

**ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS CON UN SISTEMA PORTABLE DE ESPECTROSCOPIA
DE ABSORCIÓN DIFERENCIAL PARA LA DETECCIÓN DE TRAZAS DE NO_2 , O_3 Y VAPOR DE AGUA EN
LA TROPÓSFERA EN LA CIUDAD DE CALI.**

FRANCIA ELENA NARANJO GÓMEZ.

Trabajo de grado presentado al Departamento de Física para optar al título de Maestría en
Ciencias Físicas.

Director:

Efrain Solarte Rodriguez, Dr. rer. nat.

Codirector:

Dr. Carlos Galindez, Dr. Sci.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
22 de octubre de 2018.

RESUMEN.

Medidas de las densidades de columna de gases traza de NO_2 , O_3 , vapor de agua y O_4 en la tropósfera de la ciudad de Cali fueron realizadas usando un sistema de espectroscopia óptica diferencial multiaxial. Se empleó la huella espectral de estos elementos en el rango visible de la luz, estos gases traza son importantes indicadores de contaminación local debida a procesos de combustión interna. Se llevó a cabo durante los meses de marzo, abril y mayo de 2016, en el horario de 9:00 a.m a 11:00 a.m, en el punto GPS latitud: 3.374577, longitud: -76.532796 en dirección noroeste. Para obtener la información se utilizó la técnica multi-axial MAX-DOAS, que se basa en los principios clásicos de espectroscopia de absorción diferencial, a través de un análisis de la ley de Lambert-Beer, para detectar variaciones de intensidad muy pequeñas en los espectros de absorción de la luz solar que atraviesa la atmósfera. Para realizar las mediciones se diseñó y se ensambló un sistema que básicamente consta de un telescopio, un computador y un espectrómetro óptico. Las mediciones se realizaron dirigiendo el telescopio primero en dirección nor-oeste de la ciudad de Cali hacia el horizonte (0°), y posteriormente el telescopio se mueve ascendiendo hacia la vertical (Cenit: 90°); se tomaron 35 espectros en cada barrido horizonte-cenit. Para garantizar la repetitividad y precisión del barrido vertical se empleó un sistema electro-mecánico controlado por computador. El montaje experimental, la calibración del sistema, el procedimiento de medición y el manejo del software para obtener los resultados, se describen en este trabajo. El presente documento puede ser empleado por futuros operarios y desarrolladores del sistema.

ÍNDICE DE CONTENIDO.

1. INTRODUCCIÓN.	10
2. ANTECEDENTES.	11
3. MARCO TEÓRICO.	13
3.1. <i>ESPECTROELECTROMAGNÉTICO E INTERACCIÓN DE LAS MOLÉCULAS Y LA RADIACIÓN.</i>	14
3.1.1. Estados de Energía Molecular.	15
3.1.2. Esparcimiento y Absorción de la Radiación.	17
3.1.3. Emisión espontánea, Absorción y Emisión Estimulada.	18
3.1.3.1. Efecto Raman.	19
3.2. <i>ESPECTRÓSCOPIA DE ABSORCIÓN COMO TÉCNICA DE ESPECTROSCOPICA DE ANÁLISIS QUÍMICO.</i>	20
3.3. <i>ESTRUCTURA DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.</i>	21
3.3.1. El Dióxido de Nitrógeno (NO ₂).	23
3.3.2. Ozono Troposférico (O ₃).	24
3.3.3. Vapor de Agua.	26
3.4. <i>CUANTIFICACIÓN DE LOS GASES EN LA TÉCNICA MAX-DOAS.</i>	27
3.5. <i>MODELO RADIATIVO DE TRANSPORTE DE LA LUZ.</i>	27
4. CONCEPTO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DIFERENCIAL.	29
4.1. <i>PROCESO DE MEDICIÓN DE UNA DENSIDAD DE COLUMNA INCLINADA DE UN GAS CON LA TÉCNICA DOAS.</i>	33
4.2. <i>MÉTODO DOAS: PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS ESPECTRAL.</i>	35
5. RECORRIDO GEOMÉTRICO DE LUZ: CONFIGURACIÓN DOAS MULTIEJES Ó MAX-DOAS.	37
6. TRANSFERENCIA RADIATIVA EN LA ATMÓSFERA.	40
6.1. <i>CONCEPTO DE FACTOR DE MASA DE AIRE.</i>	40
7. MONTAJE EXPERIMENTAL.	43
8. CORRECCIONES SOBRE EL ESPECTRO.	48
8.1. <i>Ruido Electrónico u Offset Electrónico.</i>	48
8.2. <i>Corriente Oscura (Dark Current).</i>	49
8.3. <i>Líneas de Fraunhofer.</i>	50
8.4. <i>Efecto Ring.</i>	51
8.5. <i>Procedimiento de Calibración de la longitud de Onda con el Espectrómetro.</i>	52
9. CONVOLUCIÓN DE LAS SECCIONES EFICACES DE ABSORCIÓN.	59

10. CONSTRUCCIÓN DEL ESCENARIO DE AJUSTE PARA LA RECUPERACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS GASES TRAZA O THE DOAS FIT ESCENARIO.....	62
11. CONSIDERACIONES PARA LA CONTRUCCIÓN DE LOS RANGOS DE LONGITUDES DE ONDA Y CÁLCULO O RECUPERACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES O FIT ESCENARIOS.	69
11.1. SELECCIÓN DEL RANGO DE LONGITUD DE ONDA EN EL QUE RECUPERAN LAS CONCENTRACIONES O Δ SCDS DEL DIOXIDO DE NITROGENO NO ₂ , OZONO O ₃ VAPOR DE AGUA (indicado como H ₂ O) y O ₄	70
11.1.1. Fit escenario para el NO ₂ , cálculo de sus Δ SCD's.	70
11.1.2. Fit escenario para el O ₃ y cálculo de sus Δ SCD.	81
11.1.3. Fit escenario para el vapor de agua y cálculo de sus Δ SCD.	86
11.1.4. Fit escenario para el O ₄ y cálculo de sus Δ SCD.	90
12. ANALISIS DE RESULTADOS.....	97
13. CONCLUSIONES.	115
14. PERSPECTIVAS.....	116
15. BIBLIOGRAFIA.	117

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica 1. Regresión tipo Pseudo Voigt 1.	56
Gráfica 2. Regresión no lineal de 3er orden con los datos de la Tabla 2.	58
Gráfica 3. Calculo de Δ SCD para el NO ₂ para espectros tomados el 3 de mayo de 2016 desde las 8:56 a 11:03 a.m, en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm. (b) 478 a 503 nm. (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.	75
Gráfica 4. Calculo de Δ SCD para el NO ₂ a partir espectros tomados el 4 de mayo de 2016 desde las 8:54 a 11:05 a.m, en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm. (b) 478 a 503 nm. (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.	76
Gráfica 5. Calculo de Δ SCD para el NO ₂ a partir de espectros tomados el 6 de mayo de 2016 desde las 9:06 a 11:01 a.m, en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm, (b) 478 a 503 nm. (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.	77
Gráfica 6. Tomas 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10 y 13 del 3 de mayo de 2016, en las cuales se registran máximos de las SCDs en el ángulo de 5.4°.	78
Gráfica 7. Tomas 6, 9, 11 y 12 del día 3 de mayo de 2016.....	78
Gráfica 8. Tomas 4, 6, 11 y 12 en las cuales se registran máximos de las SCDs en el ángulo de 5.4°.	79
Gráfica 9. Toma 8 cuyo máximo de concentración se encuentra en el ángulo 7.2°	80
Gráfica 10. Las tomas 1, 5 y 10 tienen su máximo de concentración en 9°.	80
Gráfica 11. Las tomas 2, 3, 7 y 10 tienen su máximo de concentración en 10.8°, 16.2°, 23.4° y 14.4° respectivamente.....	81
Gráfica 12. Calculo de Δ SCD para el O ₃ , en el rango de longitud de 603 a 640 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016; desde las 9:06 a 11:01 a.m aproximadamente.....	83
Gráfica 13. Tomas 5, 7, 9, 11 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016 alcanzan su máxima Δ SCD en 5.4°.	84

Gráfica 14. Tomas 3, 10 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016, alcanzan su máxima Δ SCD en 7.2°	84
Gráfica 15. Tomas 1, 2, 4, 6 y 8 grabadas el 3 de mayo de 2016.	85
Gráfica 16. Calculo de Δ SCD para el H ₂ O en el rango de longitud de 608 a 680 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016; desde las 9:06 a 11:01 a.m aproximadamente.....	87
Gráfica 17. Vapor de agua calculado de las tomas 3, 5 y 6 grabadas el 3 de mayo de 2016.	88
Gráfica 18. Vapor de agua calculado de las tomas 1, 4, 7 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016.	88
Gráfica 19. Vapor de agua calculado de las tomas 8, 11 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016.	89
Gráfica 20. Vapor de agua calculado de las tomas 2, 9 y 10 grabadas el 3 de mayo de 2016.	89
Gráfica 21. Calculo de Δ SCD para el O ₄ en el rango de longitud de 608 a 680 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016; desde las 9:06 a 11:01 a.m aproximadamente.....	92
Gráfica 22. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 4, 5, 6, 9 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016.	93
Gráfica 23. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 2, 3 y 11 grabadas el 3 de mayo de 2016.	93
Gráfica 24. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 1, 7, 8, 10 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016.	94
Gráfica 25. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 1, 3, 4, 10 y 12 grabadas el 4 de mayo de 2016.	94
Gráfica 26. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 2, 5, 6, 7, 8, 9 y 11 grabadas el 4 de mayo de 2016.	95
Gráfica 27. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 5, 7, 9 y 12 grabadas el 6 de mayo de 2016.....	95
Gráfica 28. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 1, 2 y 11 grabadas el 6 de mayo de 2016.	96
Gráfica 29. Δ SCDs de O ₄ calculado de las tomas 3, 4, 6, 8 y 10 grabadas el 6 de mayo de 2016.	96
Gráfica 30. Izq En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 6 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 9. Δ SCDs calculadas de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.	103
Gráfica 31. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de NO ₂ calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.	104
Gráfica 32. Izq En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 4 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 10. Δ SCDs calculadas de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.	104
Gráfica 33. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de O ₃ calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.	105
Gráfica 34. Izq. En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 3 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 11. Δ SCDs de H ₂ O calculadas a partir de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.	106
Gráfica 35. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de H ₂ O calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.	107
Gráfica 36. Izq. En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 4 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 9. Δ SCDs de O ₄ calculadas a partir de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.....	107
Gráfica 37. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de O ₄ calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.	108
Gráfica 38. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de mayo de 2016 de (a) Δ SCD NO ₂ (b) Δ SCD O ₃ (c) Δ SCD H ₂ O y (d) Δ SCD O ₄	111
Gráfica 39. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de abril de 2016 de (a) Δ SCD NO ₂ (b) Δ SCD O ₃ (c) Δ SCD H ₂ O y (d) Δ SCD O ₄	112
Gráfica 40. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de marzo de 2016 de (a) Δ SCD NO ₂ (b) Δ SCD O ₃ (c) Δ SCD H ₂ O y (d) Δ SCD O ₄	113

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. El espectro electromagnético, desde frecuencias gamma hasta las de radio. (Let it Grow. Despierta tu cultivo, 2015).	14
Figura 2. Diagrama del espectro electromagnético, en el que se indica los tipos de transiciones espectroscópicas moleculares (electrónica, vibracional y rotacional) inducida por radiación de los respectivos rangos de longitud de onda. Tomado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).	17
Figura 3. Esquema mostrando algunas diferencias entre el esparcimiento Rayleigh y Mie. Modificado de (D.J. Ross, 2012)	18
Figura 4. Interacción de la radiación con la materia: a) emisión espontánea, b) emisión estimulada y c) absorción. (Centro de Laseres Pulsados CLPU, 2013)	19
Figura 5. EL principio básico de detección de gases traza por espectroscopia de absorción: Arriba: arreglo experimental; abajo: la caída de la intensidad de la luz cuando pasa a través del absorbente. Tomado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).	20
Figura 6. Capas de la atmósfera según la altura y su temperatura. Tomado (Prevención y control de contaminación de aire, s.f.).	22
Figura 7. Formación de Ozono en la tropósfera es catalizado por los radicales hidrogeno ($\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{HO}_x$), peróxido y NO_x . Modificado de (U. Platt, 2008).	25
Figura 8. Esquema de la ley de Lamber-Beer. Fuente Propia.	30
Figura 9. Se muestra la sección eficaz de absorción total del Ozono σ del Ozono, de la que es separada la sección eficaz diferencial σ_R , substrayendo de la total a σ_L (en rojo). Modificado de (Filsinger).	31
Figura 10. Arriba: La densidad óptica diferencial D' es calculada a partir de $I'(\lambda)$. Abajo: La densidad óptica diferencial correspondiente a la sección eficaz de absorción σ'_R . Modificado de (Filsinger).	32
Figura 11. Configuración básica de un equipo para medición de gases atmosféricos con la técnica DOAS. Modificado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).	34
Figura 12. Diagrama de flujo cálculo de densidades de columna inclinada.	37
Figura 13. Esquema para configuración MAX-DOAS. Tomado de (Filsinger).	38
Figura 14. Geometría de observación para DOAS desde tierra usando luz dispersada. La luz entra a la atmósfera para un AZS ϑ . Suponiendo una sola dispersión de la luz para una AE α . LA SCD (integral a lo largo de ds) es más grande que la VCD (integral a lo largo de dz), con un AMF que es el factor de conversión entre ambas. La parte A representa la situación para una capa de gas estratosférica, la parte B es la representación para una capa de gas traza en la tropósfera.	41
Figura 15. Esquema de los elementos básicos usados para hacer DOAS Pasivo: Espectrómetro, fibra óptica, y telescopio. Modificado de (Alvarado, 2011).	43
Figura 16. Telescopio Refractor.	44
Figura 17. Principales componentes del espectrómetro USB4000 de la firma Ocean Optics. 1) Conector para la fibra. 2) Apertura de entrada de 25 mm. 3) Filtro Óptico. 4) espejo colimador. 5) Rejilla de difracción. 6) espejo de enfoque. 7) lente cilíndrica. 8) Detector. 9) y 10) Filtros para mejorar el rendimiento del espectrómetro. Tomado de (Ocean Optics, 1989-2017).	45
Figura 18. Respuesta espectral de la CCD lineal Toshiba TCD1304AP. Tomado de (TOSHIBA CORPORATION, 2001)	45
Figura 19. Medidas DOAS a diferente ángulo de elevación. Arreglo experimental DOAS multi-ejes Modificado de (Alvarado, 2011).	46

Figura 20. Montaje electro-mecánico, diseñado para tener control sobre los ángulos de elevación del telescopio.	46
Figura 21. Zona en que se estudiaron las concentraciones de NO ₂ , O ₃ y vapor de agua con DOAS multi-ejes. Tomada de Google Earth.	47
Figura 22. Módulos que componen el MAX-DOAS versión 0.1.	47
Figura 23. Espectro Offset tomado a 10000 scans y 10 μ s.	48
Figura 24. Corriente oscura, tomada a 30 segundos de exposición y 1 scan.	49
Figura 25. Espectro del mercurio sin el ruido.	52
Figura 26. Iniciando asistente de calibración.	53
Figura 27. Primera ventana del asistente de calibración.	53
Figura 28. Picos seleccionados para obtener el polinomio de calibración.	54
Figura 29. Adición de picos seleccionados para obtener el polinomio de calibración.	57
Figura 30. Selección del grado del polinomio.	58
Figura 31. Regresión calibrada (azul) y regresión sin calibrar (rojo).	59
Figura 32. Kernel de convolución seleccionado aproximadamente en la línea de Hg 545.80 nm.	60
Figura 33. Objetivo sobre el cual recibirá la SEA ya convolucionada.	60
Figura 34. SEA sin convolucionar de O ₃ de Burrows (1999) 241 °K en el rango de longitud de onda 230-794 nm.	61
Figura 35. Uso del cuadro convolute parameters.	61
Figura 36. SEA de O ₃ convolucionada con la función H del instrumento.	62
Figura 37. Espectro de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de marzo.	63
Figura 38. Espectro de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de abril.	63
Figura 39. de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de mayo.	64
Figura 40. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de marzo.	64
Figura 41. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de abril.	65
Figura 42. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de mayo.	65
Figura 43. ERF modificado del mes de marzo.	66
Figura 44. ERF modificado del mes de abril.	66
Figura 45. ERF modificado del mes de mayo.	66
Figura 46. Fit escenario construido para el NO ₂	67
Figura 47. Ejemplo Fit Escenario.	68
Figura 48. Esquema de superposición de las SEAs a usar en el fit escenario: En color azul SEA del NO ₂ , en color rojo SEA de O ₃ , en color verde la SEA del O ₄ , en color vino tinto la SEA H ₂ O y el espectro medido cf00000 en color aguamarina.	69
Figura 49. SEA del Ozono graficada 293 °K (azul), 241 °K (roja) y 223 °K (verde).	70
Figura 50. Primer fit escenario para el cálculo del NO ₂ entre 434 a 460 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango 411 a 535 canales del espectrómetro.	71
Figura 51. Segundo fit escenario para el cálculo de NO ₂ entre 478 a 503 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 614 a 738 canales en el espectrómetro.	72
Figura 52. Tercer fit escenario para el cálculo NO ₂ entre 533 a 567 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 844 a 1047 canales en el espectrómetro.	72
Figura 53. Cuarto fit escenario para el cálculo NO ₂ entre 589 a 632 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 1155 a 1367 canales en el espectrómetro.	72
Figura 54. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1155 a 1367 canales.	74

Figura 55. Intervalo de análisis 603 a 640 nm (señalado por la barra vertical en color rosa) seleccionado para el fit escenario con el que se calculó las Δ SCDs de O_3 equivalente al rango de 1223 a 1411 canales en el espectrómetro.....	81
Figura 56. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1223 a 1411 canales.	82
Figura 57. Fit escenario para el cálculo de vapor de agua en el rango espectral 608 a 680 nm (señalado por la columna rosa), se incluye en este fit escenario las SEAs de vapor de agua (indicada como H_2O en color azul), O_3 (rojo) y O_4 (verde), se sobrepone una muestra espectral cf00000.	86
Figura 58. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1250 a 1612 canales.	86
Figura 59. Fit escenario para el cálculo de O_4 rango espectral de 557 a 610 nm, se incluye en este fit escenario las SEAs de O_4 (verde), H_2O (azul), O_3 (rojo) y se sobrepone la muestra espectral cf00000.	91
Figura 60. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 998 a 1263 canales.	91

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Gases que componen la atmósfera Terrestre y su porcentaje. Modificado de (Ulrich Platt J. S., 2008).	22
Tabla 2. Punto medio de cada pico obtenido de la regresión Pseudo Voigt 1.	57
Tabla 3. Secciones Eficaces de Absorción Diferencial (SEAs) utilizadas en fit escenarios construidos.	70
Tabla 4. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 6 y 9 de las Δ SCD del NO_2 calculadas de los datos grabados 3 mayo de 2016.	103
Tabla 5. Valores de las constantes del modelo propuesto para las 13 tomas de Δ SCD del NO_2 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	104
Tabla 6. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 4 del 10 de las Δ SCD del O_3 calculadas de los datos grabados 3 mayo de 2016.	105
Tabla 7. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del O_3 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	106
Tabla 8. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 3 y toma 11 de las Δ SCD del H_2O calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	106
Tabla 9. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del H_2O calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	107
Tabla 10. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 4 y 4 de las Δ SCD del O_4 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	108
Tabla 11. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del O_4 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.	108

ABREVIATURAS.

