolos explícitos,

$$P_{rec} = \frac{P_{tr} G}{4\pi R^2} \sigma \frac{1}{4\pi R^2} A \quad (\text{Radar})$$

en donde P_{tr} es la potencia transmitida y G la ganancia de la antena transmisora; los símbolos restantes quedan definidos por la comparación de las dos expresiones escritas. La longitud de onda, λ , que no aparece explícitamente, se puede introducir a través de la relación entre la ganancia y el área efectiva de una antena, según la cual $G = 4\pi A/\lambda^2$. Un estudio detallado de analogías y diferencias entre

ambos sistemas se puede ver en [xx]. A nuestros efectos, escribiremos la ecuación Lidar para un sistema pulsado en la forma (ref. xx):

$$P_v(R, \Delta R) = CP_r \sigma_v(R) A \frac{\Delta R}{R^2} \exp \left[-2 \int_0^R \alpha_v(r) dr \right] \quad (\text{Lidar})$$

siendo C una constante del sistema (que tiene en cuenta la eficacia de la óptica y del detector); $\sigma(R)$ el coeficiente de retroesparcimiento de volumen de la atmósfera (definido como la fracción de la energía incidente que es esparcida, por estereo-radián, en la dirección inversa a la del haz incidente por unidad de longitud de recorrido atmosférico, con dimensiones de $\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$); A es el área efectiva del receptor, y $\alpha(r)$ el coeficiente de extinción, de volumen, de la atmósfera (definido como la sección transversal de extinción por unidad de volumen, con dimensiones $\text{m}^2/\text{m}^3 = \text{m}^{-1}$, numéricamente igual al coeficiente de extinción lineal estándar).

Como se ve, la magnitud de la señal recibida depende tanto de σ como de α y, en general, la solución de la ecuación Lidar puede resultar muy complicada, dado que ambos parámetros están, a su vez, constituidos por contribuciones de los varios procesos de interacción simultáneamente posibles que, además, muestran dependencias distintas respecto de la longitud de onda y del tamaño de las partículas presentes en la atmósfera. A pesar de todo, es posible disponer el experimento de modo que sólo alguno de estos parámetros sea importante, o bien que se pueda parametrizar el efecto de los otros parámetros y alcanzar conclusiones definidas, como se mostrará mediante varios ejemplos.

2) Ejemplos Específicos

Aerosoles (nubes, humos, partículas); esparcimiento de Mie

La figura 7.2 muestra un ejemplo de aplicación de Lidar para medida de partículas. Se utilizó aquí como transmisor un láser de nitrógeno. El esparcimiento de la atmósfera normal (Rayleigh) da una curva que va bastante aproximadamente como $1/R^2$. Como se ve, las partículas de humo que salen no sólo de la chimenea sino, también, de dos respiraderos en el tejado de la factoría producen "ecos" perfectamente distinguibles. Se observará también, concomitante con el máximo de esparcimiento correspondiente al penacho de humo de la chimenea, una atenuación de la curva $1/R^2$ y un pequeño eco adicional, posterior, debido al tránsito de automóviles en una calle, detrás de la factoría. A partir de la amplitud del eco producido por el penacho de humo, así como de la atenuación, se puede estimar la densidad de partículas.

La técnica es también aplicable para estudiar la dispersión en la atmósfera de humos, nubes y aerosoles, en general. La figura 7.3 ilustra los resultados de medidas de concentración de aerosoles en un plano vertical y la 7.3 b) muestra la evolución temporal de una capa de inversión durante un periodo de cuatro horas.

Si el haz transmitido es linealmente polarizado, el análisis de la polarización del haz retroesparcido permite alcanzar conclusiones sobre la naturaleza de las partículas presentes. Las partículas esféricas isótropas, gotitas de agua por ejemplo, no cambian el estado de polarización, pero objetos irregulares, como cristales de hielo o partículas de polvo, producen una despolarización apreciable. En el caso de nubes más densas se produce un retroesparcimiento múltiple que contribuye también a la despolarización de la luz retornada.

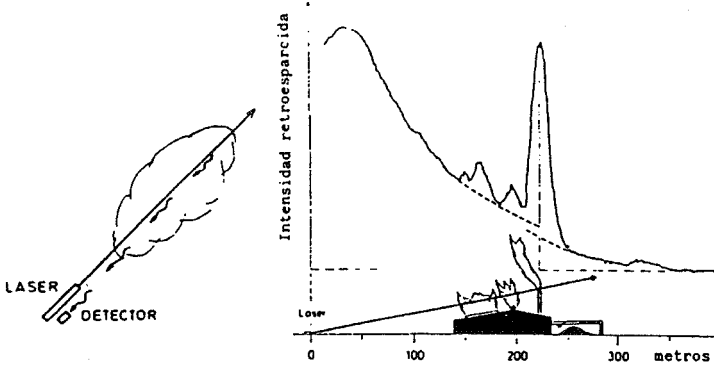


Figura 7.1. Esquema del principio de la técnica Lidar. Figura 7.2. Ejemplo de aplicación para la detección de partículas y aerosoles.

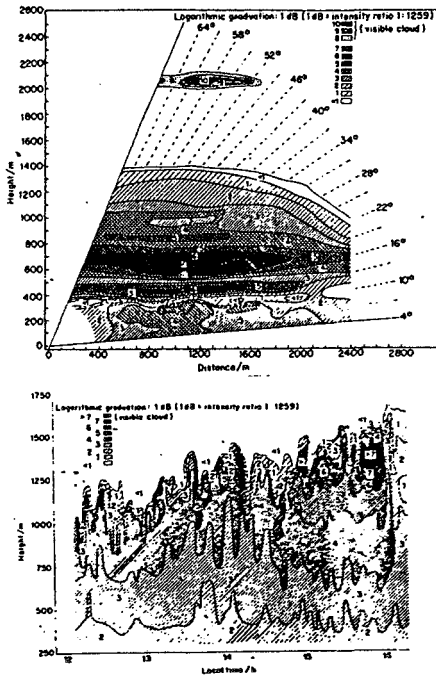


Figura 7.3. (a) Intensidades de retroesparcimiento Lidar en un plano vertical. (b) Aplicación a la observación temporal de una capa de inversión.

Otra aplicación de interés es el estudio de aerosoles en la estratosfera. Ha sido muy estudiada, por ésta y otras técnicas, una capa de mayor concentración de polvo, de varios kilómetros de espesor, centrada hacia unos 20 km de altura. En 1974, coincidiendo con un periodo de gran actividad del volcán "El Fuego", en Guatemala, se observó, desde Virginia, un aumento hasta cuatro veces de la relación de esparcimiento en esta capa, que tardó unos dos años en decaer a valores anteriores a la erupción. A partir del estudio de su evolución se ha obtenido también datos valiosos sobre circulación y difusión en la estratosfera.

Átomos alcalinos; fluorescencia resonante

La utilización de un láser sintonizable, por ejemplo de colorante, que permita ajustar la frecuencia del haz transmitido a la de una línea de absorción resonante de un átomo o molécula puede dar lugar a valores muy altos para la sección transversal de esparcimiento, o de absorción. La radiación de resonancia es absorbida y reemitida muy rápidamente, de modo que el proceso equivale a uno de esparcimiento con una pequeña demora ($\sim 10^{-8}$ segundos para las líneas D del sodio) que no afecta, prácticamente, a la estimación de la distancia.

Para la línea D_1 del sodio (a 589 nm), Bowman y otros calcularon que la sección transversal efectiva de esparcimiento es del orden de $1 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ por átomos de sodio, frente a $3 \times 10^{-31} \text{ m}^2$ para la sección transversal Rayleigh de "una molécula de aire", por lo que debería ser posible la detección del Na estratosférico usando un sistema Lidar-fluorescencia, con láseres de colorante, desde la tierra. Los experimentos realizados por ellos indicaron la presencia de dos capas con mayores contenidos de átomos de sodio a unos 90 y 100 km de altura. Varios estudios posteriores confirmaron este descubrimiento, dando valores para la concentración de sodio del orden de $5 \times 10^9 \text{ átomos/m}^3$. Más recientemente, se han podido incluso realizar mapas espaciales y temporales de los niveles de concen-

tración del sodio estratosférico. Asimismo, se han realizado también medidas análogas para potasio y litio, para los que se hallaron concentraciones del orden de 3×10^8 átomos/m³ y $1,5 \times 10^4$ átomos/m³, respectivamente. Se cree que la capa en cuestión está originada por la “desintegración” de meteoritos para los que la relación Na/K es, en promedio, 10:1. En apoyo de esta interpretación se aduce también el que con ocasión de la lluvia de estrellas del meteorito Geminid (1972) se observó un aumento en la concentración de sodio de hasta cuatro veces.