Abreviatura	Término
S ó SCD	<i>Densidad de columna Inclínada u Oblicua</i>
RTM	<i>Modelo Radiativo de Transferencia de la luz</i>
SEA	<i>Sección Eficaz de Absorción</i>
ERF	<i>Espectro de Referencia de Fraunhofer</i>
ASZ	<i>Angulo Solar Zenital o Zenit</i>
AE	<i>Angulo de Elevación</i>

1. INTRODUCCIÓN.

La introducción en la atmósfera ya sea por vías naturales o como consecuencia de actividades humanas, de sustancias químicas (gases o partículas), material y residuos de origen biológico u otras clases de material particulado, que causa efectos adversos en la salud humana, produciendo malestar, enfermedad o muerte; o cambios en el comportamiento del clima local o global y daños en los cultivos, la flora y la fauna, se denomina polución atmosférica (air pollution) o contaminación del aire. Esta contaminación de origen antropogénico y natural conduce a cambios en la química atmosférica, modifica la distribución de temperaturas en la atmósfera afectando la termodinámica del sistema luz solar, aire, mar y tierra los que produce cambios climáticos (Ulrich Platt J. S., Quantification of Gas Abundances, 2008). Gases como NO_2 , O_3 , SO_2 y vapor de agua, en niveles elevados de concentración en la atmósfera, son tóxicos y causantes de enfermedades respiratorias en los seres humanos. Hechos que comprobaron las afirmación anterior, se dieron por primera vez en algunos días de 1943 en los Ángeles y en 1952 en Berlín, ciudades en donde debido a la acumulación en su atmósfera de óxidos nitrosos y compuestos orgánicos volátiles (estos gases provenientes de la quema de combustibles fósiles en la industria, el transporte y en el hogar) que al reaccionar con la luz solar produjeron smog fotoquímico (que es caracterizado por altas concentraciones de Ozono en la tropósfera), fenómeno que ocasiono gran cantidad personas enfermas y muertas. Además, estas partículas y gases de origen antropogénico pueden ser transportados por el viento a otras zonas contribuyendo de manera importante con la variabilidad climática y en la química de la atmósfera¹. Según el reporte anual de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2014) la polución atmosférica causó 7 millones de muertes prematuras en 2012². Es pues un hecho hoy innegable que los contaminantes atmosféricos pueden dañar la salud humana, la agricultura, la infraestructura y los monumentos urbanos, entre otros³, convirtiéndose en un problema urgente cuyo carácter y alcances trascienden el ámbito local y arrastran implicaciones a escala mundial.

El conocimiento de las propiedades ópticas de absorción y esparcimiento de las moléculas y el desarrollo de métodos y algoritmos de cálculo que permitan utilizar estas propiedades cuánticas de los sistemas moleculares, permiten el diseño de aparatos y sistemas ópticos que utilicen la determinación experimental de los espectros de la luz solar transmitida por la atmósfera, para calcular las concentraciones de determinadas especies moleculares en el aire, seguir su evolución y distribución espacial y producir información útil para predecir su comportamiento. El desarrollo de herramientas como las implementadas en este trabajo, podrían apoyar en cada región el desarrollo de programas de seguimiento de calidad del aire, adquirir datos confiables y hacer análisis que permitan tomar decisiones y construir políticas entorno a la protección de un ambiente sano para los habitantes de un área determinada (Ver: Programa Ozono Argentina: Los 20 años del protocolo de Montreal, historia y trabajos realizados, Secretaría de Ambiente y

¹ http://serc.carleton.edu/eet/aura/case_study.html

² <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>

³ <https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2017/#effects>

Desarrollo Sustentable de la Nación. Gobierno de la República Argentina, 2007⁴, en México la UAEM alberga Estación de Monitoreo de Gases Contaminantes en la Atmósfera⁵).

En esta investigación se diseñó y se construyó el prototipo de un sistema espectrofotométrico, que permite captar y analizar la luz solar que atraviesa la atmósfera y llega al detector en una dirección dada. Este sistema se probó mediante un conjunto de mediciones en las cuales se recopilaron datos espectrales en un punto y dirección fijos dentro de la Universidad del Valle, para determinar concentraciones o densidades locales de columna de NO_2 , O_3 y vapor de agua en la tropósfera de la ciudad de Cali, siendo estos gases indicadores de contaminación por combustión interna en las zonas urbanas.

Las medidas fueron tomadas con un sistema portable opto-electromecánico de espectroscopia diferencial multiaxial MAX-DOAS, diseñado y construido, con los recursos disponibles en los laboratorios de Óptica Cuántica e Instrumentación, y con el apoyo del Taller de Mecánica Fina, del Departamento de Física de la Universidad del Valle. Este equipo es un prototipo portátil, robusto y modular, lo que da libertad para ser mejorado o actualizado, con avances en su diseño, construcción y técnica.

Para la adquisición de los datos se realizó una campaña de medidas, que consiste en establecer un cronograma de días y horarios para crear el archivo histórico que posteriormente fue analizado de manera computacional por medio de DOASIS⁶, el cual es un paquete computacional desarrollado con base en el método de DOAS, (por sus siglas en inglés *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, o espectroscopia de absorción diferencial) el cual se rige por la ley de Lambert-Beer modificada, y que, haciendo uso de las características de absorción de los gases traza en rango UV/VIS, permite cuantificar diferentes gases al mismo tiempo, si sus espectros de absorción se encuentran en la ventana de longitud de onda a estudiar (Beirle S., 2013). Este software es libre y gratuito para fines investigativos.

Así, el presente trabajo es una contribución importante en la consecución de los propósitos científicos, técnicos y políticos enunciados en esta introducción y representa un avance, desde la Universidad del Valle, en el camino de construir un sistema de ciencia, tecnología e innovación que, comprometido con problemas urgentes de la realidad social, proponga caminos de solución.

2. ANTECEDENTES.

El primer espectro de absorción en ser captado, registrado y estudiado fue el del sol por el físico alemán **Joseph von Fraunhofer** en 1814, espectro que es conocido con su nombre, y que se diferencia de un espectro de cuerpo negro por contar con líneas oscuras o de absorción ubicadas

⁴<http://ambiente.gob.ar/>

⁵<http://148.215.1.135/SCU/VerComPub.html?cve=11624>

⁶ <https://doasis.iup.uni-heidelberg.de/bugtracker/projects/doasis/>

en longitudes de onda bien caracterizadas. A mediados del siglo XIX, Gustav Kirchhoff modificó el espectroscopio de Fraunhofer, y con Robert Bunsen diseñaron un método que permite observar el espectro de diversas sustancias. En 1859 Kirchhoff reconoce la diferencia espectral de los elementos químicos y con Bunsen dan origen a los métodos analíticos de la química. En 1861 estudiaron el espectro del sol e identificaron los primeros elementos químicos de la atmósfera solar, trabajo que fue continuado exhaustivamente por Andersson Jonas Ångström.

La construcción del espectrómetro de Dobson en Gran Bretaña 1926 (G.M B. Dobson y D.N Harrison, 1926) para cuantificar el Ozono, que es un gas necesario en la atmósfera para filtrar la radiación ultravioleta, mantener la vida en la superficie de la tierra y para el equilibrio térmico de la misma, marca un hito en la historia pues fue reconocido por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) como el instrumento estándar para la medida de este gas. Su comercialización dio la base para formar una red de estos instrumentos en todo el planeta, así desde 1926 se guardan registros del Ozono de la atmósfera y estas medidas son referencia para otros equipos modernos. Hasta ahora se han identificado más de 200 reacciones para el equilibrio del Ozono en la estratosfera, que juegan un papel importante en la evolución de la capa de Ozono, para seguir la transformación de estas reacciones se necesita medir la concentración de moléculas y radicales libres, tales como los radicales libres de ClO y BrO. Esta necesidad motivó el desarrollo de sensores remotos como espectrómetros e interferómetros en el rango infrarrojo como espectrómetros e interferómetro IR para la determinación por ejemplo de HCL. Esta instrumentación, aunque contribuye al estudio de la atmósfera era costosa, pesada y de uso complejo (M. Gil, 1996).

La espectroscopia óptica de absorción diferencial aparece en 1975 con las primeras mediciones hechas por Noxon en NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*)⁷ (Noxon, 1975) de NO₂ estratosférico; Noxon mide la abundancia de NO₂ en la estratosfera tomando espectros de Sol cerca del horizonte y comparando con el espectro del Sol en el cenit. Sin embargo, es Ulrich Platt (D. Perner, U. Platt, 1979) quien le da el nombre a la técnica y la populariza. Con esta técnica se puede estimar la concentración de gases traza (definidos como los gases que se encuentran en la atmósfera en concentraciones del orden de parte por millón, billón o trillón) en la región UV/VIS siempre y cuando tengan una banda de absorción estrecha y en condiciones de bajo esparcimiento (*scattering*). En 1982 el NIWA (*The National Institute of Water and Atmospheric Research*)⁸ (Johnston., November 1982) de Nueva Zelanda estableció uno de los primeros instrumentos permanentes para monitoreo de gases de efecto invernadero, cuyo funcionamiento se basa en la espectroscopia de absorción diferencial (M. Gil, 1996).

⁷ La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica NOAA, es una agencia científica del Departamento de Comercio de los Estados Unidos cuyas actividades se centran en el monitoreo e investigación de las condiciones de los océanos y la atmósfera.

⁸ El NIWA es un Instituto de Investigación de Nueva Zelanda, fundado en 1992, NIWA realiza investigaciones comerciales y no comerciales en una amplia variedad de disciplinas en ciencias ambientales y también mantiene redes, bases de datos y monitoreo ambiental nacionales e internacionalmente importantes.

Básicamente el monitoreo de especies químicas por espectroscopia de absorción diferencial surge por los avances de la química de la atmósfera, los cuales indicaron que los radicales en concentraciones muy pequeñas (gases traza) desplazan el equilibrio químico de la atmósfera e interfieren en su capacidad para auto regenerarse. Aparece así la necesidad de medir los gases traza atmosféricos para obtener información cualitativa y cuantitativa de los mismos y entender su papel en la química y el equilibrio atmosférico. A finales del siglo XX aparecen en el mercado detectores multiespectrales y espectrofotómetros muy estables que permiten medidas con una buena relación señal-ruido, de bajo costo, fáciles de transportar aliviando problemas de costos y logística (M. Gil, 1996).

En el mundo instituciones reconocidas como el *Royal Belgian Institute for Space Aeronomy* (BIRA-IASB⁹), la universidad de Bremen¹⁰ y de Heidelberg¹¹ tienen centros de investigación consolidados en la investigación de la composición química de la atmósfera por medio de la técnica DOAS.

La ciudad de México D.F es una de las ciudades en Latinoamérica que monitorea la calidad de su atmósfera con la técnica DOAS (J. Arellano, 2016), y sus resultados se utilizan para complementar o comparar medidas satelitales, y tomar decisiones políticas.

En la ciudad de Cali-Colombia, el Sistema de Vigilancia de Calidad de Aire de Santiago de Cali-SVCASC¹² está encargado desde 2010 de monitorear, analizar y reportar permanentemente el comportamiento de contaminantes y meteorología en diferentes puntos de la ciudad de Santiago Cali; este sistema opera bajo la coordinación y administración del Grupo de Calidad del Aire del DAGMA.

En Colombia el grupo FISQUIM perteneciente al Servicio Geológico Colombiano, dirigido por el Mg. Gustavo Garzón valiéndose de la técnica DOAS miden la concentración de dióxido de azufre de procedencia volcánica, para monitoreo de actividad volcánica (Garzón G y colaboradores., 2008), y en los últimos años ha incursionado en la posibilidad de medir otros gases traza con los mismos equipos que utiliza para gases de origen volcánico.

En este trabajo se empleó la técnica DOAS para medir NO_2 , O_3 y vapor de agua troposféricos, avances de este fueron presentados en una ponencia en el V Congreso de Ingeniería Física que llevo a cabo en 2016 del 26 al 30 de octubre en Medellín en la Universidad EAFIT.

3. MARCO TEÓRICO.

La detección remota del estado de la atmósfera de la tierra depende del conocimiento de diversos tipos de interacciones de la radiación electromagnética con la materia, que por lo general son únicas para cada sustancia en la naturaleza permitiendo identificarlas y cuantificarla, por tal razón

⁹ <http://www.aeronomie.be/en/whatisbira-iasb.htm>

¹⁰ <http://www.iup.uni-bremen.de/doas/>

¹¹ http://www.hce.uni-heidelberg.de/analytics_en/lab_doas_pla.html

¹² http://www.cali.gov.co/dagma/publicaciones/38365/sistema_de_vigilancia_de_calidad_del_aire_de_cali_svcac/

a continuación se hace una breve introducción a la clasificación del espectro electromagnético y se describen las interacciones a tener en cuenta en esta investigación.

3.1. ESPECTROELECTROMAGNÉTICO E INTERACCIÓN DE LAS MOLÉCULAS Y LA RADIACIÓN.

La radiación electromagnética de diferentes tipos se clasifica por su longitud de onda o su frecuencia como se muestra en la Figura 1:

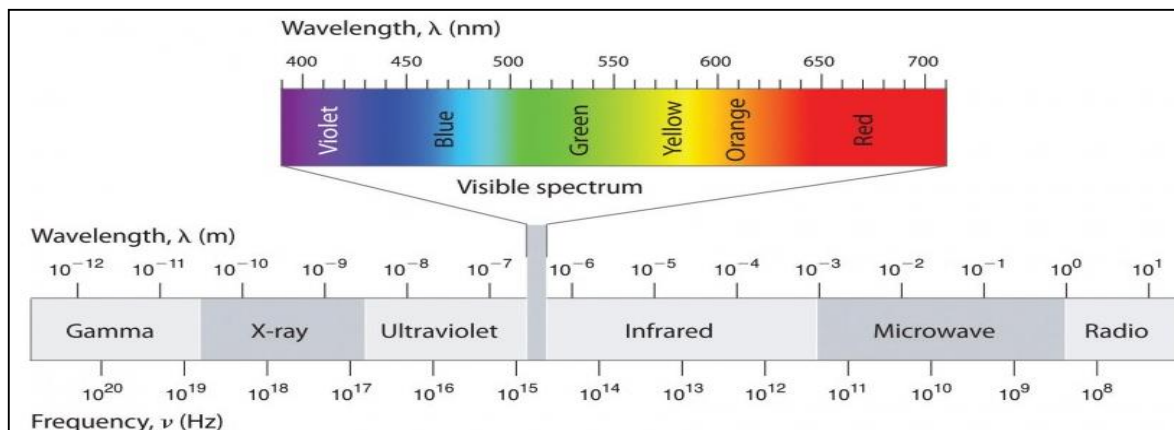


Figura 1. El espectro electromagnético, desde frecuencias gamma hasta las de radio. (Let it Grow. Despierta tu cultivo, 2015).

Los espectros electromagnéticos o la radiación electromagnética vista a través de dispositivos como los espectrómetros permiten hacer medidas de longitud de onda, frecuencia, intensidad de luz y su distribución energética.

La longitud de onda λ está relacionada con la frecuencia ν , por medio de la velocidad de la luz a través del medio en que se propaga, como:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (1)$$

Donde en general c es la velocidad de la luz en el medio y para el caso del vacío se define $c = 2.99792459 \cdot 10^8 \text{ m/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ como la velocidad de la luz en el vacío, que es una constante universal. Como se observa en la Figura 1, de izquierda a derecha la radiación de onda muy corta ($\lambda < 10^{-11} \text{ m}$) es llamada radiación γ , para longitudes de onda algo más grande se tiene los rayos X . A más larga longitudes de onda, se habla de los rangos del ultravioleta, visible e infrarrojo. El rango de luz visible se extiende desde los 400 a 750 nm aproximadamente. El Infrarrojo (IR) cercano e IR de onda corta ($\lambda < 1 \text{ m}\mu$) es seguido el IR medio e IR lejano. Radiación con longitud de onda $\lambda > 1 \text{ mm}$ se conoce como microondas y más allá las ondas de radio.

Normalmente la longitud de onda λ está dada en nm para los rangos UV, Visible e Infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) y su frecuencia está entre los PHz yTHz.

3.1.1. Estados de Energía Molecular.

Las moléculas, son las partículas más pequeñas de un compuesto químico, están formadas de grupos de átomos ligados. Sus estados internos se cuantifican y tienen estados de energía discreta y las transiciones entre estos asocian generalmente con la emisión o la absorción de la radiación electromagnética, cimentando las bases de la interacción luz-materia, con los métodos de la espectroscopia, permite caracterizar las moléculas y cuantificarlas. Hay tres tipos de transiciones energéticas en la molécula que para este caso es relevante conocer (U. Platt, J. Stutz., 2008):

- Transiciones Electrónicas: Es la transición de un electrón entre el estado base y los diferentes niveles de energía electrónica, los cuales corresponde con los orbitales moleculares que se originan a partir de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que forman la molécula.

Estos niveles de energía electrónicos son más espaciados que los niveles rotaciones y vibracionales (de los cuales se hablara en los párrafos siguientes), las energías de transición de estos niveles se encuentran generalmente en los rangos de longitud de onda del ultravioleta y visible, los cuales corresponden a fotones con longitudes de onda de unos cuantos cientos de nanómetros. Las ecuaciones matemáticas que describen ese tipo de niveles energéticos no son muy sencillas (Rousel, 2009) y en el presente trabajo no fueron utilizadas por tal razón solo se hace una descripción cualitativa de los mismos.

Cada configuración electrónica da en principio un estado de energía electrónica, los cuales pueden ser o no estados ligados. Las moléculas sólo son estables en estados ligados (bonding orbital), en los estados no ligados (antibonding orbital) las moléculas se descomponen. La energía de estos estados presenta en general una fuerte dependencia de la distancia interatómica y depende de la forma y la simetría de la molécula, pero en general puede decirse que esta energía está dada por la energía de los electrones de la molécula en cada configuración electrónica. Entre estos estados de energía se destacan el orbital de mayor energía que está ocupado (HOMO) y el estado de energía más bajo que está desocupado (LUMO). Las principales transiciones electrónicas moleculares ocurren entre estos dos orbitales. La energía ΔE necesaria para realizar la transición es del orden de algunos electrón-voltio (1eV por molécula corresponde aproximadamente 96 kJ/mol). Aquí también un cambio en la energía electrónica puede ser acompañado por cambios en la energía rotacional y vibracional, así que pueden tener estructura vibracional y rotacional en la estructura fina observada.

- Transiciones vibracionales: En una muy buena imagen, los enlaces que unen los átomos entre sí se pueden representar por resortes, lo que considera el hecho de la no rigidez de las moléculas. Así, la flexibilidad de estas da como resultado un movimiento vibratorio; tales movimientos, están cuantizados en niveles de energía vibratorios, descritos por el

número cuántico vibracional v y son modelados por osciladores armónicos simple, con una energía asociada:

$$E(v) = hc\tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Donde v toma valores de 0, 1, 2, ...; h , c son las constantes de Plank y la velocidad de la luz respectivamente y $\tilde{\nu}$ es una constante que depende de la rigidez del enlace y de la masa de los dos átomos, los niveles de energía están separados $hc\tilde{\nu}$. Si se quiere observar un espectro de absorción con una molécula diatómica, los fotones a absorber deben tener un múltiplo del cuanto de energía $hc\tilde{\nu}$, lo que representa un cambio en el número cuántico de vibración v de 1, 2, 3 o más unidades (Rousel, 2009).

Sin embargo, los niveles de energías de las moléculas tienen realmente un potencial no armónico, lo cual se tiene en cuenta al reescribir la energía como una expansión serie, con términos de corrección de orden sucesivamente superiores:

$$E(v) = hc\tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\tilde{\nu}x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\tilde{\nu}y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

Los términos $hc\tilde{\nu}x_e, hc\tilde{\nu}y_e, \dots$ son de corrección. El efecto de un potencial no armónico es que los niveles de energía se acercan cada vez más a medida que el número cuántico vibratorio v aumenta, hasta que finalmente no hay diferencia en la energía, entre los estados cuánticos sucesivos y los niveles de energía forman un continuo. La energía típica de transición ΔE es del orden de 10 kJ/mol ó 0.1 eV por molécula, correspondiendo a longitudes de onda en el rango del infrarrojo. El cambio en energía vibracional será acompañado por cambios en la energía rotacional, así estas transiciones pueden tener estructura rotacional fina cuando son observadas.