3) Lidar Raman

La introducción de láseres como fuente de luz ha supuesto un auténtico renacimiento para la espectroscopía Raman que, durante los últimos decenios, ha encontrado nuevas aplicaciones, aparte de la investigación científica tradicional, como, por ejemplo: la mecánica de fluidos, los procesos de combustión y de reacción química, en general, el análisis de gases en tubos de escape y, también, en la meteorología y oceanografía. Entre las características por las que el efecto Raman resulta de interés en áreas tan variadas cabe destacar:

— Especificidad: la luz Raman esparcida contiene frecuencias desplazadas de la frecuencia excitatriz en cantidades que son características de la sustancia estudiada (y de su grado de excitación energética).

— Respuesta bien determinada e independiente: la intensidad de las líneas Raman es directamente proporcional a la densidad en número del correspondiente componente.

— Posibilidad de resolución tridimensional: el fenómeno Raman es prácticamente instantáneo y, por tanto, adecuado para aplicaciones Lidar con resolución espacial.

— Información sobre temperaturas: la dependencia de la temperatura es independiente de la densidad y, en ciertos casos, permite estimar temperaturas en rangos muy amplios.

— Aplicabilidad muy general con multiplicidad de información simultánea: todas las moléculas dan espectros Raman y es posible detectar simultáneamente varios componentes.

— Completa versatilidad en la elección de la fuente láser: es utilizable, en principio, cualquier láser que emita a una frecuencia fija, de modo que la elección particular se puede hacer de acuerdo con otras consideraciones importantes para el sistema en estudio.

Por contra, el efecto Raman es intrínsecamente débil en relación con los otros considerados en este artículo. Los σ (Raman) son unas mil veces menores que los Rayleigh y unas 10^{10} veces menores que las de los procesos de absorción resonante. Ello limite fuertemente su aplicabilidad en nuestro contexto actual, reduciéndola, en la práctica, a medidas de contaminantes a distancias relativamente cortas, o bien a diagnósticos basados en propiedades de los constituyentes atmosféricos de mayor concentración. La debilidad del efecto señala que deberán usarse láseres de alta potencia; los más usados son los de Nd-YAG y rubí, generalmente doblados, así como el de nitrógeno y los láseres de excímeros.

Para aplicar la ecuación Lidar general a este caso es conveniente referir la señal recibida, $P_{\nu_a}(R)$ (a la frecuencia ν_a correspondiente a una línea Raman del compuesto de interés desplazada de la frecuencia del láser en $\nu_0 - \nu_a = \Delta\nu$ (Raman)), a la señal $P_{\nu_{N_2}}(R)$, producida por el nitrógeno atmosférico (cuya concentración se puede tomar como constante, en la atmósfera). Si las condiciones de propagación de la luz esparcida a las frecuencias ν_a y ν_{N_2} son las mismas (lo cual, en general, debe ser cierto, ya que la diferencias de frecuencias es relativamente pequeña) la densidad en número del compuesto estudiado se puede calcular mediante la expresión:

$$N_a(R) = \frac{P_{v_a}(R) \frac{d\sigma_{N_2}}{d\Omega}}{P_{N_2}(R) \frac{d\sigma_a}{d\Omega}} N_{N_2} \varepsilon_{v_a} / \mu_{N_2}$$

en donde ε_{v_a/N_2} es una corrección por la diferente respuesta espectral del sistema detector a las frecuencias v_a y v_{N_2} .

Una compilación de valores de $d\sigma/d\Omega$, relativos al del nitrógeno, para un buen número de las moléculas más comunes, se ha recogido en la referencia [7.1]. Se debe notar que la sección transversal Raman eficaz aumenta en principio con la cuarta potencia de la frecuencia excitatriz.

Entre las aplicaciones que pueden tener mayor importancia (en especial para predicción meteorológica) están las de medidas de concentración de vapor de agua y de temperaturas y densidades atmosféricas. El contenido de la atmósfera en vapor de agua se ha medido con técnicas Lidar-Raman por varios investigadores, hasta alturas del orden de 2 km, encontrándose muy buena concordancia con los valores obtenidos en medidas con globos, por métodos estándar. Una descripción de un sistema particular, utilizado para determinar el perfil vertical del vapor de agua atmosférico en la zona límite entre el mar y la costa se puede ver en la referencia [7.2]. Este sistema, que utilizaba un láser de nitrógeno y un pequeño computador para almacenar las señales debidas a H_2O , N_2 , O_2 y de fondo, fue operado durante tres semanas a bordo de un buque, mostrando la posibilidad real de realizar las medidas proyectadas "en un ambiente operacional marino, típico". El mismo sistema fue también utilizado posteriormente para la detección de metano en escapes de gas natural licuado (para tratar de definir la extensión espacial de las concentraciones límite de inflamabilidad, $\sim 5\%$ de CH_4 en el aire) y también para la medida de perfiles de temperatura en el agua oceánica.

Para la determinación de temperaturas atmosféricas, se hizo uso primeramente de la asimetría (dependiente de la temperatura) de la

“línea” de vibración del N₂. Con posterioridad, se ha comprobado que se puede lograr mejor precisión analizando las intensidades relativas de dos zonas del espectro anti-stokes de rotación del aire; Gill y colaboradores [7.3] mostraron que se puede conseguir así una precisión mejor que 1 K hasta alturas del orden de 2,5 km.

4) Absorción Diferencial: Dial

Como hemos señalado previamente, se utilizan en esta técnica dos haces láser, sintonizables uno de ellos a un pico de absorción de la molécula de interés (ν_a) y el otro a una frecuencia próxima (ν_b) de baja absorción, preferentemente, en el ala del pico de absorción. Un receptor de dos canales detecta la señal retroesparcida a las dos frecuencias. La densidad en número $N(R)$, de las moléculas de gas absorbente, se puede obtener a partir del cociente de las dos curvas, $P_{\nu_a}(R)/P_{\nu_b}(R)$, dado que, con buena aproximación,

$$\ln \frac{P_{\nu_a}(R)}{P_{\nu_b}(R)} = -2k \int_0^R N(r) dr$$

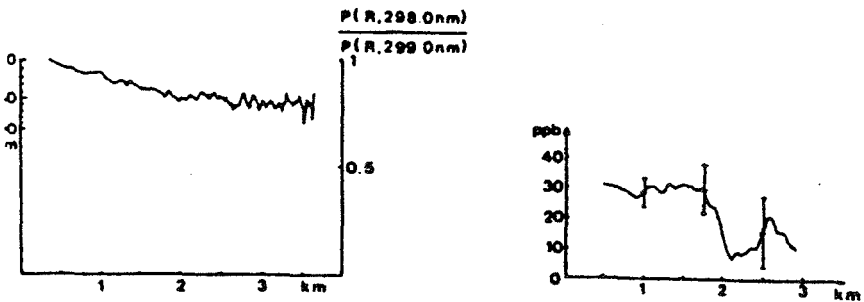


Figura 7.4. Ilustración de la estimación de concentraciones de SO₂ mediante la técnica dial.

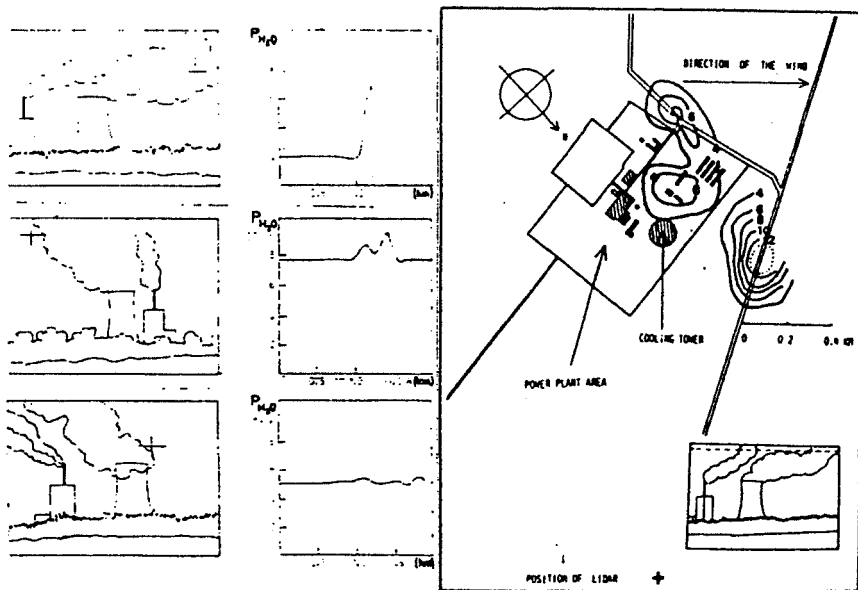


Figura 7.5. (a) Medidas de concentración de vapor de agua con la técnica dial. (b) Líneas de nivel de la concentración de vapor de agua en un plano horizontal a 200 m sobre el suelo.

en donde se ha supuesto que $\int \alpha(r) dr = \int k_v N(r) dr = k_v \int N(r) dr$ y $k = k(v_a) - k(v_b)$. Para dos distancias próximas, R y $R + \Delta R$, se puede sustituir la integral entre R y $R + \Delta R$, que aparece entre las correspondientes expresiones, por un valor medio $N(R)$.