- Transición por rotación de la molécula entera: La rotación de una molécula como un todo se describe en general como rotación alrededor de un eje que pase por su centro de gravedad, el cambio en el momentum angular de la molécula entera se realiza entre estados cuantizados de energía rotacional. El número cuántico rotacional se denomina con la letra J . Considerando una molécula lineal y rígida, siendo esta una aproximación pues las moléculas también vibran, los niveles rotacionales de energía están dados por:

$$E(J) = BJ(J + 1)$$

Donde J puede tomar valores de 0, 1, 2, ...; B es una constante la cual depende de la distribución de la masa a lo largo del eje de rotación. La rotación es un tipo de momento angular y siempre es asociada con dos números cuánticos, uno para el tamaño del vector momento angular, en este caso es J , y otro para la proyección del vector sobre un eje fijo

en el espacio, que generalmente es el eje z . El segundo número m_j , puede tomar valores entre J y $-J$, este número cuántico m_j no afecta la energía de una molécula en rotación, si bien representa una degeneración en el nivel de energía J . El número de estados diferentes correspondiente al nivel de energía J es $g_L = 2J + 1$. En una emisión o absorción rotacional, únicamente transiciones $\Delta J = \pm 1$ son permitida. En un espectro de tipo rotacional, se obtienen una serie de líneas, cada una correspondiente a un valor inicial diferente de J y se puede usar el espectro para determinar parámetros moleculares (Rousel, 2009).

La transición típica de energía ΔE , entre un estado rotacional excitado y el estado base es del orden de $0.1 - 1 \text{ kJ/mol}$ ó $10^{-3} - 10^{-2} \text{ eV}$, las longitudes de onda correspondientes son las microondas.

En la Figura 2, se muestra de manera gráfica el rango del espectro electromagnético en el que tienen lugar, por lo general, las transiciones anteriormente nombradas:

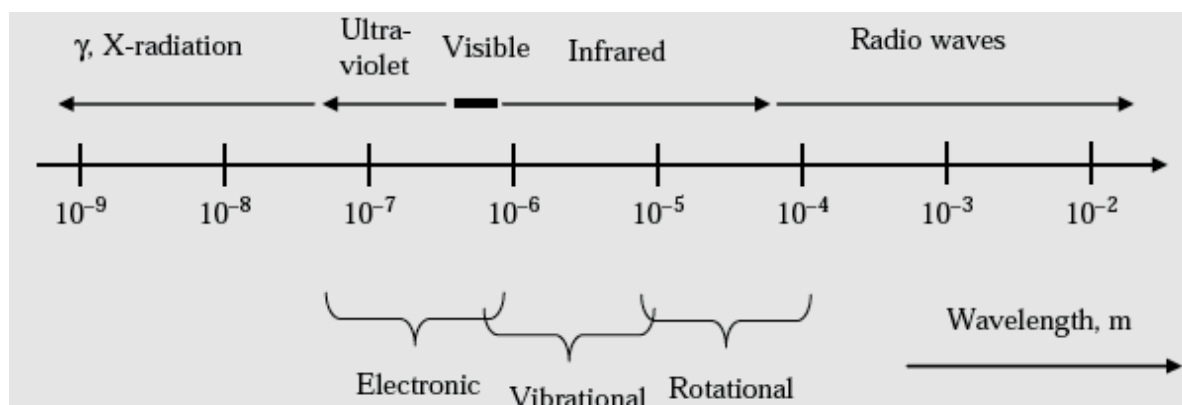


Figura 2. Diagrama del espectro electromagnético, en el que se indica los tipos de transiciones espectroscópicas moleculares (electrónica, vibracional y rotacional) inducida por radiación de los respectivos rangos de longitud de onda. Tomado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).

3.1.2. Esparcimiento y Absorción de la Radiación.

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de un gas puede ser esparcida o absorbida. Si un fotón es esparcido la molécula no es afectada, en general no cambia su estado de energía, pero, el fotón cambia de dirección, y en general también conserva su energía. Existen diferentes tipos de esparcimiento según el tamaño de la partícula o molécula y la longitud de onda de la luz que incida sobre esta, así tenemos:

El esparcimiento de Rayleigh: responsable en buena parte del color azul del cielo y de los atardeceres rojo. Aquí, la probabilidad de esparcimiento depende de la cuarta potencia de la frecuencia de la luz y el fenómeno requiere que el tamaño de la partícula sobre la que incide la luz sea mucho menor que la longitud de onda del fotón incidente, en el esparcimiento de Rayleigh las ondas cortas son esparcidas en mayor proporción que las largas.

El esparcimiento de Mie: el cual ocurre cuando el tamaño de las partículas es comparable a la longitud de onda incidente sobre la misma, como en el caso de los aerosoles, las nubes y diversos materiales particulados liberados a la atmósfera por emisiones naturales o antropogénica, este tipo de esparcimiento puede ser usado para determinar algunas características de los aerosoles atmosféricos.

Si el tamaño de las partículas es mayor que la longitud de onda, la luz no se separa y todas las longitudes de onda no se esparcen, como cuando al atravesar una nube, esta se ve blanca, lo mismo pasa cuando atraviesa los granos de sal y de azúcar. Para que la luz se disperse, el tamaño de las partículas debe ser similar o menor que la longitud de onda. Los esparcimientos de Rayleigh y Mie pueden ser considerados como esparcimiento elástico, puesto que la energía no es transferida entre la partícula y el fotón.

En la Figura 3 se presenta un esquema mostrando diferencias generales entre esparcimiento de Rayleigh y de Mie:

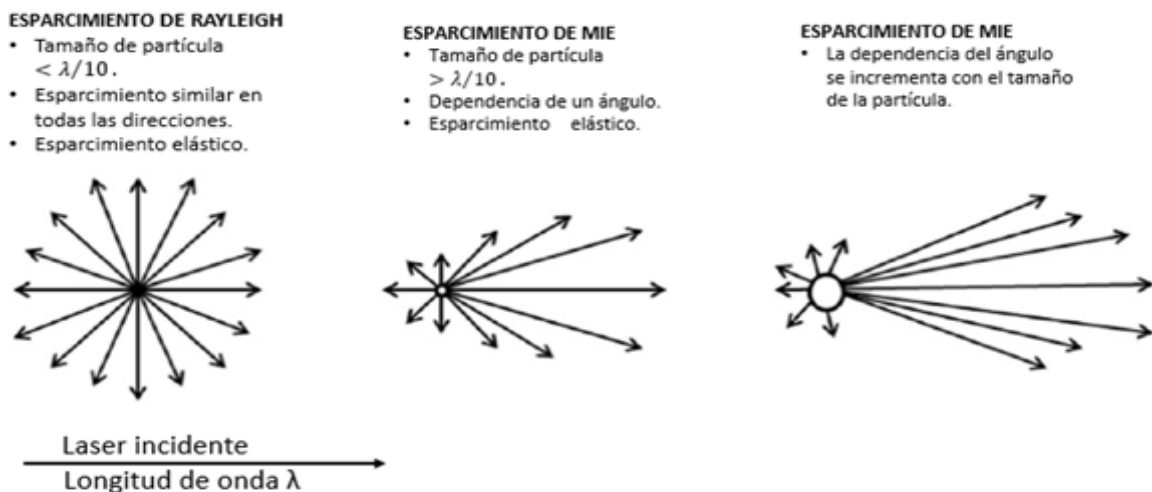


Figura 3. Esquema mostrando algunas diferencias entre el esparcimiento Rayleigh y Mie. Modificado de (D.J. Ross, 2012)

Si en lugar de que el fotón sea esparcido, es absorbido por la molécula, esta sufre un cambio interno y la energía del fotón lleva la molécula aún estado más alto de energía. Analizando las interacciones anteriormente nombradas, la espectroscopia puede dar información de los estados de energía de la molécula, permitiendo que moléculas simples sean fácilmente identificadas y sus concentraciones determinadas.

3.1.3. Emisión espontánea, Absorción y Emisión Estimulada.

La absorción es uno de los tres procesos, por los cuales la molécula puede interactuar con la radiación, sometiéndose a un cambio en su estado energético como se observa en la Figura 4:

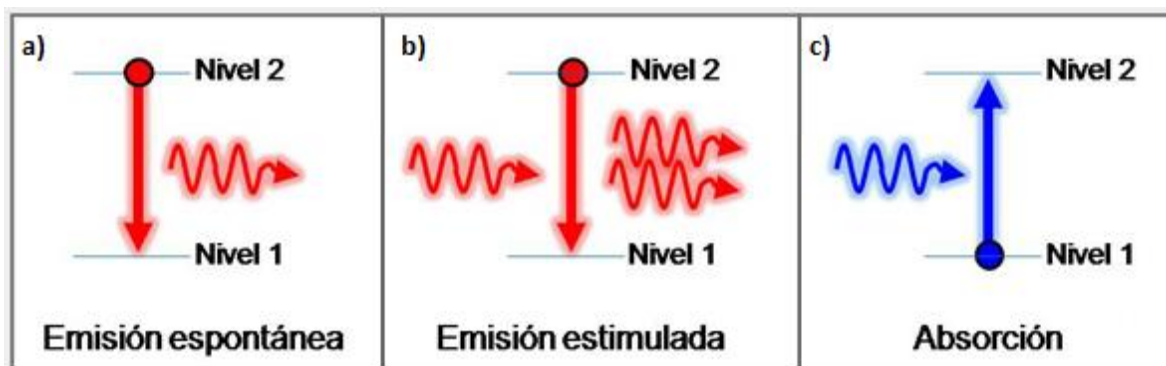


Figura 4. Interacción de la radiación con la materia: a) emisión espontánea, b) emisión estimulada y c) absorción. (Centro de Laseres Pulsados CLPU, 2013)

En la Figura 4 a) en la emisión espontánea, una molécula en un estado excitado superior sufre una transición a un estado más bajo, perdiendo esta energía en forma de un fotón de luz. Este proceso es la base de la fluorescencia y de la mayor parte de las fuentes de luz que vemos.

En la Figura 4 b) la emisión estimulada, una molécula, ya en un estado excitado interactúa con un fotón entrante de longitud de onda correcta (es decir, este fotón debe tener una energía igual a la diferencia entre los dos niveles), el cual la estimula a “caer” a un estado más bajo de energía, emitiendo un segundo fotón idéntico al que ha inducido la transición: el nuevo fotón tiene la misma fase, frecuencia, polarización y dirección que el fotón original, así que la radiación emitida es coherente. Tal sistema puede actuar como un amplificador (por ejemplo, un láser, por sus siglas en inglés, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación).

En la Figura 4 c) en proceso de absorción, un fotón con energía apropiada cambia la molécula de un estado de energía más bajo a un estado excitado de energía superior.

Ambas emisión y absorción pueden ser usadas para identificar y determinar la concentración de los gases trazas por detección remota remoto.

3.1.3.1. Efecto Raman.

Cuando la luz pasa a través del aire, la mayoría de fotones son dispersados elásticamente por esparcimiento de Rayleigh y Mie, donde los fotones dispersados tienen la misma energía y longitud de onda que los fotones incidentes, pero una pequeña fracción de luz es dispersada a frecuencias diferentes, mayormente inferiores, que la frecuencia de los fotones incidentes, entonces una parte de la energía de los fotones es transferida a las moléculas sufriendo transiciones (líneas de Stokes, ramificaciones S), o viceversa (líneas Anti-Stoke, ramificaciones O). El término esparcimiento Rotacional Raman (RRS) es usado si únicamente cuando los estados rotacionales son excitados ($\Delta v = 0$). Si los estados vibracionales también cambian, el término usado es esparcimiento vibro-rotacional (VRS, $\Delta v = \pm 1$). Los fotones dispersados tienen entonces energías diferentes a las del fotón incidente, así que el análisis de esta débil radiación puede ser

usado para identificar moléculas y determinar su concentración. El efecto Raman es un ejemplo de esparcimiento inelástico (U. Platt, J. Stutz., 2008).

3.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN COMO TÉCNICA DE ESPECTROSCOPICA DE ANÁLISIS QUÍMICO.

La interacción de la radiación con la materia provee una herramienta muy útil para ser usada en una amplia variedad de investigaciones acerca de la estructura molecular y el análisis de la composición química de mezclas tan complejas como lo es la atmosfera terrestre.

La técnica de espectroscopia hace uso de la absorción de la radiación electromagnética por la materia, la cual de manera cuantitativa es expresada por la ley de Beer-Lambert o ley de Bouguer-Lambert (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L) \quad (2)$$

Donde $I_0(\lambda)$ representa la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación, $I(\lambda)$ es la intensidad de radiación después de pasar a través del medio de espesor L , la cual es atenuada como se muestra en la Figura 5, de tal manera que $I < I_0$. Las especies medidas están presentes en la concentración c (densidad numérica). La cantidad denominada $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción (SEA) para la longitud de onda λ , indica la probabilidad de que un fotón golpee una determinada área de la molécula de la sustancia que absorbe o absorbedor. El espectro de la SEA está compuesto por picos que representan las bandas vibracionales de la molécula en los cuales se pueden encontrar estructuras rotacionales que consisten en muchas líneas muy finas, que cargan la SEA haciendo que esta luzca aparentemente continua y que, dependiendo de la resolución del tipo de espectrómetro utilizado, puede o no observarse en una medida experimental.

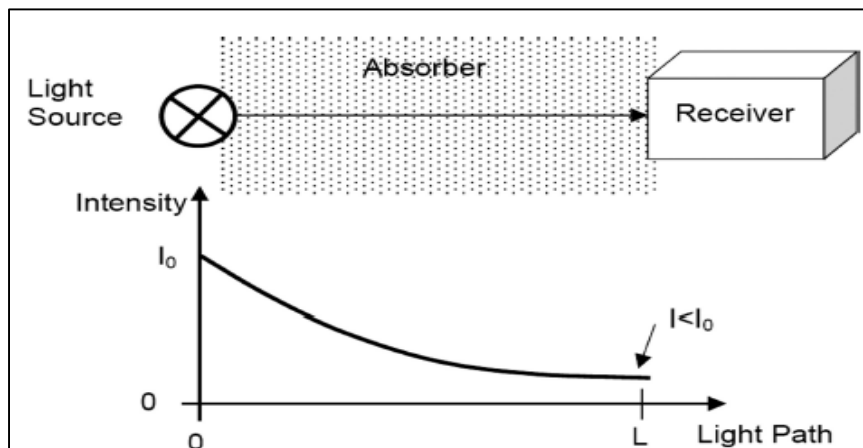


Figura 5. EL principio básico de detección de gases traza por espectroscopia de absorción: Arriba: arreglo experimental; abajo: la caída de la intensidad de la luz cuando pasa a través del absorbente. Tomado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).

La SEA es medida en laboratorio, al igual que el camino recorrido por la luz L a través de la sustancia absorbidora.

Una vez conocidas I , I_0 y $\sigma(\lambda)$, la concentración c del absorbedor puede ser determinada por medio de la relación I_0/I :

$$c = \frac{\ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))}{\sigma(\lambda) \cdot L} = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (3)$$

En caso de que L sea desconocido, una formulación más general de la ley de Lambert-Beer debe ser usada, en este caso:

$$I(\lambda) = I_0 \exp\left(-\sigma(\lambda) \cdot \int c(x) \cdot dx\right) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot S) \quad (4)$$

De donde a partir de una medida experimental puede ser deducida la densidad de columna inclinada S :

$$S = \frac{\ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))}{\sigma(\lambda)} = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (5)$$

Donde la expresión

$$D(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (6)$$

es llamada la densidad óptica de una especie molecular dada.

3.3. ESTRUCTURA DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.

El estudio de la tropósfera y el impacto ambiental de sus cambios, debido principalmente a la actividad antropogénica es de suma importancia en procura de la protección de la atmósfera, capa vital para la existencia de la mayoría de los organismos vivos complejos.

La tropósfera es la primera capa de la atmósfera, la cual está constituida principalmente por los siguientes gases (Ulrich Platt J. S., 2008):

Gas	Formula Química	Porcentaje (%)
Nitrógeno	N_2	78.08
Oxígeno	O_2	20.95
Argón	Ar	0.93
Dióxido de Carbono	CO_2	0.037
Neón	Ne	0.0018

Helio	<i>He</i>	0.00052
Metano	<i>CH₄</i>	0.00017
Kriptón	<i>Kr</i>	0.00011
Xenón	<i>Xe</i>	0.00009
Hidrogeno	<i>H₂</i>	0.00005
Óxido de Di-nitrógeno	<i>N₂O</i>	0.00003

Tabla 1. Gases que componen la atmósfera Terrestre y su porcentaje. Modificado de (Ulrich Platt J. S., 2008).

Como se observa en la Tabla 1 el gas más abundante es el Nitrógeno seguido del Oxígeno, de ahí en adelante encontramos que los demás gases se dan en porcentajes muy pequeños, que se traducen en concentraciones de parte por millón, billón o trillón, a estos gases que se presentan en la atmósfera en tan pequeñas concentraciones se los denomina **gases trazas** y a pesar de su concentración causan cambios significativos en la atmósfera por lo cual deben ser monitoreados. La Tabla 1 no contempla el porcentaje de vapor de agua y gases antropogénico.

Para propósitos prácticos la atmósfera es tratada como un gas ideal, la cual a diferentes alturas va cambiando su temperatura y tipos de procesos químicos lo que conduce a que la atmósfera sea dividida en diferentes capas, la división más común se muestra en la Figura 6:

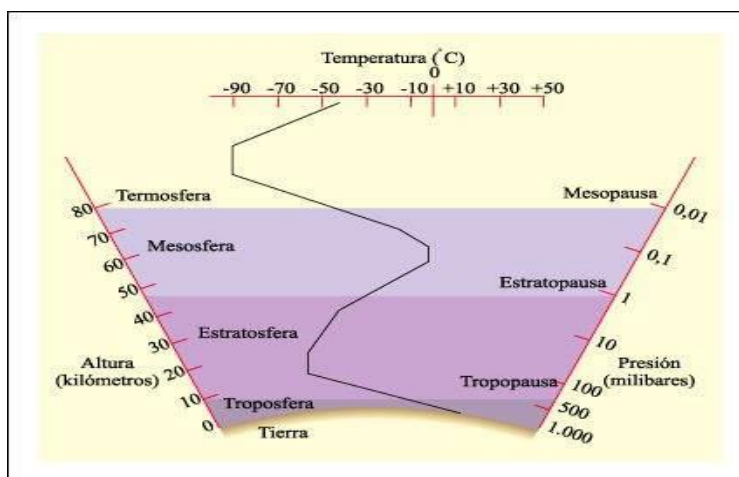


Figura 6. Capas de la atmósfera según la altura y su temperatura. Tomado (Prevención y control de contaminación de aire, s.f.).

La tropósfera es la capa de la atmósfera terrestre que está en contacto con la superficie de la tierra, tiene una altitud variable que alcanza desde la superficie terrestre entre unos 6 km en las zonas polares y entre 17 a 20 km en las zonas intertropicales, en ella se encuentra casi todo el vapor de agua, las nubes y las tormentas, termina en la tropopausa; la estratosfera se encuentra arriba de la tropopausa, desde la superficie se extiende 50 km de altitud aproximadamente hasta la estratopausa, arriba de esta, se encuentra la atmósfera alta la cual se divide en: la mesosfera, la termosfera y exosfera. Son notables los cambios de temperatura según la altitud, en general se observa que la temperatura decrece con el incremento de la altitud, donde la tropósfera es la capa

con mayor temperatura, este gradiente de temperatura negativo ocasiona en la tropopausa sea una región de mezcla convectiva y turbulenta (J. Burrows P. U., 2011). En la tropósfera, las fuentes naturales de gases y aerosoles están directamente relacionadas con el océano, la tierra, la criósfera, incendios forestales, relámpagos y cambios estratosféricos-troposféricos, así como la actividad antropogénica, como la quema de biomasa, la combustión de combustibles fósiles entre otras.

La contaminación atmosférica se refiere a adicionar restos de químicos y aerosoles a la atmósfera por actividad antropogénica, los cuales reaccionan en la atmósfera produciendo contaminantes secundarios, en general durante los episodios de polución, la masa de aire contiene elevados niveles de óxidos nitrosos, O_3 , aerosoles, ácidos y otras especies químicas en comparación con masa de aire no perturbadas (J. Burrows P. U., 2011).

Otra clasificación de los contaminantes atmosféricos es catalogarlos en (Marcano, 2007):

- Contaminantes Atmosféricos Primarios: aquellas sustancias contaminantes que son vertidas directamente a la atmósfera. Los contaminantes primarios provienen de muy diversas fuentes dando lugar a la llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química es muy variada, si bien podemos agruparlos atendiendo a su peculiaridad más característica tal como su estado físico (caso de partículas y metales), o elemento químico común (caso de los contaminantes gaseosos). Los óxidos nitrosos se catalogan en esta clasificación y en esta investigación se detecta dióxido de nitrógeno, el cual es resultado principalmente de la oxidación de NO . La mayor parte de los NO_x emitidos a la atmósfera lo son en forma de NO .
- Contaminantes Atmosféricos Secundarios: Estos no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de esta. En esta investigación se detecta Ozono troposférico el cual se cataloga en este grupo.