Esta técnica puede ser muy sensible, dados los altos valores que puede tener la sección transversal de absorción de muchas moléculas. Las únicas limitaciones en la práctica son las debidas a la dificultad de disponer de láseres de frecuencia variable, o múltiple, con la adecuada combinación de potencia, sintonizabilidad y estabilidad.

Entre las moléculas que se pueden estudiar por métodos Dial en el visible y en el ultravioleta próximo, destacan O_2 , NO_2 , ozono y

vapor de agua. Estas mismas, y muchas otras, son accesibles también fácilmente en la región infrarroja. Se debe tener en cuenta, no obstante, que al aumentar la longitud de onda decrece el retroesparcimiento atmosférico, con la correspondiente reducción en el nivel de la señal detectada.

En la figura 7.4 se ilustra un ejemplo de aplicación para la medida de SO_2 en la región ultravioleta [7.4]. Se utilizó en este trabajo un láser de colorante bombeado por una lámpara de "flash" y doblado en frecuencia a las longitudes de onda ultravioleta indicadas en la figura.

En la región infrarroja la inmensa mayoría de los sistemas de interés práctico están basados en la utilización de láseres de CO_2 , utilizándose, también, en menor escala, los de CO, HF y DF. Como hemos comentado anteriormente, se depende para su aplicación de la existencia de coincidencias entre las líneas de emisión del láser y las de absorción de los contaminantes que se desea estudiar. Como la coincidencia nunca es perfecta, se requieren calibrados cuidadosos que tengan en cuenta, además, los efectos de ensanchamiento por colisión en función de la presión parcial de los varios gases eventualmente presentes. Tales calibrados han sido realizados por varios grupos durante los últimos años y se dispone de tablas extensivas al respecto. Una compilación de datos y de referencias en este sentido se puede consultar en [7.5].

Algunos ejemplos de aplicación, en la región infrarroja, han sido ilustrados por K.W. Rothe en un número especial de la revista *European Spectroscopy News*, dedicado a divulgar la aplicación de la espectroscopía a problemas del medio ambiente. La figura 7.5, reproducida de las ilustraciones de este artículo, se refiere a medidas de concentración de vapor de agua en torno a las torres de refrigeración de una planta de potencia; se utilizaron aquí las líneas R(20) y R(18) de un láser de CO_2 , alrededor de $10,3 \mu\text{m}$, con objeto de estudiar la difusión del vapor de agua, por fuera del penacho visi-

ble, en función de la dirección del viento parte izquierda de la figura). Realizando un barrido horizontal, con el haz láser a una altura fija, se pueden trazar líneas de nivel, como se ilustra en la parte derecha de la misma figura. En otro tipo de aplicación, considerado en el mismo artículo, se ilustra la capacidad del sistema para detectar componentes en la atmósfera, al nivel de partes por billón, con el estudio de la distribución de etileno sobre la refinería de Ingolstadt. Se utilizaron para ello las líneas P(14) y P(18) del láser de CO₂, hacia los 10,5 μm, midiéndose concentraciones de etileno que van desde valores de fondo del orden de 10 a 20 ppb hasta valores diez veces mayores a sotavento de las torres de destilación de la refinería. En las conclusiones del citado artículo, afirma Rothe que medidas de este tipo son de utilidad, no sólo para la vigilancia de contaminantes y la identificación de escapes, sino también para realizar estudios de propagación para la predicción de la carga ambiental a mayores distancias.

VIII. REFERENCIAS

- 1.1 Spectroscopy in Environmental Sciences, R. J. H. Clark y R. E. Hester, eds. *Advances in Spectroscopy*, vol. 24., J. Wiley 1995.
- 1.2 Optical and Laser Remote Sensing D. K. Killinger and A. Mooradian, Eds. *Springer Series in Optical Sciences*, vol. 39, 1983.
- 1.3 Laser Remote Chemical Analysis R. M. Measures, Ed., vol. 94 in *Chemical Analysis*, Wiley Interscience 1988.
- 1.4 Laser Monitoring of the Atmosphere E. D. Hinkley, Ed. *Topics in Applied Physics*, vol. 14, Springer.
- 1.5 Frontiers in Laser Spectroscopy, T. W. Hänsch and M. Inguscio, eds. North Holland 1994.