El vapor de agua es un componente natural y abundante de la tropósfera, el cual participa en las reacciones químicas y/o en el transporte de diversos químicos presentes en la atmósfera, el cual se detecta también en la presente investigación.

A continuación, se describirá la relevancia de los gases a estudiar en este trabajo en la tropósfera, sus características y origen.

3.3.1. El Dióxido de Nitrógeno (NO_2).

Es un gas de color marrón-amarillento, es subproducto de las combustiones a altas temperaturas. Su fuente antropogénica más significativa es: la industria, estaciones de potencia, calefacción doméstica, quemados intencionales de bosque y cultivos, fertilización artificial y la más importante y creciente es la emisión por automóviles, la cual ocurren áreas densamente pobladas. Se considera

que las fuentes naturales de NO_x están distribuidas en pequeñas fracciones de la superficie terrestre (U. Platt, 2008).

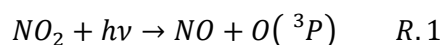
Los NO_x , entre los que se encuentran el NO y el NO_2 tienen una fuerte influencia sobre los niveles de radicales hidroxilo (OH), el cual es responsable de los procesos de oxidación de los gases traza, el OH puede ser considerado como el limpiador de la atmósfera, pues remueve los gases traza y contaminantes de la tropósfera depositándolos en la superficie de la tierra de manera líquida o sólida, o transportándolo a la estratosfera donde pueden ser fotolizados por radiación UV (J. Burrows, U. Platt, P. Borrell, 2011). Además, los NO_x son catalizadores para la producción de ozono troposférico, también pueden reaccionar con los VOC ó COV (por sus siglas en español: Compuestos Orgánicos Volátiles) degradándoles para formar nitratos y nitritos orgánicos, como por ejemplo, el PAN (Peroxyacetyl Nítrate o en español nitrato de peroxiacetil) (U. Platt, 2008), el cual combinado con COV, Ozono y radiación solar puede provocar el fenómeno de smog fotoquímico; otro producto de la degradación de los NO_x es el ácido nítrico que al lado de ácido sulfúrico, son los principales componentes de la lluvia acida, estas especies químicas causan más detrimento a la salud humana que los óxidos nitrosos primarios.

Los óxidos nitroso son principalmente emitidos en forma de NO más NO_2 y N_2O , el óxido de di-nitrógeno es muy inerte y no juega un papel importante en la química troposférica, el NO reacciona rápidamente con el Ozono natural para formar NO_2 , este es fotolizado por la luz solar durante el día, restableciéndose un estado estacionario entre las dos especies químicas, entonces el NO_2 reacciona con radicales OH o NO_3 , formando HNO_3 ácido nítrico.

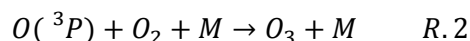
Los niveles de NO_x determinan si hay formación o destrucción de Ozono: para altos niveles de NO , se produce la formación de O_3 , mientras que para bajos niveles de NO el O_3 es fotoquímicamente destruido (Crutzen P., 1974).

3.3.2. Ozono Troposférico (O_3).

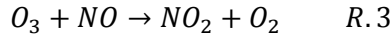
La formación de Ozono en la tropósfera es iniciada por la producción de $O(^3P)$ de la fotólisis del NO_2 . Bajo cielo despejado a medio día, el tiempo promedio de vida del dióxido de nitrógeno es de dos minutos (U. Platt, 2008):



Y se recombina el O con el O_2 :



Donde M representa cualquier molécula de la atmósfera, entonces por cada molécula de NO_2 fotolizada, una molécula de O_3 es formada. Las reacciones expuestas anteriormente son esencialmente la única fuente de Ozono en la tropósfera. Sin embargo, el Ozono es rápidamente oxidado por NO a NO_2 :



Las reacciones de R. 1 a R. 3 describen el estado fotoestacionario entre O_3 , NO y NO_2 , la relación entre las tres especies es expresada por la relación de Leighton (Leighton, 1961). El ciclo de reacciones formado por R.1 – R.3 no conduce a la formación neta de Ozono. Sin embargo, cualquier reacción que convierte NO en NO_2 sin convertir una molécula de O_3 interfiere con este ciclo y conduce a la formación neta de Ozono. El factor clave en la formación de Ozono troposférico es, entonces, la conversión de NO a NO_2 .

En la tropósfera, la conversión de NO a NO_2 sin presencia de O_3 ocurre a través de la combinación de los ciclos de reacción del hidroxilo HO_x ($OH + HO_2$), radicales peróxido y NO_x como se muestra en la Figura 7:

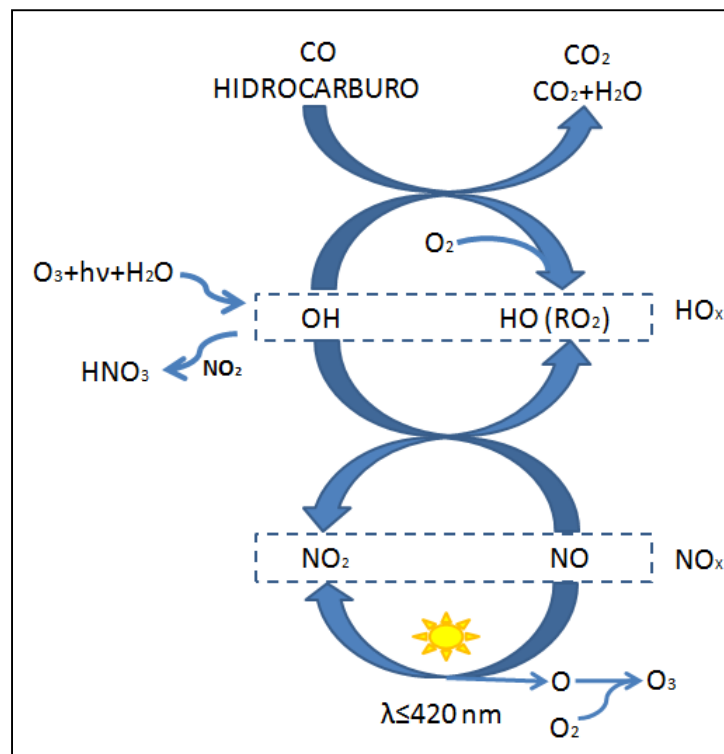


Figura 7. Formación de Ozono en la tropósfera es catalizado por los radicales hidrogeno ($OH + HO_2 = HO_x$), peróxido y NO_x . Modificado de (U. Platt, 2008).

En estos ciclos, radicales OH son convertidos en radicales HO_2 o RO_2 , a través de la reacción con CO o HC . HO_2 y RO_2 , de otra manera, reaccionan con NO para obtener de nuevo OH , entonces se cierra el ciclo HO_x/RO_x . Esta reacción también convierte NO a NO_2 , el cual es entonces fotolizado para obtener de nuevo NO (R.1). El átomo de Oxígeno formado en la fotólisis de NO_2 reacciona con O_2 para formar Ozono (R.2). El proceso, mostrado en la Figura 7, actúa como una máquina, que en presencia de NO_x y luz solar, convierte el CO y HC (los cuales son el combustible de la maquina) en CO_2 , agua y Ozono. El HO_x y NO_x son reciclados, esta formación de Ozono catalítico puede ser muy eficiente (Crutzen P. , 1970). Los radicales HO_x están siempre presentes en la atmósfera iluminada, ellos son formados, por ejemplo, a través de la fotólisis del Ozono en

presencia de vapor agua. Los ciclos son únicamente interrumpidos si un NO_x o un HO_x es removida de los respectivos ciclos, por ejemplo, la reacción de OH con NO_2 o la auto-reacción de HO_2 y RO_2 .

El combustible para la formación de Ozono está siempre presente en forma de metano (proporciones de mezcla de ~ 1.7 ppm) y CO , los cuales son formados de la degradación del CH_4 . Sin embargo, en aire limpio, los niveles de NO_x pueden ser muy bajos, y entonces insuficiente para actuar como catalizador.

En muchos centros urbanos, domina la polución debida a los automóviles. Las emisiones procedente de la calefacción hogareña y la industria contribuyen considerablemente; estas fuentes emiten gran cantidad de NO_x , mayormente en forma NO y VOC y son ingredientes principales para la formación de Ozono, por esta razón las tasas de formación de Ozono pueden ser órdenes de magnitud altos que las del aire poco contaminado fuera de las ciudades (J. Burrows, U. Platt, P. Borrell, 2011).

3.3.3. Vapor de Agua.

Las concentraciones altas de agua están siempre cerca de los trópicos, debido a las altas temperaturas superficiales presentes. En la mayoría de los meses los máximos se encuentran en las cercanías a la línea del ecuador, por ejemplo, Brasil e Indonesia. Durante fenómenos como el Niño, los patrones globales del agua cambian significativamente, se incrementa en el pacífico ecuatorial y el cambio hacia el sur es evidente (U. Platt, J. Stutz., 2008). El vapor de agua juega un papel importante en la regulación de la temperatura en el planeta tierra, su concentración atmosférica aumenta fuertemente con la temperatura y se espera que su aumento en el contenido atmosférico contribuya al cambio climático, también es importante en el transporte meridional del calor latente y determina la distribución global de las nubes (Held I. M. and Soden B. J., 2000).

El vapor de agua es igualmente importante en las reacciones químicas de la atmósfera: La concentración de vapor de agua es fundamental en la formación de radicales OH , a través de la fotólisis de Ozono en una atmosfera soleada, así es fundamental el vapor del agua en la producción de estos radicales libres.

La mayor parte del SO_2 y NO_x que permanecen en la atmósfera se combinan con el vapor de agua para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) (U. Platt, J. Stutz., 2008); estos ácidos se disuelven en las gotas de agua que forman las nubes y en las gotas de lluvia, retornando al suelo con las precipitaciones. Una parte de estos ácidos puede quedar neutralizada por sustancias presentes en el aire tales como el amoníaco, formando iones de amonio (NH_4^+), pero también estos ácidos quedan disueltos en iones sulfato, nitrato e hidrogeno (Marcano, 2007).

3.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS GASES EN LA TÉCNICA MAX-DOAS.

Una categoría que usa la técnica DOAS estudiada en este trabajo, para especificar abundancia de gases traza es la densidad de columna inclinada S_i o SCD_i (por sus siglas en ingles *slat column density*) para la traza número i , la cual es definida como la integral de la concentración $c_i(l)$ a lo largo de un determinado camino l en la atmósfera, y depende de las condiciones meteorológicas y la geometría de observación (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$SCD_i = S_i = \int_{Path} c_i(l)dl \quad (7)$$

Las unidades de S_i son *moléculas/cm²*, y es transformada a la densidad de columna atmosférica (vertical) total V , donde la concentración es integrada verticalmente de la superficie al infinito:

$$V_i = \int_0^{\infty} c_i(l)dl \text{ [moléculas/cm}^2\text{]} \quad (8)$$

3.5. MODELO RADIATIVO DE TRANSPORTE DE LA LUZ.

Para entender los cambios de intensidad que sufre la luz cuando pasa a través atmósfera, es necesario conocer de manera profunda los procesos de extinción y dispersión que afectan la luz cuando para a través de esta. Los fenómenos de esparcimiento de Raileyh, Mie, absorción, efecto Raman entre otros son descritos por medio de ecuaciones (U. Platt, J. Stutz., 2008), las cuales son esenciales para la construcción de un modelo físico-matemático de la interacción entre la radiación y la atmósfera, a este modelo se le denomina modelo radiativo de transferencia de la luz (RTM: *Radiative Transfer Model*) y me permita una estimación más confiable de los gases traza. Además, un RTE también es importante porque: (J. Burrows, U. Platt, P. Borrell, 2011):

- Cuantifica el efecto invernadero y cambios climáticos.
- Determina la eficiencia de las reacciones fotoquímicas en la atmósfera terrestre.
- Permite la recuperación de parámetros de gases, aerosoles y nubes a partir de experimentos de detección remoto, los cuales requieren de un conocimiento exacto de las fuentes de radiación electromagnética y su transporte a través de la atmósfera, para poder determinar los constituyentes de la atmósfera.

Es necesario saber que en la práctica los modelos de transferencia radiativa son complejos y requieren métodos numéricos, para resolver ecuaciones que no se pueden ser solucionadas de manera analítica, por ejemplo, el método de Montecarlo es uno de los más usados.

Un modelo de RTM es propuesto por (U. Platt, J. Stutz., 2008) en el que la radiancia $I(\lambda)$ será reducida una cantidad $dI(\lambda)$, después de atravesar una capa absorbente de grosor infinitesimal dl :

$$\frac{dI(\lambda)}{dl} = -[\varepsilon_a(\lambda) + \varepsilon_s(\lambda)] \cdot I(\lambda) + \varepsilon_a(\lambda) \cdot I_p(\lambda, T) + \varepsilon_s(\lambda) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\lambda, \vartheta, \varphi) \cdot \frac{S(\vartheta, \varphi)}{4\pi} d\varphi \cdot \sin\vartheta d\vartheta \quad (9)$$

En la ecuación (9) tres procesos por los cuales la luz es atenuada son incluidos:

- La extinción total de la radiación después de pasar por la capa absorbente dl esta dada por la suma del esparcimiento y absorción: $dI = -I(\lambda) \cdot [\varepsilon_a(\lambda) + \varepsilon_s(\lambda)]dl$.
- Las emisiones térmicas $dI_{th}(\lambda, T) = \varepsilon_a(\lambda) \cdot I_p(\lambda, T)dl$.

y un término que indica ganancia de radiancia por esparcimiento:

$$\varepsilon_s(\lambda)dl \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\lambda, \vartheta, \varphi) \cdot \frac{S(\vartheta, \varphi)}{4\pi} d\varphi \cdot \sin\vartheta d\vartheta$$

donde:

$\varepsilon_a(\lambda)$ es el coeficiente extinción debido a absorción.

$\varepsilon_s(\lambda)$ es el coeficiente de extinción debido a esparcimiento.

$I_p(\lambda, T)$ es la función de Planck.

El RTM puede ser simplificado si se consideran sistemas parciales, por ejemplo, para emisiones de longitud de onda corta (UV y visible), el termino de Planck es despreciado, reduciendo la ecuación (9) a:

$$\frac{dI(\lambda)}{dl} = -[\varepsilon_a(\lambda) + \varepsilon_s(\lambda)] \cdot I(\lambda) + \varepsilon_s(\lambda) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\lambda, \vartheta, \varphi) \cdot \frac{S(\vartheta, \varphi)}{4\pi} d\varphi \cdot \sin\vartheta d\vartheta \quad (10)$$

De manera similar, si los esparcimientos de Rayleigh y de Mie son despreciados, para tener en cuenta la radiancia infrarroja, debido a su longitud de onda larga y en ausencia de nubes la ecuación (9) queda:

$$\frac{dI(\lambda)}{dl} = -\varepsilon_a(\lambda) \cdot I(\lambda) + \varepsilon_a(\lambda) \cdot I_p(\lambda, T) = \varepsilon_a(\lambda) \cdot (I_p(\lambda, T) - I(\lambda)) \quad (11)$$

Y aplicando la definición de densidad óptica de (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$dD = \varepsilon_a(\lambda)dl \rightarrow dl = \frac{1}{\varepsilon_a(\lambda)} dD \quad (12)$$

sobre la ecuación (11), se tiene:

$$\frac{dI(\lambda)}{dD} = I_p(\lambda, T) - I(\lambda) \quad (13)$$

La ecuación (13) es conocida como la ecuación de Schwarzschild, si esta es simplificada aún más, por ejemplo, las emisiones térmicas se consideran cero, es decir, $I_p(\lambda, T) = 0$, la ecuación (11) queda:

$$\frac{dI(\lambda)}{I(\lambda)} = -\varepsilon_a(\lambda) \cdot dl = -c \cdot \sigma_a(\lambda) \cdot dl \quad (14)$$

Integrando la ecuación (14), tomando $\ln(I_0)$ como constante, y aplicando las definiciones (7) y (5) se obtiene:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\sigma_a(\lambda) \cdot S} = I(\lambda)_0 \cdot e^D \quad (15)$$

La ecuación (15) es Ley de Lambert-Beer y la forma más sencilla del RTM, donde I_0 es la radiancia inicial.

4. CONCEPTO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DIFERENCIAL.

La espectroscopia de absorción diferencial es una técnica propuesta por Prof. Dr. Ulrich Platt¹³ (U. Platt, J. Stutz., 2008) (Platt U., Perner D. and Patz H.W. , 1979), para medición no destructiva y a distancia de gases atmosféricos. En esta técnica, a partir de espectros solares de luz dispersada por la atmósfera, es determinada de manera cualitativa y cuantitativa la concentración de uno o más gases que hacen parte de la atmósfera en un mismo rango de longitud de onda, así estas características: censado remoto de varios gases de manera simultánea y no destructiva, hacen de DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) una técnica poderosa, que combina componentes electrónicos, mecánicos, y ópticos de reciente generación que la hacen además versátil y de bajo costo.

El principio con el cual funciona la técnica DOAS es la absorción de una fracción de luz, por la atmosfera, dicho fenómeno se describe de manera clásica por la ley de Lambert-Beer en la Figura 8:

$$I(\lambda, l) = I_0 e^{-\sigma(\lambda, P, T)cl} \quad (16)$$

¹³ http://www.marsilius-kolleg.uni-heidelberg.de/fellows_en/platt1_en.html

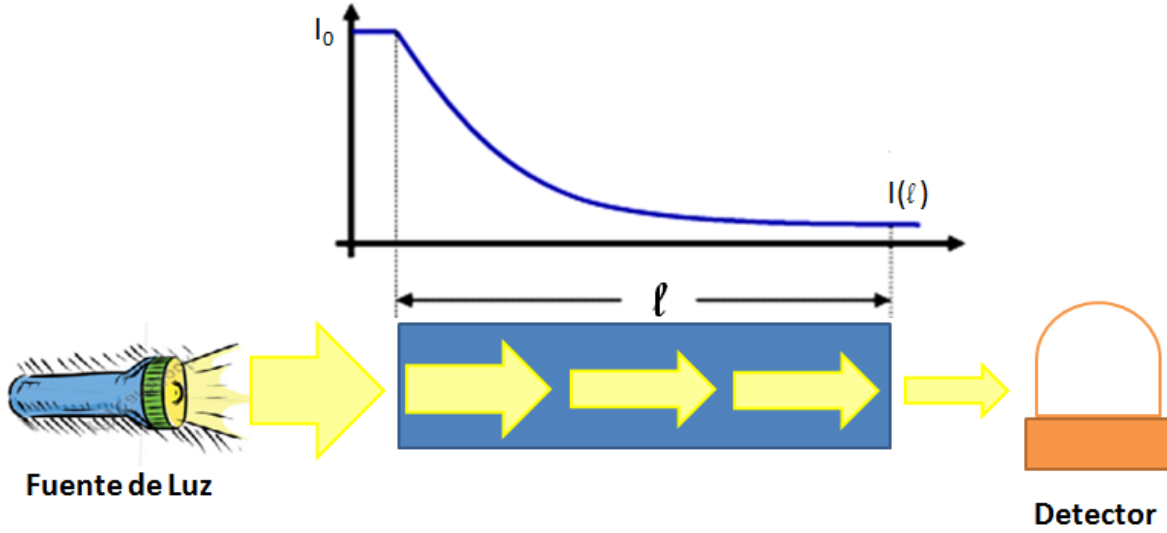


Figura 8. Esquema de la ley de Lamber-Beer. Fuente Propia.

Donde la intensidad al final del trayecto de la luz $I(\lambda, l)$ [número de cuentas] depende de la longitud de onda λ que absorbe la sustancia química, la longitud de camino óptico l [centímetros], la concentración de la sustancia química a través de la cual pasa la luz $c(l)$ [moléculas/cm³] y la sección eficaz de absorción $\sigma(\lambda, P, T)$ [moléculas/cm²] característica para cada especie química. Una cantidad importante para determinar la concentración de los gases es la densidad óptica D como el logaritmo entre la intensidad inicial y la intensidad atenuada, la cual se despeja de (16):

$$D(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, l)} \right) \quad (17)$$

Por medio de (17) se puede calcular la concentración en laboratorio:

$$c(l) = \frac{\ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, l)} \right)}{\sigma(\lambda, T, p) \cdot l} = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda, T, p) \cdot l} \quad (18)$$

Pero, al medir los espectros de luz solar, no se pueden conocer desde tierra la longitud de camino óptico l a través del cual fue medido, ni la intensidad inicial $I_0(\lambda)$, ni la concentración $c(l)$ en el instante en el que se adquiere la medida. Además de la absorción existen otros fenómenos que alteran la intensidad de la luz en la atmósfera, tales como los efectos del esparcimiento (Scattering) de Rayleigh y de Mie, el efecto Ramman y el efecto Ring (efecto que se explica en una sección posterior); que deben ser tenidos en cuenta en el cálculo de las concentraciones de los espectros solares, por tanto, la ley de Lamber-Beer (16) debe ser modificada teniendo en cuenta los fenómenos anteriormente nombrados, para varios gases traza (Kern C. , 2014):

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) e^{-\int_0^L (\sum_i \sigma_i(\lambda, T, p) \cdot c_i(l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \epsilon_R(\lambda, l)) dl} \cdot e^{-R(\lambda)} \quad (19)$$

Donde cada gas traza i , lo caracteriza una sección eficaz σ_i , su concentración $c_i(l)$, los coeficientes de extinción de Rayleigh ϵ_R y Mie ϵ_M y el efecto Ring R . La técnica DOAS supone que los procesos de absorción y extinción debido a los aerosoles (Esparcimiento de Mie) y a las moléculas (Esparcimiento Rayleigh) de muchos gases traza muestran variaciones espectrales lentas muy suaves o incluso lisas, pero ciertos gases traza muestran variaciones rápidas en su estructura de absorción (U. Platt, J. Stutz., 2008). El principio básico de DOAS consiste en separar la estructura espectral de la sección eficaz de absorción en dos partes: La primera denominada σ_L son las variaciones lentas con la longitud de onda (representan los componentes de banda ancha) y la segunda parte denominada σ'_R son las variaciones rápidas con la longitud de onda (representan la componentes de banda estrecha), con el objeto de diferenciar las variaciones rápidas, debidas a una línea de absorción (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$\sigma_i(\lambda, T, p) = \sigma_{L,i}(\lambda, T, p) + \sigma'_{R,i}(\lambda, T, p) \quad (20)$$

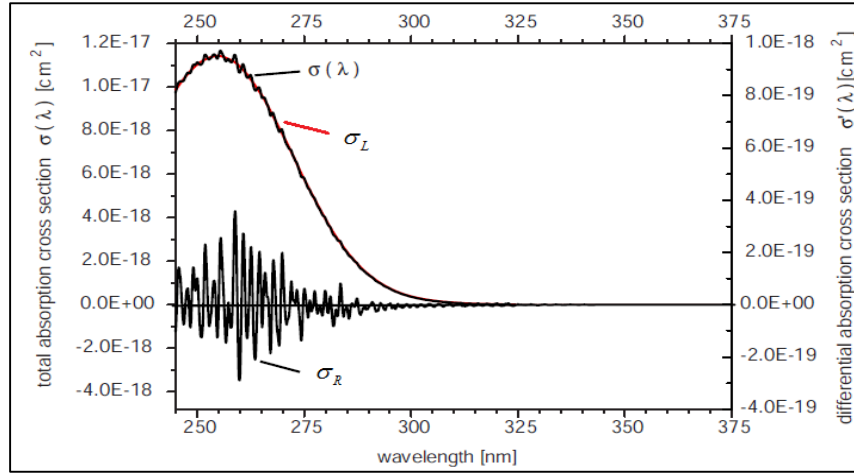


Figura 9. Se muestra la sección eficaz de absorción total del Ozono σ del Ozono, de la que es separada la sección eficaz deferencial σ_R , substrayendo de la total a σ_L (en rojo). Modificado de (Filsinger).

En la Figura 9, es una ilustración de la ecuación (20); cabe aclarar que la variación rápida σ_R y lenta σ_L de la sección eficaz de absorción en función de la longitud de onda dependen del intervalo de longitud de onda observado y de la anchura de las bandas de absorción a detectar (U. Platt, J. Stutz., 2008).

Las variaciones lentas con la longitud de onda $\sigma_{L,i}(\lambda)$ son atribuidas a los esparcimientos Rayleigh y Mie, mientras que las variaciones rápidas con la longitud de onda $\sigma'_{R,i}(\lambda)$ son causadas por la "intensidad" con que absorbe cada substancia, así se crea un espectro en el que se pueden diferenciar las bandas estrechas de absorción, de ahí el nombre dado a la técnica, de espectroscopia de absorción diferencial. Luego, (20) es reemplazada en (19), y tenemos:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) e^{-\int_0^L (\sum_i (\sigma_{L,i}(\lambda, T, p) + \sigma'_{R,i}(\lambda, T, p)) \cdot c_i(l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \epsilon_R(\lambda, l)) dl} \cdot e^{-R(\lambda)} \quad (21)$$

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) e^{-\int_0^L (\sum_i (\sigma'_{R,i}(\lambda, T, p)) \cdot c_i) dl} e^{-\int_0^L (\sum_i (\sigma_{L,i}(\lambda, T, p)) \cdot c_i(l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \epsilon_R(\lambda, l)) dl} \cdot e^{-R(\lambda)} \quad (22)$$

Se define la intensidad en ausencia de la absorción diferencial como:

$$I'(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\int_0^L (\sum_i (\sigma_{L,i}(\lambda, T, p)) \cdot c_i(l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \epsilon_R(\lambda, l)) dl} \cdot e^{-R(\lambda)} \quad (23)$$

La cual reemplazamos en (22):

$$I(\lambda, L) = I'(\lambda) e^{-\int_0^L (\sum_i (\sigma'_{R,i}(\lambda, T, p)) \cdot c_i) dl} \quad (24)$$

I' se calcula a partir del espectro medido I_0 (Espectro de Referencia) aplicando sobre este un filtro pasa bajos y σ_R se puede obtener aplicando un filtro pasa alto sobre la sección eficaz de absorción total σ (Sinreich, 2008)

De manera análoga a la ecuación (17) y a partir de (24) se define la densidad óptica diferencial D' , esbozada en la Figura 10 para una línea de absorción, como:

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{I'(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) \quad (25)$$

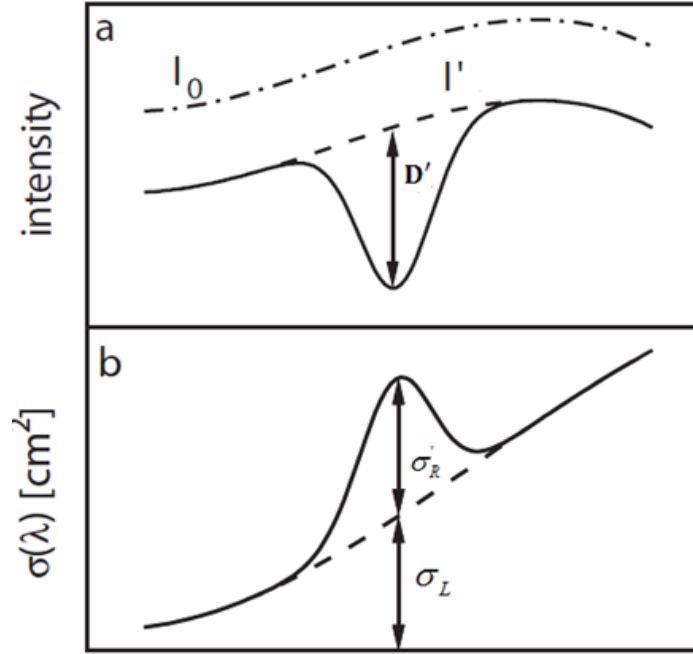


Figura 10. Arriba: La densidad óptica diferencial D' es calculada a partir de $I'(\lambda)$. Abajo: La densidad óptica diferencial correspondiente a la sección eficaz de absorción σ'_R . Modificado de (Filsinger).

Así las concentraciones son extraídas básicamente de cantidades diferenciales, por lo que no se hace estrictamente necesario un espectro I_0 absoluto (Sinreich, 2008). Recordemos de (7) que la primera cantidad que se mide en DOAS es la densidad inclinada de columna (SCD), la cual combinando la ecuación (25), (24) y teniendo en cuenta la forma de (18) y (17), se definirá como:

$$S = \frac{D'(\lambda)}{\sigma_R'(\lambda, T, p)} \quad (26)$$

En las medidas de luz dispersada en las que se aplica el análisis DOAS la cantidad real en la que están dadas las mediciones, es la densidad diferencial de columna inclinada ($dSCD$) que es la diferencia entre la SCD del espectro actual medido $I(\lambda)$ y la SCD del espectro de referencia $I_0(\lambda)$, el cual se considera una fuente de luz ideal, aunque se sabe que posee cierta cantidad de líneas de absorción de gases trazas (U. Platt, J. Stutz., 2008).

4.1. PROCESO DE MEDICIÓN DE UNA DENSIDAD DE COLUMNA INCLINADA DE UN GAS CON LA TÉCNICA DOAS.

En la Figura 11, se muestra el procedimiento básico de la medición DOAS, la luz I_0 que sale de la fuente, pasa a través de formaldehído gaseoso, recorriendo un camino óptico L , siendo I_0 atenuada a una cantidad I por los procesos de absorción y dispersión propios de la interacción con el formaldehído gaseoso; el espectro de luz I es colectada por el telescopio, como se muestra en la Figura 11 (a), se transmite al espectrómetro el cual graba el espectro de luz dispersada por medio de un detector; por limitaciones del espectrómetro debido a su características de construcción, como por ejemplo el tamaño de la rejilla de entrada y las propiedades de la rejilla, la resolución del espectro de luz dispersada es degradada, como se muestra en la Figura 11 (b) y es descrito por la convolución de la función del instrumento H , con la función de luz dispersada $I(\lambda, l)$ (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$I^*(\lambda, l) = H * I(\lambda, l) = \int I(\lambda') \cdot H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (27)$$

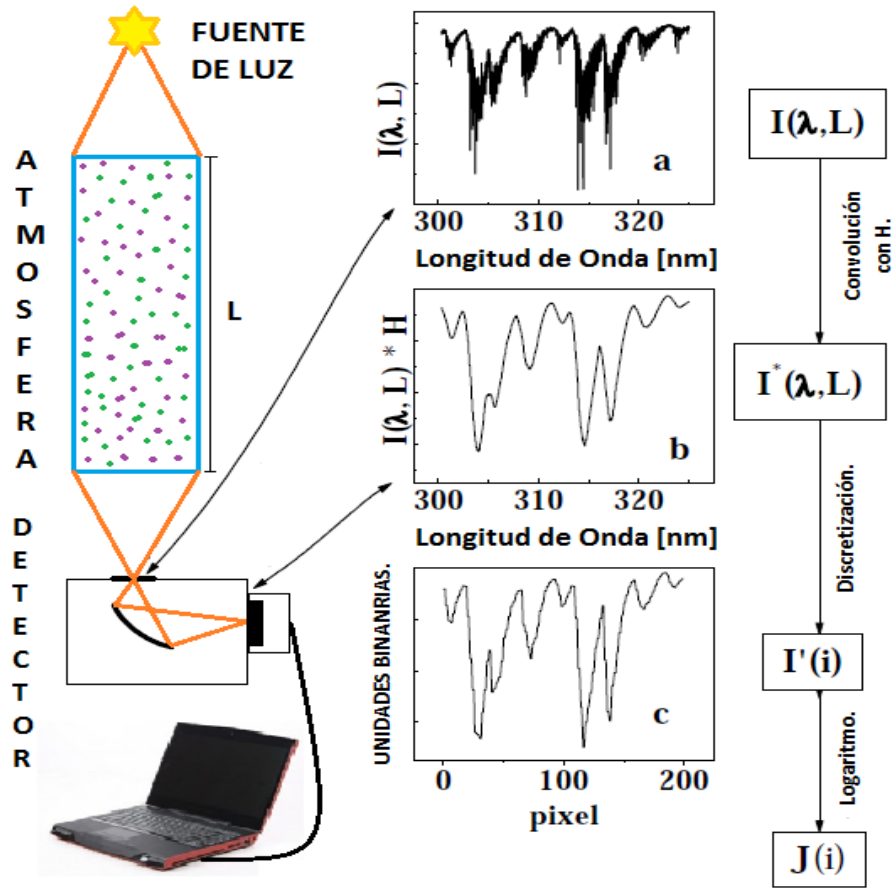


Figura 11. Configuración básica de un equipo para medición de gases atmosféricos con la técnica DOAS. Modificado de (U. Platt, J. Stutz., 2008).

El detector compuesto de múltiples canales o fotodiodos, mapea el rango de longitud de onda en n pixeles numerados por i , cada uno de ellos integra un pequeño rango de longitud de onda entre λ_i y λ_{i+1} se muestra en la Figura 11 (c), este es el espectro discretizado:

$$I'(i) = \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} I^*(\lambda', l) d\lambda' \quad (28)$$

Los canales son leídos, el espectro es almacenado y se le extrae el logaritmo $J(i)$ cuando es conectado al PC. La correlación entre longitud de onda y canales del espectrómetro se aproxima al polinomio:

$$\lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_k i^k \quad (29)$$

donde la asignación del pixel i a la longitud de onda $\lambda(i)$ esta dada el coeficiente γ_k , y se conoce calibración de la longitud de onda. El primer coeficiente γ_0 denota el corrimiento espectral o "shift" del espectro, γ_1 representa el estiramiento o contracción ("squeeze" o "stretch") del espectro; coeficientes γ_k con $k \geq 2$ indican una distorsión del espectro y un ancho espectral variable, una asignación o mapeo de longitud de onda pixel lineal de la forma $\lambda(i) = \gamma_0 + \gamma_1 \times i$, el ancho espectral del pixel es constante. Los coeficientes γ_k cambian facilmente si las condiciones de medición son inestables así, por ejemplo, una variación de la temperatura del espectrómetro conlleva a corrimientos en la calibración de la longitud de onda o "shift", este tipo de inconvenientes debe ser corregido.

Después de haber conseguido la calibración de longitud de onda adecuada, esta debe ser aplicada también a las secciones eficaces de absorción de los gases traza $\sigma_i(\lambda, T, p)$, para que la calibración de los espectros medidos y las secciones eficaces de absorción sea la misma. Además, $\sigma_i(\lambda, T, p)$ deben ser convertida a la misma resolución del espectrómetro, a menos que se hayan tomado con el mismo espectrómetro que se tomaron las medidas; por lo general, las secciones eficaces de absorción son medidas hechas en laboratorio con espectrómetro de más alta resolución, entonces, estos deben ser convolucionados con la función del instrumento H :

$$\sigma^*(\lambda, T, p) = H * \sigma(\lambda, T, p) = \int \sigma(\lambda', T, p) \cdot H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (30)$$

4.2. MÉTODO DOAS: PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS ESPECTRAL.

El objetivo del análisis espectral es obtener las densidades de columnas inclinadas SCDs de un gas en particular, a partir de un espectro medido de luz esparcida, para lo cual se aplica el procedimiento de ajuste espectral descrito a continuación: en la ecuación (21) reemplazamos (7):

$$\ln(I(\lambda, L)) = \ln(I_0(\lambda, L)) - \sum_{i=0}^n \sigma'_{R,i}(\lambda, T, p) \cdot S_i - \sum_{i=0}^n \sigma_{L,i}(\lambda, T, L) \cdot S_i - \int_0^L (\epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l)) dl \quad (31)$$

La separación de las banda estrecha de las anchas, se logra fusionando todo las componentes espectrales de banda ancha de la sección eficaz de absorción: $\sigma_{L,i}(\lambda, T, p)$, scattering de Rayleigh $\epsilon_R(\lambda, l)$, scattering de Mie $\sigma_M(\lambda, l)$ en un polinomio de grado p de la forma $\sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot \lambda^m$, (U. Platt, J. Stutz., 2008):

$$\ln(I(\lambda, l)) = \ln(I_0(\lambda, l)) - \int_0^L \left(\sum_{j=0}^n \sigma'_j(\lambda, T, p) \cdot c_j(l) + \sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot \lambda^m \right) dl \quad (32)$$

Este polinomio se escoge de acuerdo a la forma de la variación de la banda ancha de la sección eficaz a evaluar, la sección eficaz de absorción diferencial y el polinomio no depende de l por ello

se pueden sacar de la integral y el L que acompaña al polinomio se carga sobre los coeficientes α (Sinreich, 2008):

$$\ln(I(\lambda)) = \ln(I_0(\lambda)) - \left(\sum_{j=0}^n \sigma'_j(\lambda, T, p) \cdot \int_0^L c_j(l) dl + \sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot \lambda^m \right) \quad (33)$$

Se aplica sobre (33) la definición (7):

$$\ln(I(\lambda)) = \ln(I_0(\lambda)) - \left(\sum_{j=0}^n \sigma'_j(\lambda, T, p) \cdot S_j + \sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot \lambda^m \right) \quad (34)$$

En principio la ecuación (34) puede ser resuelta para los S_j y para los coeficientes α_m usando un método lineal de mínimos cuadrados, pero debido a los errores sistemáticos debidos a (Kraus, 2006):

- las variaciones de temperatura, influencias de las partes ópticas y del detector en si mismo los datos espectrales se corren ("shifted"), contraen ("squeezed") o estiran ("stretched") todo el tiempo.
- la calibración de la longitud de onda de los espectros medidos, y de las secciones eficaces utilizadas en el análisis espectral que no fueron medidas con el espectrómetro utilizado en el experimento.

Estos errores sistemáticos originan no linealidades en el sistema, que no son posible de describir solamente con un conjunto de ecuaciones lineales, y por ende resolver únicamente utilizando mínimos cuadrados. DOASIS utiliza un método iterativo basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt, para minimizar el funcional (Sinreich, 2008)

$$\chi^2 := \sum_{k=k_{\lambda_1}}^{k_{\lambda_2}} \left(\ln(I(k, L)) - \ln(I_0(k)) + \sum_{j=0}^n \sigma'_j(k, T, p) \cdot S_j + \sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot k^m \right)^2 \xrightarrow{!} \min \quad (35)$$

la ecuación (35) relaciona básicamente la diferencia entre la señal medida $\ln(k, L)$ y la señal simulada, los parámetros $\sigma'_j(k, T, p)$, n y p son fijos, k_{λ_1} y k_{λ_2} determinan el rango limite de longitud de onda en el cual se realiza el análisis. En el algoritmo de Levenberg-Marquardt se inicia calculando una solución lineal de la ecuación (34) obtenida por el método de mínimos cuadrados, luego se calcula el valor de χ^2 y se compara con un parámetro de error δ aceptable, que es definido por el programador, si $\chi^2 > \delta$ se crea una nueva solución a partir de la solución lineal utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt, de nuevo iterativamente se compara las soluciones obtenidas, hasta que $\chi^2 < \delta$ que será la solución aceptada; si lo anterior no se alcanza el algoritmo cuenta con un número máximo de iteraciones para frenar el proceso, este proceso se esquematiza en la Figura 12:

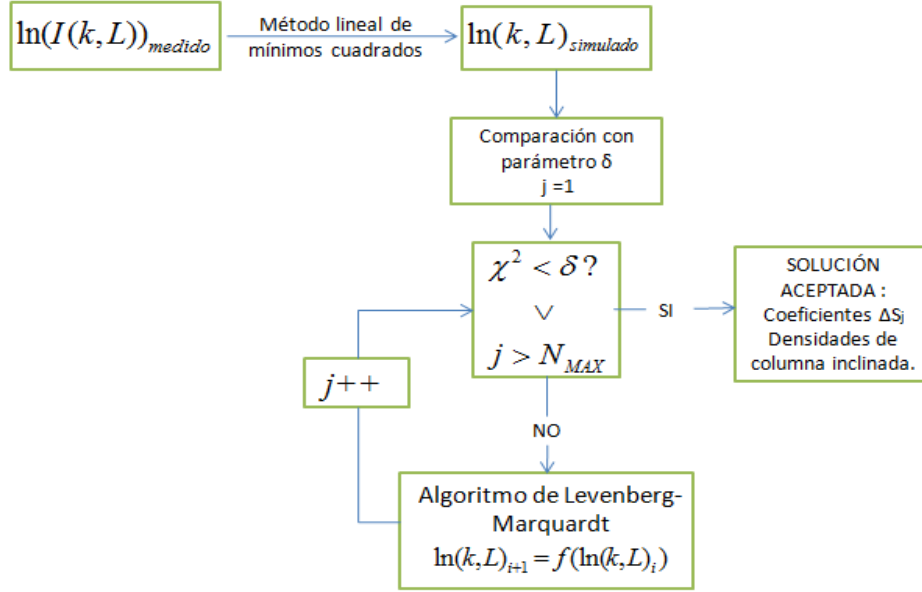


Figura 12. Diagrama de flujo cálculo de densidades de columna inclinada.