- 1.6 J. T. Houghton, F. W. Taylor & C. D. Rodgers. Remote Sounding of atmospheres, Cambridge Planetary Sciences Series. Cambridge University Press 1984.
- 1.7 E. Schanda Physical Fundamentals of Remote Sensing. Springer Verlag 1986.
- 1.8 Láseres J. M. Orza, editor. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1986.
- 3.1 J. McEntee. "Continuous Data Track Industry's Pollutants", OLE, May, 1995 pp. 33-36.
- 3.2 Ver folletos de sistemas comerciales como URAS, TRINON Analyzer, etc.
- 3.3 T. Dublin und H. J. Thöne, Staub-Reinhaltung der Luft. 51, 257-62 (1991). Ibid, Fresenius Z. Anal. Chem. 335, 279-285 (1993).
- 3.4 K. A. Bunding Lee et al. "Infrared Spectroscopy for Indoor Air Monitoring" Spectroscopy 8(5) 1993 pp. 24-29.
- 3.5 P. L. Hanst, A. S. Lefohn, B. W. Gay "Detection of Atmospheric Pollutants at Parts-per-Billio Levels by Infrared Spectroscopy". Appl. Spectrosc. 27(3) 1973 pp. 188-98. P. L. Hanst, "Polution: Trace Gas Analysis" en J. Ferraro and L. J. Basile, Eds. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, vol. 2, Academic, New York 1979.
- 3.6 a)W. F. Herget, J. D. Brasher. "Remote measurement of gaseous pollutant concentrations using a mobile Fourier transform interferometer system". Appl. Optics 18, pp. 3404-3420 (1979).
- 3.6 b)C. T. Chaffin, T. L. Marshall, W. G. Fateley, R. M. Ham-maker, "Infrared Analysis of Volcanic Plumes" Spectroscopy Europe 7(3) 1995, pp. 18-24.

- 3.7 W. F. Herget, "Remote and Cross-stack Measurement of Stack Gas Concentrations using a Mobile FTIR System", *Appl. Optics* 21, 635-41 (1982).
- 3.8 H. Bittner, M. Erhard, I. Neureither, H. Mosebach, H. Rippel. "The K300 Fourier Transform Spectrometer. Environmental Applications of the Double Pendulum Interferometer". SPIE vol. 1575 (1992) pp. 186-188. Ver también: H. Bittner et al. "Optical Remote Sensing of Aircraft Emissions with the K300". *IEEE Trans. Geosc. Rem. Sensing* 31, 102-105 (1993).
- 3.9 L. S. Rothman, et. al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 48, 469 (1992).
- 3.10 R. T. Krontil, M. Houski, G. W. Small, "Real Time Data Collection Programs for Commercial Pasive FTIR Remote Sensor" *Spectroscopy* 9(2), 1994, pp. 41-47.
- 3.11 M. Hilton, A. H. Lettington, I. M. Mills, "Pasive Remote Detection of Atmospheric Pollutants using FTIR Spectroscopy", presentado en "Optical Sensing for Environmental Monitoring". Atlanta. Georgia. Oct. 1993.
- 3.12 J. Wornhaut, J. A. Conant, W. F. Herget. *Infrared Methods for Gaseous Measurements*, Marcel Dekker, N. Y. 1985.
- 3.13 P. E. Best, P. L. Chien, R. M. Carangelo, P. R. Solomon, P. R. Danchak, I. Ilovici, *Combustion and Flame*, 85, 309-318 (1991).
- 3.15 D. W. T. Griffith, *Apl. Spectrosc.* 50(1), 59-70 (1996).
- 3.16 A. Shlifshtein, F. D. Lang, R. Ayrapietian, *Appl. Optics* 35, 351 (1996).
- 3.17 U. Platt, D. Perner, en la referencia [1.2], pp. 97-106.