En la práctica el funcional (35) nunca llegara a cero , debido al ruido inevitable en el proceso de medida, este ruido se origina de los dispositivos electrónicos, ópticos y mecánicos que componen el equipo, así como también la desalineación de la calibración de la longitud de onda, secciones eficaces inexactas, sustancia o fenómenos no considerados como posibles absorbentes; el residuo R es definido como la diferencia ente el $\ln(I(k, L))$ y el ajuste de la intensidad del logaritmo :

$$R_k = \ln(I(k, L)) - \ln(I_0(k)) + \sum_{j=0}^n \sigma'_j(k, T, p) \cdot S_j + \sum_{m=0}^p \alpha_m \cdot k^m \quad (36)$$

El residuo R_k y χ^2 son parámetros que indican la calidad del ajuste, del que se obtienen las densidades diferenciales inclinadas de columna o concentraciones de los gases S_j .

5. RECORRIDO GEOMÉTRICO DE LUZ: CONFIGURACIÓN DOAS MULTIEJES Ó MAX-DOAS.

Con el objetivo de incrementar la sensibilidad de detección de gases traza cerca de la superficie de la tierra se ha desarrollado la técnica Multi-Axis-DOAS (MAX-DOAS), pues la configuración tradicional DOAS que únicamente apuntan al zenit son más sensibles a los gases traza localizados en la estratosfera. Cuando se miden gases traza cercanos a la superficie de la tierra en direcciones ligeramente cercanas al horizonte, la sensibilidad a ser medidos aumenta, debido a que el camino recorrido por la luz puede ser más largo a través de las capas de estos gases traza produciendo densidades de columna significativamente más altas (Sinreich, 2008). Así MAX-DOAS es una

técnica que a partir de luz dispersada de diferentes ángulos de visión brinda información espacial de gases traza (G. Hönninger, 2004).

En la Figura 13, se muestra un esquema de la configuración MAX-DOAS, el ángulo de elevación (AE) α está definido entre la línea del horizonte y la línea de visión del telescopio (representadas por las líneas amarillas que salen del telescopio), el ángulo solar zenit (ASZ) ϑ esta definido entre la posición del sol y la dirección zenit.

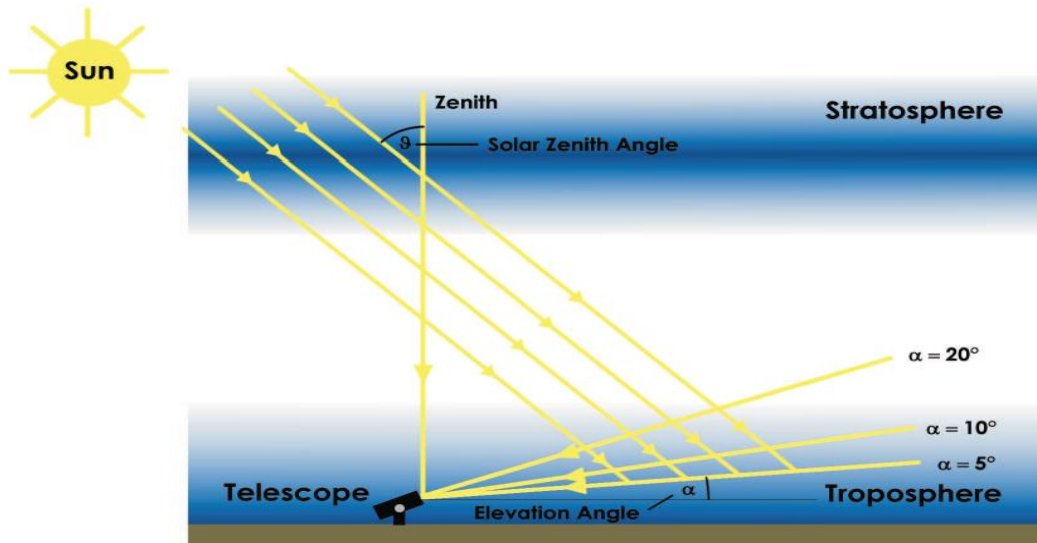


Figura 13. Esquema para configuración MAX-DOAS. Tomado de (Filsinger).

En este esquema se supone que la dispersión de la luz (o del fotón) ocurre una única vez (pero en realidad, el fotón puede ser dispersado muchas veces antes de llegar al telescopio) en las intersecciones entre las líneas que representan los ángulos de elevación y las líneas que representan la dirección del sol (en general intersecciones de las líneas amarillas mostradas en la Figura 13), las aéreas de color azul representan los absorbedores estratosféricos y troposféricos, y se puede observar que en la tropósfera los caminos que recorren la luz son más largos, por tal razón se pueden obtener más altas densidades de columnas inclinadas S , con ángulos de elevación menores.

La densidad diferencial de columna inclinada ($dSCD$ ó ΔSCD) definida previamente como la diferencia entre la SCD medida y la SCD de referencia, se define matemáticamente como (Sinreich, 2008):

$$dS(\vartheta, \alpha) = S(\vartheta, \alpha) - S(\vartheta_{ref}, \alpha_{ref}) \quad (37)$$

donde ϑ_{ref} debe ser elegido lo más bajo posible y α_{ref} lo más alto posible, de tal manera que el camino troposférico del espectro referencia sea nulo y por lo tanto la absorción troposférica sea nula, para este caso la absorción estratosférica contribuye (es el caso de las medidas desarrolladas con la técnica zenith sky DOAS, por ejemplo). En la técnica MAX-DOAS, el espectro de referencia puede ser seleccionado con respecto al ángulo de elevación, para entregar (Sinreich, 2008):

$$\Delta S(\vartheta, \alpha) = S(\vartheta, \alpha) - S(\vartheta, 90^\circ) \quad (38)$$

Donde en el punto referencia al zenith donde se encuentra el aparato de medición, es medido un espectro a un AZS ϑ para un ángulo de elevación $\alpha = 90^\circ$. Así la SCD representada en la ecuación (38) puede ser separada en parte troposférica S_{trop} y una estratosférica S_{strat} , reescribiendo la ecuación (38) de la siguiente manera (Sinreich, 2008):

$$\Delta S(\vartheta, \alpha) = \left(S_{trop}(\vartheta, \alpha) + S_{strat}(\vartheta, \alpha) \right) - \left(S_{trop}(\vartheta, 90^\circ) + S_{strat}(\vartheta, 90^\circ) \right) \quad (39)$$

Los eventos de dispersión de Rayleigh y de Mie ocurren con más frecuencia en la atmósfera baja debido a su más alta densidad y más alta carga de partículas, por tanto, como se muestra en la Figura 13 y asumiendo un ϑ constante, se supone que el camino de luz que atraviesa la estratosfera es casi el mismo independiente del ángulos de visión α entonces $S_{strat}(\vartheta, \alpha) \approx S_{strat}(\vartheta, 90^\circ)$ y se hace la siguiente aproximación:

$$\Delta S(\vartheta, \alpha) = \Delta SCD(\vartheta, \alpha) \approx S_{trop}(\vartheta, \alpha) - S_{trop}(\vartheta, 90^\circ) \quad (40)$$

Así se puede suponer que sobre los espectros tomados a diferentes ángulos de elevación α , con la técnica MAX-DOAS, únicamente tiene una influencia las señales de los absorbentes troposféricos. Sin embargo, en la práctica el instrumento señala secuencialmente diferentes ángulos elevación y Zenith, debido a que el sol cambia de posición con el tiempo, de modo que la presunción del mismo ángulo zenital no se cumple con exactitud; lo anteriormente se trata resolver haciendo las secuencias de medición lo más cortas posible en el tiempo, para que el cambio de ASZ no sea significativo y no afecte las SCD. Sin embargo, en la mañana y en la noche cuando el AZS cambia rápidamente con el tiempo y en el rango donde el Ozono absorbe fuertemente, puede influenciar significativamente la ΔSCD (Sinreich, 2008).

Dado que la SCD es definida como la concentración a lo largo del camino de la luz efectivo como primera aproximación dada en la ecuación (7) (aunque en realidad este es un promedio de un número infinito de diferentes caminos de la luz (G. Hönninger, 2004)), la SCD depende de la geometría de observación, de las condiciones meteorológicas y todos los sucesos de dispersión que ocurren al azar, los cuales no pueden ser tenidos en cuenta, por tales razones no pueden hacerse conclusiones cuantitativas a partir de la SCD (Sinreich, 2008) (G. Hönninger, 2004). Combinando las $\Delta SCDs$ medidas con cálculos hechos a partir del RTM, las $\Delta SCDs$ son usualmente convertidas a densidades verticales de columna VCD o V.

En el presente trabajo se midieron solamente $\Delta SCDs$, pues se pretendía conocer la técnica MAX-DOAS, requerimientos técnicos mínimos y forma de hacer una campaña (condiciones meteorológicas del día e idoneidad del lugar de medición), aprender a manejar un software DOASIS para cálculo de las $\Delta SCDs$ y como construir los fit escenarios, además implementar los primeros algoritmos en DOASIS para procesar gran cantidad de datos, este trabajo servirá principalmente como apoyo inicial para futuros investigaciones en centro de investigación CIBiOFi.

6. TRANSFERENCIA RADIATIVA EN LA ATMÓSFERA.

Para una correcta interpretación de las medidas DOAS es importante describir correctamente el enfoque de transferencia radiativa en la atmósfera que se utiliza, debido a que los perfiles de columna inclinadas o SCDs de gases traza, dependen fuertemente de luz absorbida y esta absorción a su vez depende de manera importante del camino óptico recorrido por los fotones través de la atmósfera.

6.1. CONCEPTO DE FACTOR DE MASA DE AIRE.

La densidad de columna inclinada SCD depende de muchos parámetros: longitud de onda λ , ASZ ϑ , el AE α , el ángulo azimutal ϕ , el cual es el ángulo entre la dirección del telescopio y el sol, entonces la SCD es generalmente difícil de evaluar (Sinreich, 2008). Así, la SCD es convertida usualmente a una densidad de columna inclinada V ó VCD (por sus siglas en inglés *vertical column density*), la cual es definida como la concentración de gases traza $c(z)$ integrada a lo largo de un camino vertical a través de la atmósfera:

$$V = \int_0^{\infty} c(z) dz \quad (41)$$

La VCD es independiente de la longitud de onda, del enfoque geométrico y completamente determinada por el perfil de gas traza (Sinreich, 2008). El concepto de factor de masa de aire o AMF de una sustancia absorbidora o gas traza en particular se utiliza hace muchos años para interpretar las mediciones de *zenith-scattered light DOAS* (Solomon S., 1987) y se define como la relación entre la SCD y la VCD:

$$A(\lambda, \vartheta, \alpha, \phi) = \frac{S(\lambda, \vartheta, \alpha, \phi)}{V} \quad (42)$$

El AMF depende de los mismos parámetros que depende la SCD, también depende de la transferencia radiativa de la atmósfera y por tanto de los parámetros que esta dependa. Dado que el AMF expresa la relación del camino de la luz entre la SCD y la VCD a través de la atmósfera, el AMF es una medida de la longitud del camino de la luz en la atmósfera dependiendo del estado de la atmosfera (Sinreich, 2008).

Otra forma de expresar el AMF es mediante la densidad óptica D , suponiendo que la radiación pasa a través del campo de concentración $c(\vec{x})$, bajo la suposición de que la SEA σ es independiente de la presión y la temperatura:

$$D(\lambda) = -\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) \cdot \int_0^L c(\vec{x}) ds = \sigma(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (43)$$

Reemplazando (42) en (43) el AMF ó A se escribe:

$$A = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot V} \quad (44)$$

La ecuación (43) solo es válida para caminos de luz bien definidos entre la posición del sol y el observador, como por ejemplo las observaciones directas al sol o a la luna. Una aproximación más completa (Hönninger, 2002) de la transferencia radiativa para la técnica MAX-DOAS es la mostrado en la Figura 14:

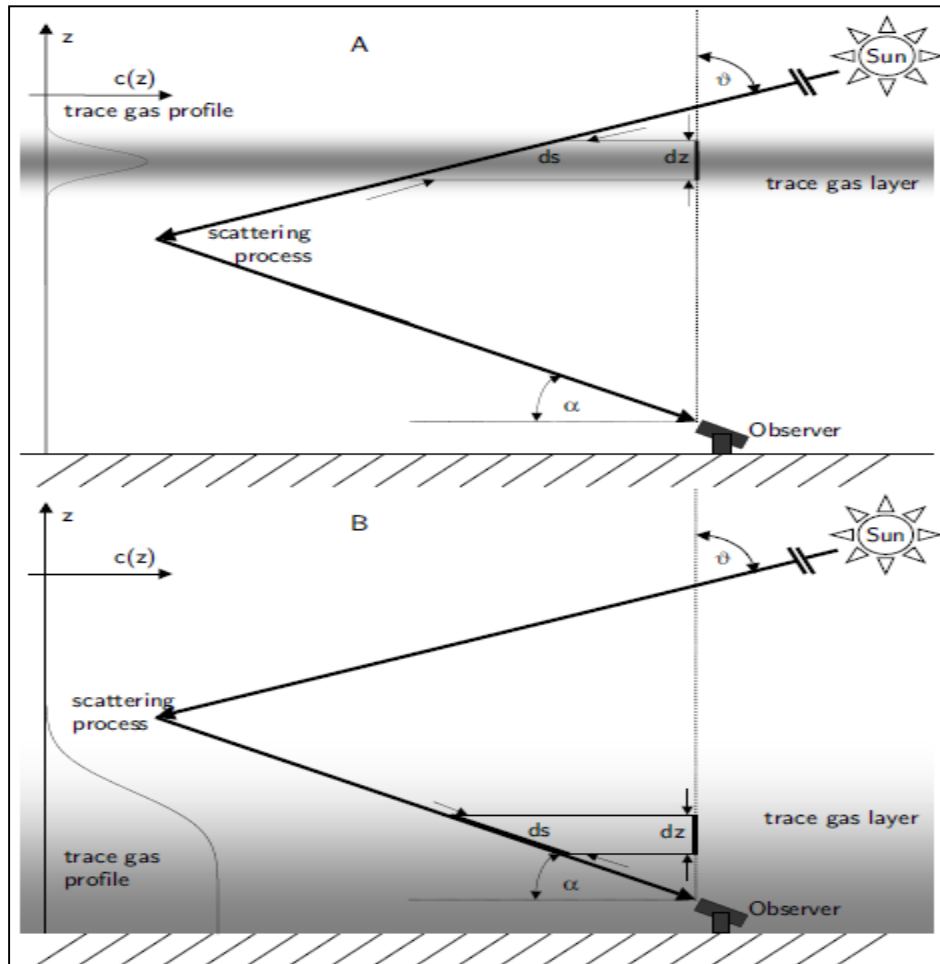


Figura 14. Geometría de observación para DOAS desde tierra usando luz dispersada. La luz entra a la atmósfera para un AZS ϑ . Suponiendo una sola dispersión de la luz para una AE α . LA SCD (integral a lo largo de ds) es más grande que la VCD (integral a lo largo de dz), con un AMF que es el factor de conversión entre ambas. La parte A representa la situación para una capa de gas estratosférica, la parte B es la representación para una capa de gas traza en la tropósfera.

Para el caso de la Figura 14 A, la cual representa una capa de gas en la atmosfera alta, por ejemplo una capa de absorción estratosférica la integral de la ecuación (43) es calculada a lo largo de la línea recta entre el sol y la posición del proceso de dispersión (despreciando la refracción); a lo largo del camino entre los procesos de esparcimiento y el detector no se

consideran absorciones adicionales, entonces el elemento diferencial de línea para un AZS ϑ dado es $ds = dz/\cos(\vartheta)$ con dz como elemento diferencial de la línea vertical. Entonces la SCD estratosférica SCD_{strat} se calcula como sigue:

$$SCD_{strat}(\vartheta) = \int \rho(\vec{x})ds = \int \rho(z) \frac{dz}{\cos\vartheta} = \frac{V}{\cos\vartheta} \quad (45)$$

Despreciando la refracción, el AMF es aproximadamente:

$$A_{strat}(\vartheta) = \frac{S_{strat}(\vartheta)}{V} = \frac{1}{\cos(\vartheta)} \quad (46)$$

en la ecuación (46) se observa que el AMF A estratosférico A_{strat} solo depende del ASZ ϑ .

La situación cambia para una capa de gas traza cerca de la superficie de la tierra, como se muestra en el esquema de la Figura 14 B, por ejemplo para absorbentes confinados en la capa límite y por debajo de ella, los procesos de esparcimiento ocurren arriba de la capa de absorción y entonces el camino de la integral de la ecuación (43) es calculado a lo largo de la línea recta entre el detector y la posición de los procesos de dispersión. Ahora a lo largo del camino entre los procesos de dispersión y el sol no se considera absorción. El elemento diferencial de línea puede ser expresado para un AE α del telescopio como $ds = dz/\sin(\alpha)$. Así la SCD troposférica S_{trop} es calculada como:

$$SDC_{trop}(\alpha) = \int \rho(\vec{x})ds = \int \rho(z) \frac{dz}{\sin(\alpha)} = \frac{V}{\sin(\alpha)} \quad (47)$$

El AMF de la capa de absorción cerca de la superficie de la tierra es:

$$AMF_{trop}(\alpha) = \frac{SCD_{trop}(\alpha)}{V} = \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad (48)$$

Como muestra la ecuación (48) esta solo depende del AE. Las aproximaciones A_{strat} de la ecuación (46) y A_{trop} de la ecuación (47) son válidos para AZS $\vartheta < 70^\circ$ y AE $\alpha < 20^\circ$ aproximadamente y son buenas aproximaciones para mediciones de gases absorbentes estratosféricos (Frank, 1991) y troposféricos (Hönninger, 2002) respectivamente.

Para los perfiles de gas en casos diferentes a los mostrados arriba (casos A y B), el AMF puede ser escrito en una primera aproximación como la superposición del AMF para las capas atmosféricas, donde el gas traza abunda. Para un absorbente con fracción estratosférica y de capa límite, la VCD y la SCD tienen también las dos contribuciones, en este caso el AMF total es escrito (Hönninger, 2002):

$$A_{tot}(\vartheta, \alpha) = A_{strat}(\vartheta) + A_{bl}(\alpha) = \frac{S_{strat}(\vartheta)}{V_{strat}} + \frac{S_{cl}(\alpha)}{V_{cl}} \quad (49)$$

Un ejemplo del tipo de aproximación mostrada de manera general en (49) la expone Hönninger (G. Hönninger, 2004) en la que toma una fracción a de la VCD total que se encuentra por debajo de la altitud de dispersión, obteniendo la siguiente SCD para la aproximación a un sola dispersión:

$$S \approx \left[a \cdot \frac{1}{\sin(\alpha)} + (1 - a) \cdot \frac{1}{\cos(\vartheta)} \right] \cdot V \quad (50)$$

Las aproximaciones expuestas no tienen en cuenta situaciones como múltiples dispersiones, dispersiones dentro de la capa de gas traza, la carga de aerosoles, fenómenos de refracción, constantes fotoquímicas, albedo, etc, por razones como estas calcular el AMF por medio de un modelo radiativo de transferencia de la luz, con todas las consideraciones mencionadas, puede mejorar la precisión de la conversión entre la S y V .

7. MONTAJE EXPERIMENTAL.

Para la medición de las concentraciones de gases en la atmósfera en esta investigación, se usa una configuración pasiva de DOAS, en la que se utiliza como fuente de luz el sol, el arreglo básico de esta configuración se muestra en la Figura 15.

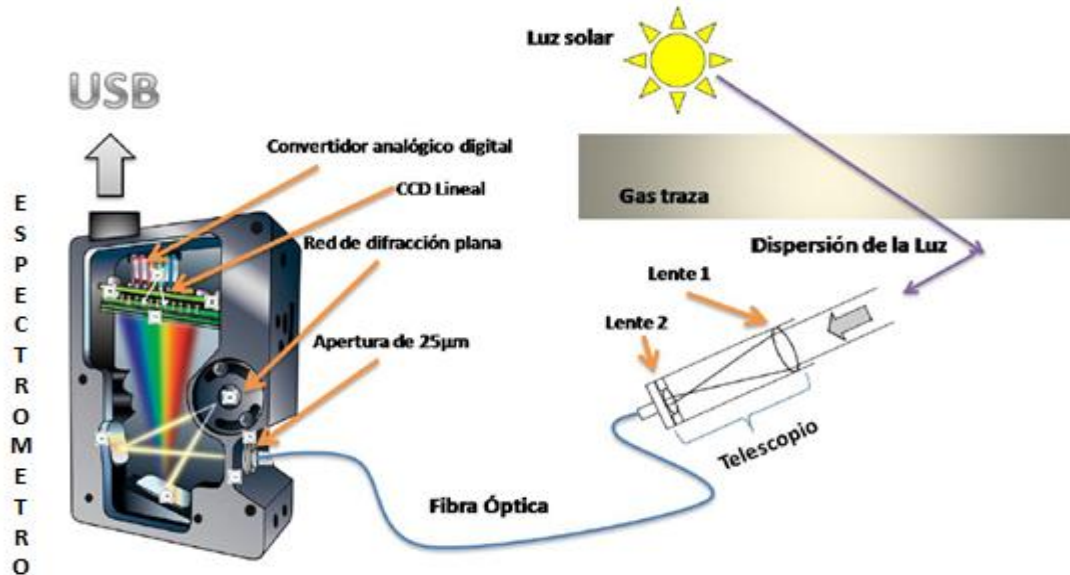


Figura 15. Esquema de los elementos básicos usados para hacer DOAS Pasivo: Espectrómetro, fibra óptica, y telescopio. Modificado de (Alvarado, 2011).

El telescopio refractor proporcionado por el grupo de óptica cuántica GOCUV de la Universidad del Valle, cuyo esquema se muestra en Figura 16:

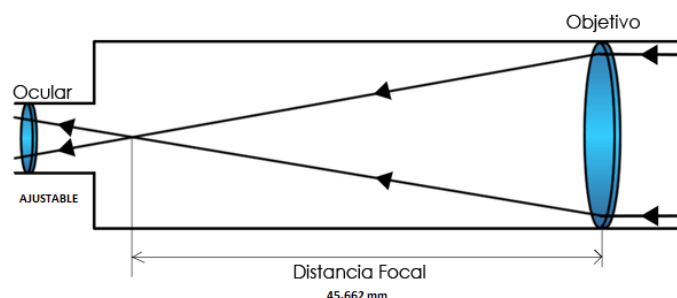


Figura 16. Telescopio Refractor.

El lente objetivo de este telescopio posee una distancia focal de 45.662 mm y un diámetro 12mm, el ocular de 5mm de diámetro es ajustable a la distancia focal del objetivo disponible. La relación focal definida como Distancia Focal/Diámetro, para este caso particular es de $45.662\text{mm}/12\text{mm} = 3.805$. Se antepuso al objetivo un pinhole de aproximadamente 1 mm de diámetro, con el fin de restringir la cantidad de luz que entra al espectrómetro y así evitar que se sature fácilmente. El telescopio posee un campo visión verdadero máximo posible de 1.25° ¹⁴. Como se ilustra en la Figura 15, la luz es transferida del telescopio al espectrómetro por medio de una fibra óptica de la firma Ocean Optics con longitud de 2m y un núcleo de diámetro de $50\mu\text{m}$. El espectrómetro esquematizado en Figura 17, de la firma Ocean Optics es el USB4000 VIS-NIR (Ocean Optics a Halma Company, 2016)¹⁵; diseñado en la configuración Czerny-Turner, tiene una apertura de entrada de $25\mu\text{m}$ por donde entra la luz, la cual es colimada por un espejo y proyectada una rejilla de difracción de 600 líneas/mm ajustada para cubrir un rango espectral de 350 a 1000 nm, la rejilla dispersa la luz en sus componentes espectrales enviándola a un segundo espejo que enfoca y dirige la luz hacia una lente cilíndrica, cuyo objeto es reducir las aberraciones y aumentar la eficiencia de recolección de la luz, esta lente esta fija al detector, el cual es una CCD (*Charge Couple Device*) lineal (Toshiba TCD1304AP) de 3648 fotodiodos o pixeles; la dimensión de cada pixel es de $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$. Una vez llega la luz al detector es procesada digitalmente por un conversor A/D de 16 bits, cuenta con una resolución espectral óptica o ancho de línea de 2 nm FWHM (*full-widthhalf-maximum*) sobre el rango de medición entre los 500 y 550 nm. El espectrómetro cuenta con un tiempo de integración de entre 3.8 ms a 10 segundos. En la Figura 18 se muestra la respuesta espectral del detector CCD.

¹⁴ <https://www.handprint.com/ASTRO/ae3.html#TFOV>.

¹⁵ <https://oceanoptics.com/product/usb4000-vis-nir/>



Figura 17. Principales componentes del espectrómetro USB4000 de la firma Ocean Optics. 1) Conector para la fibra. 2) Apertura de entrada de 25 μm . 3) Filtro Óptico. 4) espejo colimador. 5) Rejilla de difracción. 6) espejo de enfoque. 7) lente cilíndrica. 8) Detector. 9) y 10) Filtros para mejorar el rendimiento del espectrómetro. Tomado de (Ocean Optics, 1989-2017)

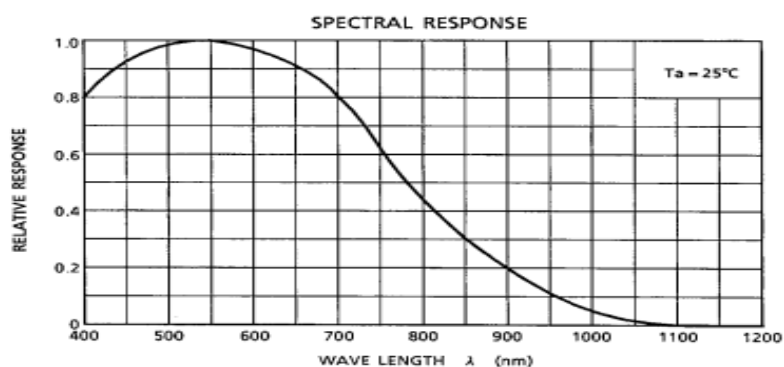


Figura 18. Respuesta espectral de la CCD lineal Toshiba TCD1304AP. Tomado de (TOSHIBA CORPORATION, 2001)

El espectrómetro se controló vía USB usando el software Spectrasuite (Ocean Optics a company of Group Halma, 2012) de la firma Ocean Optics basado en Java; spectrasuite se ejecuta desde plataforma Linux. Cada espectro de luz medido fue guardado en archivo .txt, con el fin de tener la posibilidad de calcular las ΔSCDs en diversos paquetes computacionales, en esta investigación se trabajó con DOASIS para extraer dichas ΔSCDs de los espectros luz medidos.

La configuración pasiva de DOAS, incluye otro arreglo experimental denominado DOAS multi-ejes o MAX-DOAS (por sus siglas en inglés: Multi Axis-DOAS) la cual permite conocer la distribución espacial de varios gases traza a partir de la medición de espectros de luz esparcida a diferentes ángulos de elevación y dirección, esta configuración es altamente sensible a los gases traza ubicados en la atmósfera baja (G. Hönniger, 2004) (U. Platt, J. Stutz., 2008).

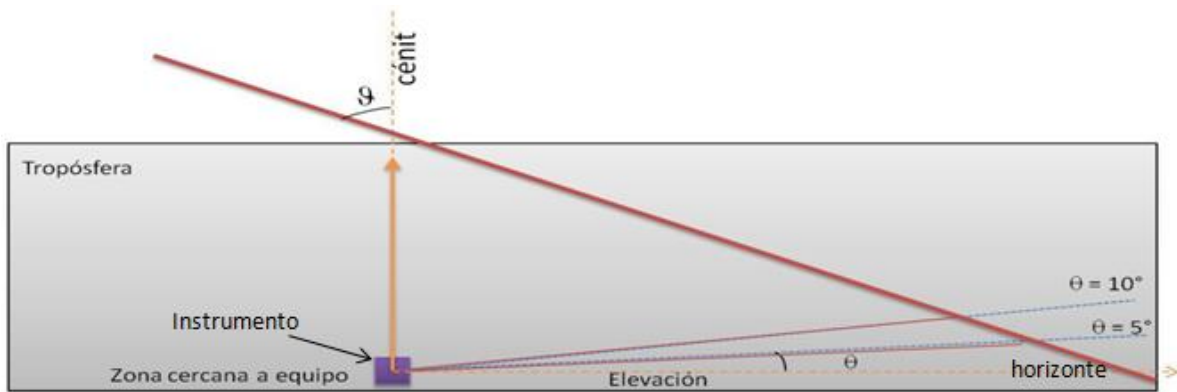


Figura 19. Medidas DOAS a diferente ángulo de elevación. Arreglo experimental DOAS multi-ejes Modificado de (Alvarado, 2011).

La Figura 19 muestra un esquema del montaje experimental, en el que el instrumento es ubicado en un punto y dirección fijos, el telescopio debe barrer diferentes ángulos de elevación (AE), esto se consigue construyendo un montaje electro-mecánico mostrado en la Figura 20, en el que un servomotor mueve el telescopio, garantizando la posición angular del mismo. El motor es controlado por un usuario vía puerto serial, mediante la herramienta Gráfica GTKTerm. Se mide un espectro de luz dispersada cada 1.8° (esto equivale a un paso del servomotor utilizado) a partir de 0° en el que el telescopio apunta hacia el horizonte, hasta llegar a 45° , después se varia el ángulo cada 5.4° (esto equivale a tres pasos del servomotor) hasta llegar al ángulo 88.2° y se da un último paso (equivalente a 1.8°), para llegar a 90° , así se mide un total de 35 espectros de luz, es decir, se generan 35 archivos de texto por cada barrido de 0° a 90° que hace el telescopio. El día 3 de mayo de 2016 se hicieron trece (13) barridos o tomas, desde las 9:00 hasta las 11:00 a.m aproximadamente, los días 4 y 6 de mayo de 2016 se hicieron doce (12) barridos o tomas cada día, desde las 9:00 hasta las 11:00 a.m aproximadamente.



Figura 20. Montaje electro-mecánico, diseñado para tener control sobre los ángulos de elevación del telescopio.

El montaje es ubicado sobre la terraza del edificio Espíritu Santo Potes, más conocido como el edificio de ingenierías de la Universidad del Valle, Campus Meléndez, cuya altura es de 19 metros,

tiene como punto GPS: latitud: 3.374577 - longitud: -76.532796 y el telescopio siempre apunta en la dirección Noroeste como se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Zona en que se estudiaron las concentraciones de NO_2 , O_3 y vapor de agua con DOAS multi-ejes. Tomada de Google Earth.

En la Figura 22 se muestra la organización del montaje electro-mecánico, espectrómetro y computador, que conforma el equipo de medición MAX-DOAS versión 1.0. El módulo 1, es la unidad que se encarga de controlar la posición del telescopio, medir y almacenar los datos, el módulo 2 es la unidad electro-mecánica de escaneo. El computador y espectrómetro es alimentado directamente de la red eléctrica. Sobre el telescopio se coloca un nivel tipo burbuja, el cual sirve para garantizar la horizontalidad del telescopio a 0° .



Figura 22. Módulos que componen el MAX-DOAS versión 0.1.

Con el montaje y método experimental anteriormente expuesto se realizó una campaña de medición que incluyó algunos días de los meses marzo, abril y mayo de 2016 de 9:00 a 11:00 a.m aproximadamente.

8. CORRECCIONES SOBRE EL ESPECTRO.

Antes de realizarse el cálculo de las densidades de columnas es necesario "limpiar" las medidas tomadas, del offset electrónico y la corriente oscura, señales propias del funcionamiento de la CCD y que deben ser corregidas de los espectros medidos, pues estas ocultan las variaciones rápidas de los espectros, las cuales permiten la detección de los gases traza. Estas señales se definen de la siguiente manera:

8.1. Ruido Electrónico u *Offset* Electrónico.

El detector produce ruido que puede añadir valores negativos de intensidad baja a la señal medida que no podrían ser interpretados por el convertidor A/D, por esta razón se añade una señal denominada offset electrónico a la medida, para evitar lidiar con estos valores negativos (Filsinger). Para la corrección del offset, este debe adquirirse cuando el espectrómetro no está expuesto a la luz y el tiempo de integración debe elegirse lo más corto posible para evitar cualquier otras señales que no sea el offset electrónico, así por lo general se adquiere a 10000 scan y al menor tiempo de exposición que posee el espectrómetro, que para el caso del USB 4000 es de $10\mu s$, como se muestra en la Figura 23:

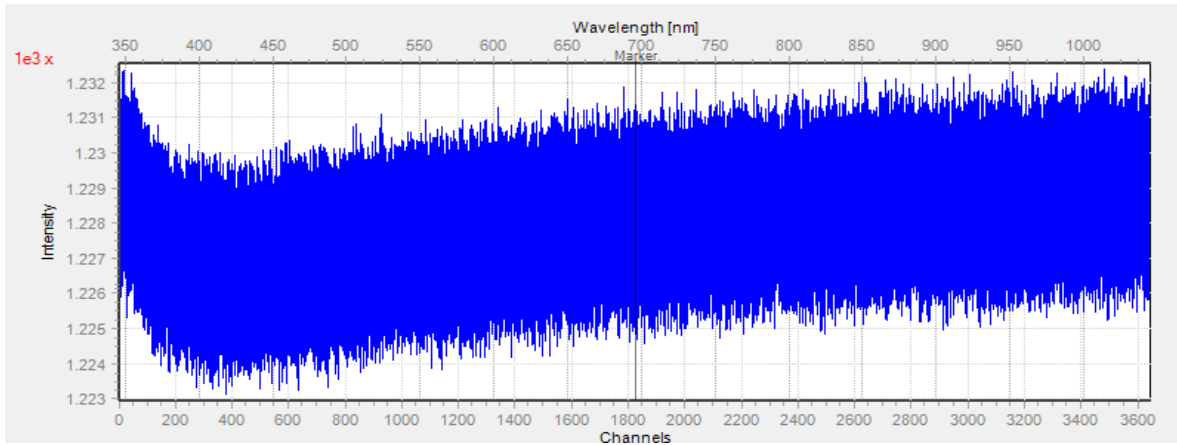


Figura 23. Espectro Offset tomado a 10000 scans y $10\mu s$.

El offset debe ser extraído de los espectros sobre los cuales se realizará la recuperación de las concentraciones, así como de los espectros de corriente oscura. El offset es independiente del tiempo de integración y proporcional a número de scans, por tal razón antes de ser substraído debe ser reescalado con respecto a los espectros medidos, lo cual se hace por medio del número de *scans*, barridos o exploraciones (Kern C. , 2014):

$$I_{corr}(n) = I(n) - \frac{N_{barridos,medición}}{N_{barridos_offset}} \cdot O_{offset}(n) \quad (51)$$

Donde, $I(n)$ es la intensidad medida para cada pixel n , $O_{offset}(n)$ es el offset electrónico y N es el número de barridos con el cual cada espectro fue grabado.

8.2. Corriente Oscura (Dark Current).

Cuando el espectrómetro se encuentra en condiciones oscuras, es decir, en ausencia de luz aparece una señal que se superpone al espectro medido, y es debida a la excitación de los electrones en la CCD, debido a variaciones térmicas, estas excitaciones son proporcionales al factor de Boltzmann $e^{-\Delta E/kT}$ (Filsinger). La señal de corriente oscura es medida en ausencia luz, a temperatura constante se asume que la corriente oscura es proporcional al tiempo de integración de la medida y además se le debe substraer el offset electrónico. Cuando esta señal es corregida de las medidas, esta debe ser escalada con el tiempo de integración de la medición, (el cual es producto del número de *scans* y el tiempo de exposición de un solo espectro) antes de ser substraído, así (Kern C. , 2014) (Kraus, 2006):

$$I_{corr}(n) = I(n) - \frac{t_{int,medición}}{t_{int,dc}} \cdot D_{dc \sin offset}(n) \quad (52)$$

donde, $I_{corr}(n)$ es la intensidad en el canal n después de la corrección de la corriente oscura, $t_{int,medición}$ es el tiempo de integración del espectro medido, $t_{int,dc}$ es el tiempo de integración del espectro de corriente oscura, $I(n)$ representa la intensidad en el canal n antes de corregir la corriente oscura y $D_{dc \sin offset}(n)$ es la intensidad señal oscura con el offset electrónico ya corregido. A continuación, se muestra un espectro de corriente oscura del espectrómetro utilizado en el experimento USB 4000 de Ocean Optics, tomado en condiciones oscuras, en un cuarto oscuro a temperatura ambiente:

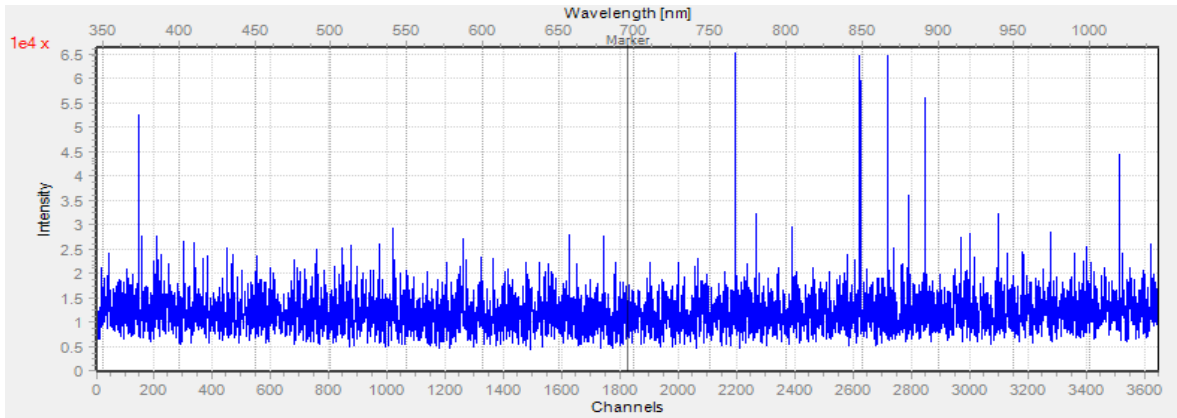


Figura 24. Corriente oscura, tomada a 30 segundos de exposición y 1 scan.

El espectro de corriente oscura de la Figura 24, posee un promedio de 10000 cuentas, las cuales se reducen con menores tiempos de integración. En el espectro de corriente oscura de la Figura 24, se puede observar muchos picos que probablemente ocurren debido a errores en el detector CCD (Filsinger).

En este trabajo se decidió grabar un espectro oscuro al inicio, otro al final de cada barrido (entiéndase por barrido, los espectros grabados entre 0° y 90°), se promedian y este espectro oscuro promediado es el utilizado para corregir las mediciones. El espectrómetro no fue refrigerado o ventilado, por tanto no tuvo una temperatura estable, por tal motivo, su amplitud es mucho más grande que la de otros espectros reportados en la literatura (Filsinger) (Sinreich, 2008) (Dix., 2007).

8.3. Líneas de Fraunhofer.

En las técnicas pasivas de DOAS, el sol es la fuente de luz principal, del cual se toman los espectros que se registran para hacer las mediciones. En principio el espectro solar es aproximado a el espectro de un cuerpo negro radiante, pero debido a la atmósfera del sol, a este espectro realmente se le sobreponen profundos hundimientos denominados líneas de absorción, las cuales son un "huella" de los elementos que componen su atmósfera, estas líneas fueron observadas por primera vez por el físico Joseph von Fraunhofer (1787-1826), quien fue el primero en investigarlas de manera sistemática, así las líneas de Fraunhofer toman su nombre en honor a este físico.