- 3.18 J. M. C. Plane, C. F. Nien, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 1867 (1991).
- 3.19 J. M. C. Plane, N. Smith en la referencia [1.1], Cap. 5, (pp. 223-62).
- 4.1 W. B. Grant, Ed. Ozone Measuring Instruments for the Stratosphere. Optical Society of America, Washington D. C., 1989 (438 pp.).
- 4.2 Richard S. Stolarski, "The Antarctic Ozone Hole". *Scientific American*. Enero 1988, pp. 20-26.
- 4.3 O. B. Toon, R. P. Turco "Polar Stratospheric Clouds and Ozone Depletion". *Scientific American*, Junio 1991, pp. 40-47.
- 5.1 R. W. Astheimer, R. de Waard, E. A. Jackson "Infrared Radiometric Instruments on TIROS II". *J. Opt. Soc. Amer.* 51, 1386-1396 (1961).
- 5.2 P. D. Curtis et al. "A Pressure Modulator Radiometer for high Altitude Temperature Sounding". *Proc. Roy. Soc. Lond.* A336, 1 (1973).
- 5.3 P. D. Curtis, J. T. Houghton, G. D. Peskett, C. D. Rodgers. "Remote Sounding of Atmospheric Temperature from Satellites V. The Pressure Modulated Radiometer for Nimbus F" *Proc. Roy. Soc. Lond.* A337 135-150 (1974).
- 5.4 F. W. Taylor. "The Pressure Modulator Radiometer", en Spectrometer Techniques vol. 4, G. Vanasse ed. Academic Press, NY, 1983.
- 5.5 J. G. Gille, P. L. Bailey, J. M. Russell. "Temperature and Composition Measurements from the LRIR and LIMS experiments on Nimbus 6 and 7". *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* A296, 205-218 (1980).

- 5.6 J. W. Waters et al. *Nature* 362, 597-602 (1993).
- 5.7 F. W. Taylor et al. *J. Geophys. Res.*, 98, 1079 (1993).
- 5.8 D. G. Murcray, T. G. Kyle, F. H. Murcray, W. J. Williams, "Nitric Acid and Nitric Oxide in the Lower Stratosphere", *Nature* 218, 78 (1968).
- 5.9 M. T. Coffey, W. G. Mankin, A. Goldman. "Simultaneous Spectroscopic Determination of the latitudinal, Seasonal and Diurnal Variability of Stratospheric N₂O, NO, NO₂ and HNO₃". *J. Geophys. Res.* 86, 7331 (1981).
- 5.10 A. Goldman, F. G. Fernald, F. J. Murcray, F. H. Murcray, D. G. Murcray. "Spectral Least Squares Quantification of Several Atmospheric Gases from High Resolution Infrared Solar Spectra Obtained at the South Pole". *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 29, 189 (1983).
- 5.11 C. B. Farmer, G. C. Toon, P. W. Schaper, J.-F. Blarier, L. L. Lower "Stratospheric Trace Gases in the Spring 1986 Antarctic Atmosphere", *Nature* 329, 126 (1987).
- 5.12 F. J. Murcray et al. "High Resolution Solar Spectrometer System for Measuring Atmospheric Constituents". *Appl. Opt.* 29, 1520 (1990).
- 5.13 A. Girard et al. "Global Results of Grille Spectrometer Experiment on Board Spacelab 1", *Planet. Space. Sci.* 36, 291 (1988).
- 5.14 C. B. Farmer. "High Resolution Infrared Spectroscopy of the Sun and the Earth's Atmosphere from Space". *Mikrochim. Acta [Viena]* 111, 189-214 (1987).
- 5.15 M. Gunson et al. "Measurements of CH₄, N₂O, CO, H₂O, O₃ in the Middle Atmosphere by the ATMOS Experiment on Spacelab 3", *J. Geophys. Res.* 95, 13, 867 (1990).

- 5.16 R. Zander et al. "Infrared Spectroscopic Measurements of Halogenated Source Gases in the Stratosphere with the ATMOS Instrument". *J. Geophys. Res.* 92, 9836 (1987).
- 5.17 M. C. Abrams, A. Goldman, M. R. Gunson, C. P. Rinsland, R. Zander "Observations of the Infrared Solar Spectrum from Space by the ATMOS Experiment". *Appl. Opt.* 35, 2747 (1996).
- 5.18 Ibid. "Remote Sensing of the Earth's Atmosphere from Space with High-resolution Fourier-transform Spectroscopy: development and methodology of data processing for the ATMOS experiment" *Appl. Opt.* 35, 2774 (1996).
- 6.1 G. Fiocco, L. D. Smullin "Detection of Scattering Layers in the Upper Atmosphere (60-140 km) by Optical Radar" *Nature* 199, 1275-1276 (1963).
- 6.2 Yoh-Han Pao, Ed. Optoacoustic Spectroscopy and Detection. Academic Press, N.Y. 1977.
- 6.3 H. Coufal, Ed. Photoacoustics. Principles and Applications. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1982.
- 6.4 L. B. Kreuzer "Laser Optoacoustic Spectroscopy. New Technique of Gas Analysis". *Anal. Chem.* 46 235A (1974).
- 6.5 W. Schnell, G. Fischer, *Opt. Lett.* 2, 67 (1978).
- 6.6 C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.* 40, 535 (1978).
- 6.7 F. G. C. Bijne et al. *J. de Physique IV*, Coll. C7, 4, 435-443 (1994).
- 6.8 F. G. C. Bijne et al. *Laser und Optoelektronik* 27, 64-67 y 68-72 (1995). Ibid, "Intracavity CO Laser Photoacoustic Trace Gas Detection; Cyclic CH₄, H₂O and CO₂ Emission by Cockroaches and Scarab Beetles" *Appl. Opt.* 35, 5357-5368 (1996).

- 6.9 P. L. Hanst, J. A. Morreal, J. Air Poll. Control Assoc. 18, 754-759 (1968).
- 6.10 S. Svanberg. "Lasers as Probes for Air and Sea". Contemp. Phys. 21(6) 541-576 (1980).
- 6.11 A. Tonnissen, J. Wanner, K. W. Rothe, H. Walther, Appl. Phys. 18, 297 (1979).
- 6.12 T. Hennigsen, M. Garbuny and R. L. Byer, Appl. Phys. Lett. 24, 242-244 (1974).
- 6.13 R. M. Measures. "Remote sensing with lasers", Cap. 11 de Analytical Applications of Lasers, edited by E. M. Piepmeier, (vol. 87 in Chemical Analysis Series) Wiley Interscience, 1986.
- 6.14 R. T. Ku, E. D. Hinkley, J. O. Sample. "Long Path Monitoring of Atmospheric Carbon Monoxide with a Tunable Diode Laser System", Appl. Opt. 14, 854 (1975).
- 6.15 J. Reid et al. "High Sensitivity Pollution Detection Employing Tunable Diode Lasers". Appl. Opt. 17, 300-307 (1978).
- 6.16 A. W. Mantz. "A Review of Spectroscopic Applications of Tunable Semiconductor Lasers". Spectrochim. Acta A51, 2211-2236 (1995).
- 6.17 P. Cancio, F. S. Pavone. "High Sensitivity Detection of Molecular absorptions by Semiconductor Diode Lasers at Wavelength Lower than 2 μ m" Physica Scripta, vol T58, 86-93 (1995).
- 6.18 H. Alberg et al. "Laser Spectroscopy for In Situ Ammonia Monitoring". Spectroscopy Europe 6(2), 22-26 (1994).
- 6.19 R. Grisar, H. Böttner, M. Tacke and G. Restelli, eds., Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht, 1992).

- M. Tacke, R. Grinar, "Laserphotometer für die Gasanalyse: Absehbare Eigenschaften und Entwicklungsaussichten" *Laser und Optoelektronik* 27(4) (1995) pp. 51-56. Ver también: M. Tacke, J. F. Kastner. "Pulsmodulation-ein neues Verfahren für die Analytik mit Dioden Laser im Mittleren Infrarot". *Laser und Optoelektronik* 28(6) 1996, pp. 68-73.
- 6.20 D. Mehuys and D. Evans. "High Power Diode Lasers Tune into Diverse Applications". *Laser Focus World*. May 1995. pp. 117-121.
- 6.21 C. R. Weboter et al. "Aircraft (ER-2) Laser Infrared Absorption Spectrometer (ALIAS) for In Situ Stratospheric Measurements of HCl, N₂O, CH₄, NO₂ and HNO₃". *Appl. Opt.* 33, 454-472 (1994).
- 6.22 H. Fukunishi, S. Olano, M. Taguchi, T. Ohnuma. "Laser Heterodyne Spectrometer using a Liquid Nitrogen Tunable Diode Laser for Remote Measurements of Atmospheric O₃ and N₂O". *Appl. Opt.* 29, 2722-2728 (1990).
- 7.1 A. Weber, ed. Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Springer, Berlin, 1979.
- 7.2 D. A. Leonard, *Opt. Engng.* 20, 91 (1981).
- 7.3 R. K. Gill et al. *J. Appl. Meteorol.* 18, 225 (1979).
- 7.4 K. Fredrikson, B. Galle, K. Nyström, S. Svanberg, *Appl. Opt.* 18, 2998 (1979).
- 7.5 L. R. Brown et al. "1995 Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) Linelist". *Appl. Opt.* 35, 2828 (1996).