Estas líneas de Fraunhofer, pueden ser varios ordenes magnitud mayores que las líneas de absorción debidas a los gases traza en la atmósfera terrestre, y pueden distorsionar los valores de las medidas realizadas en tierra, si no son removidas antes de realizar del análisis (Sinreich, 2008). Por esto un espectro de referencia de Fraunhofer (ERF) es incluido, el cual también se considera como espectro I_0 . En la literatura se hacen varias recomendaciones para seleccionar el espectro ERF, a continuación, se comentan algunas:

- Tomar de la literatura un ERF de muy alta resolución, el cual es grabado desde el espacio y convolucionarlo con la función H del espectrómetro (proceso que será explicado más adelante), lo cual no permitirá tener en cuenta completamente las absorciones de Fraunhofer medidas y conduciría a estructuras residuales muy elevadas debido a la gran densidad óptica de las líneas de Fraunhofer (Dix., 2007).
- Aunque en la práctica se busca adquirir un ERF en un sitio y tiempo en el que la absorción de la atmósfera de la tierra sea la menor posible, puede existir aún una reducción pequeña en la variaciones rápidas recuperadas (señal de absorción) que indican presencia de los gases traza, que están incluidas en el ERF, esta reducción puede ser calculada de manera aproximada mediante un algoritmo de corrección, así el ERF debe ser seleccionado cuidadosamente de los espectros medidos (Sinreich, 2008).
- En la campaña CINDI para mediciones DOAS centradas en NO_2 troposférico la mejor aproximación es dividir por ERF que contiene la misma cantidad de NO_2 estratosférico, la cual puede ser el zenit medido durante cada ángulo de elevación. Infortunadamente, los barridos para los instrumentos en esta campaña no pudieron ser sincronizados, entre los diferentes instrumentos, resultando en que las cantidades de las columnas observadas con cada referencia seleccionada pueden ser diferentes para cada instrumento, debido a la variabilidad temporal del NO_2 troposférico. Entonces, se escogió usar un ERF para un zenit

cercano al mediodía local, para lo cual, se asignó media hora para la medición de los espectros referencia, de modo que un espectro podría ser seleccionado sin nubes rotas del campo de visión, lo cual es importante porque la nube altera significativamente las cantidades de NO_2 y O_4 troposférico (H.K Roscoe and others, 2010). Además, durante la campaña se notó que para análisis a grandes SZA, otras correcciones pueden ser necesarias para cuantificar las temperaturas bajas a las cuales absorbe el NO_2 estratosférico, o se debe usar una referencia del SZA diferente a la del medio día (H.K Roscoe and others, 2010).

- El ERF puede ser un solo espectro escogido cuidadosamente de un conjunto de espectros o un nuevo ERF por cada serie de diferentes direcciones de visión. En el primer caso, usualmente un ERF es fijado, tomado para un ángulo SZA pequeño y una observación geométrica del zenit en la que la absorción de los gases traza sea mínima (G. Hönninger, 2004).

8.4. Efecto Ring.

Shefov en 1959 y Grainger y Ring en 1961 descubrieron que la profundidad de las líneas de Fraunhofer en la luz esparcida es menor que la observada en la luz directa, este efecto se conoce como efecto Ring, el cual produce una significativa limitación en la precisión de la detección remota de gases traza; este aparente llenado de las líneas de Fraunhofer es consecuencia principal del scattering Rotacional Raman (M. Vountas, 1998) , es decir, un tipo de dispersión inelástica en la cual, los fotones incidentes sobre molécula, la excitan a un nivel rotacional y/o vibracional más alto o más bajo en la molécula, debido a esto los fotones posteriormente dispersados pierden o gana energía, siendo desplazados ligeramente en frecuencia; dado que la probabilidad de que un fotón fuera de la línea de Fraunhofer pierda o gane energía es mayor en comparación con un fotón en el centro de la línea, la línea parece estar llena (Filsinger). Aunque el efecto Ring es solo un pequeño porcentaje de un orden de magnitud, considerarlo es esencial, de lo contrario las líneas de Fraunhofer no pueden ser perfectamente corregidas, lo cual conduce a que las estructuras residuales con las que se hace el análisis queden demasiado grandes para permitir el análisis de gases traza débiles, por esta razón el espectro Ring $R(\lambda)$ es calculado e incluido en el análisis (Dix., 2007) .

La magnitud del efecto Ring depende la longitud del camino atmosférico de los fotones entrantes al espectrómetro, así cuanto más largo el camino recorrido por los fotones en la atmósfera baja donde la densidad del aire es mal alta, es más probable que se dé un evento de dispersión Raman, por tanto el efecto Ring depende por ejemplo del ángulo zenit solar, de la presencia de nubes y la concentración de aerosoles en la atmósfera (Kern C. , 2014).

El espectro Ring para esta investigación es extraído del EFR previamente seleccionado, y se muestran los espectros Ring calculados en una sección posterior.

8.5. Procedimiento de Calibración de la longitud de Onda con el Espectrómetro.

Antes de hacer el cálculo de las concentraciones se debe crear y aplicar una "regla" a todos los espectros de luz dispersada medidos, que permita definir una asignación confiable de los canales del espectrómetro con las longitudes de onda del espectro electromagnético, para poder analizar e interpretar los datos de manera correcta. A la creación de esta "regla" que nos permite medir, se le llama procedimiento de calibración de longitud de onda, y para desarrollarlo se ha utilizado los procedimientos propuestos en el manual Mini MAX-DOAS - an Introduction (Filsinger) y el asistente de calibración del software DOASIS (Kraus, 2006). El asistente de DOASIS calcula un polinomio de calibración a partir de un espectro con características de longitud de onda bien conocidos, mediante un ajuste de mínimos cuadrados. En este trabajo se utiliza el espectro de la lámpara de mercurio. Los pasos que seguir para obtener el polinomio de calibración con ayuda del asistente de calibración DOASIS son:

1. Se graba con el espectrómetro utilizado para realizar las medidas en campo un espectro de Hg en el laboratorio, que contenga picos lo mejor definidos posibles, a este espectro se le corrige el espectro oscuro y el offset. El espectro de Hg medido y corregido se muestra en la Figura 25.

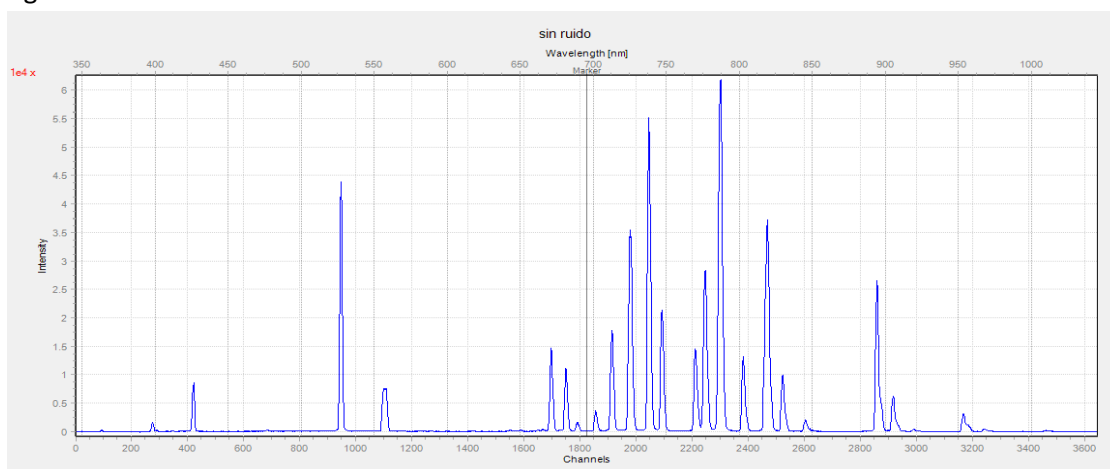


Figura 25. Espectro del mercurio sin el ruido.

2. Con la ventana del espectro de mercurio en primer plano, inmediatamente arriba se inicia el asistente de calibración, para lo cual, se ubica el cursor del ratón en el menú *Data*, como se muestra en la Figura 26.

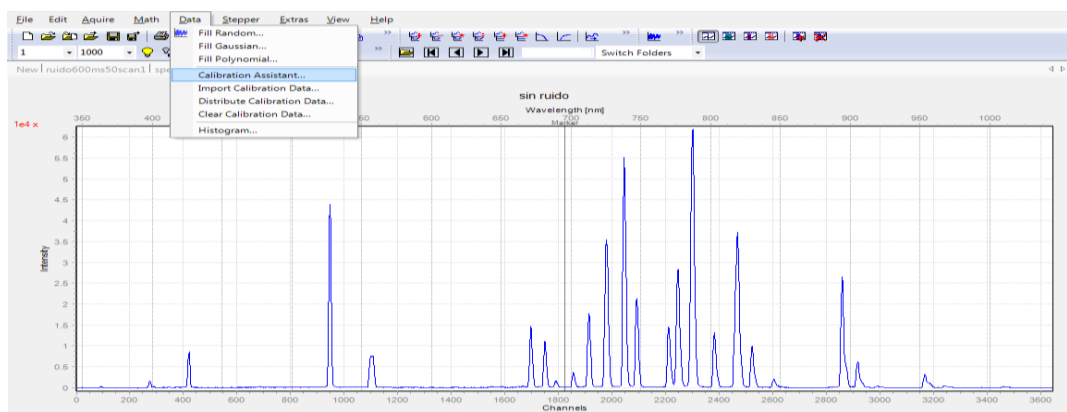


Figura 26. Iniciando asistente de calibración.

3. Se da click sobre la opción *Calibration Asistent*, y se muestra la siguiente pantalla:

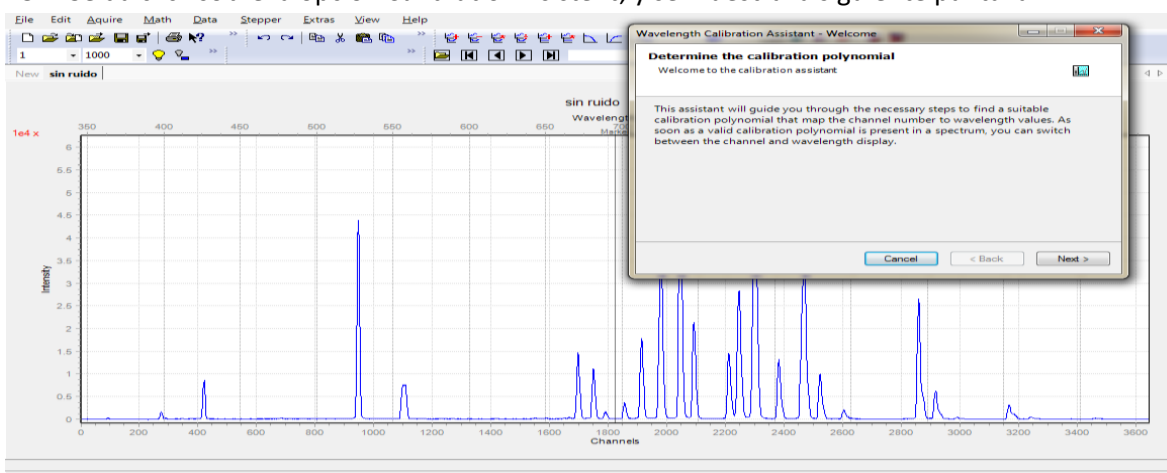


Figura 27. Primera ventana del asistente de calibración.

En esta pantalla DOASIS hace una presentación y bienvenida rápida al asistente de calibración, y se da click en *Next*.

En la pantalla aparece una ventana denominada: *determine the calibration polynomial*, en ella se asigna una longitud de onda a su respectivo canal, como se muestra en la Figura 28.

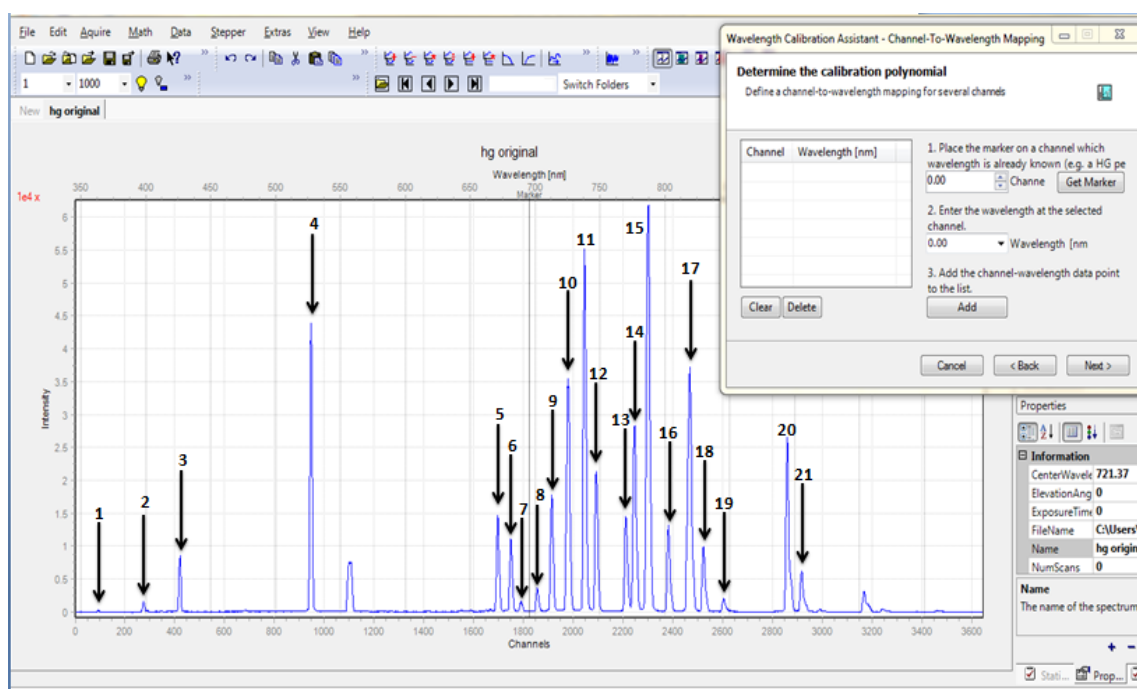


Figura 28. Picos seleccionados para obtener el polinomio de calibración.

Para hacer esta asignación lo más correcta posible me remito a la base de datos de espectros atómicos del NIST la cual proporciona un registro confiable de los picos medidos y calculados del espectro de una lámpara de mercurio, esta base de datos es creada por el Instituto Nacional de Normas y Tecnología¹⁶ (**NIST** por sus siglas en inglés, *National Institute of Standards and Technology*).

Los picos seleccionados para la calibración están indicados con una flecha negra en la Figura 28, los cuales están en el intervalo de longitud de entre 350 nm a 950 nm aproximadamente.

Notar que hay un pico entre el 4 y el 5 que no fue seleccionado pues, según el NIST este no es un pico propio del espectro de Hg, en realidad son varios picos aparentemente superpuestos, los cuales no se pueden diferenciar uno de otro, debido a que la resolución del espectrómetro no es la adecuada para resolver estos picos, por esta razón este "pico" no se incluyó en el análisis de calibración.

A partir del pico 5 en adelante corresponde a longitudes de onda del Argón, esto debido a que en la lámpara de mercurio se incluyen trazas de este material en su construcción (Craig J. Sansonetti, 1996).

Ahora, si consideramos que la forma natural del ancho de las líneas espectrales no solo depende de la resolución espectral del aparato de medida, sino también de propiedades físicas (Demtröder,

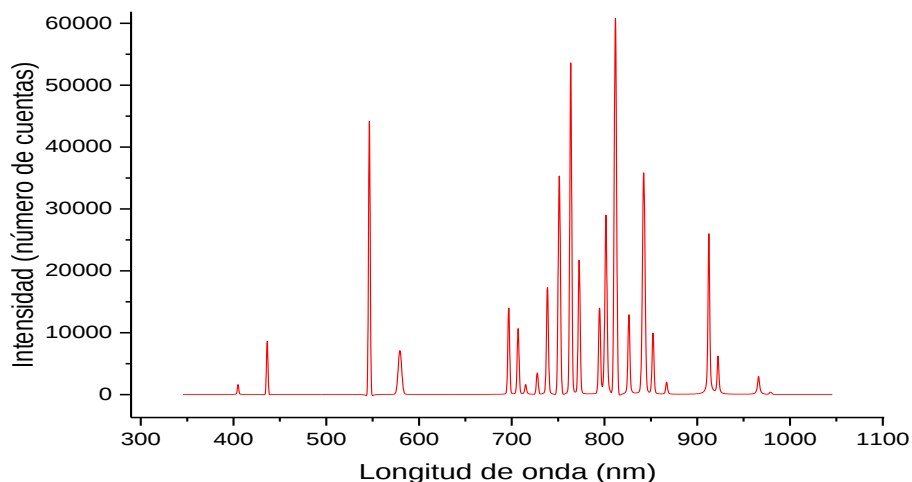
¹⁶ <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Atoms, molecules and photons. An introduction to Atomic-, molecular- and quantum physics. Second edition., 2010) tales como:

- La vida media de un estado atómico involucrado en la transición: la absorción o emisión de radiación en el átomo excitado puede liberar la energía de manera espontánea, esta es descrita por un modelo clásico de oscilador armónico amortiguado, la solución a este tipo de oscilador es pasada al plano de las frecuencias por una transformada de Fourier, de esta se puede obtener la densidad espectral de potencia de radiación, la cual posee un **perfil lorentziano** (Demtröder, Atoms, molecules and photons. An introduction to Atomic-, molecular- and quantum physics. Second edition., 2010). De este perfil puedo obtener el **FWHM** el cual es llamado ancho de línea natural, porque es causada por la emisión espontánea del átomo, sin ningún tipo de influencias externas.
- Las colisiones: pueden reducir el tiempo de vida del estado excitado y aumentar su ancho. La forma de las líneas espectrales ensanchadas debido a la presión entre moléculas es descrita por una función **lorentziana**. Esta presión es diferente para cada especie molecular. El ensanchamiento de las líneas espectrales no solo depende la especie química molecular en particular, sino también de los gases circundantes (U. Platt, J. Stutz., 2008).
- Desplazamiento Doppler: Los átomos en un gas se mueven con una velocidad media v , dependiendo de su masa y de la temperatura del gas. Esto conduce a un desplazamiento Doppler de la frecuencia de radiación emitida o absorbida. La distribución estadística de las velocidades de muchos átomos en un gas es **gaussiana** (Demtröder, Atoms, molecules and photons. An introduction to Atomic-, molecular- and quantum physics. Second edition., 2010).

De los tres fenómenos físicos expuestos anteriormente, el ancho natural de la línea es despreciable comparado con el ensanchamiento Doppler y/o por presión. En particular en el rango espectral UV el ensanchamiento Doppler (Gaussiana) es comparable al ensanchamiento por presión (Lorentziana). Así, la forma de la línea resultante puede ser obtenida mediante la convolución de las líneas de Gauss y Lorentz, la cual es conocida como **perfil de Voigt**. Esta convolución solo se puede hacer por cálculo numérico y existen numerosas aproximaciones de Voigt que tratan de describir estas contribuciones. Ya que el proceso de absorción es el inverso de la emisión, los conceptos expuestos, también describen la forma de las líneas de absorción atómicas o moleculares (U. Platt, J. Stutz., 2008).

Atendiendo lo previamente expuesto se creó un **criterio** para realizar la calibración, el cual consiste en hacer una regresión tipo Pseudo Voigt 1, -pues según (Ulrich P., 2008) considera todos los efectos de ensanchamiento de las líneas espectrales- sobre el espectro de mercurio, y con esta regresión se realiza la calibración. Esta regresión se realizó en el paquete Origin Pro 2016, se muestra en la Gráfica 1.



Gráfica 1. Regresión tipo Pseudo Voigt 1.

Por medio de la regresión se obtuvo el valor medio de cada pico, para longitud de onda y canal como se muestra en la Tabla 2, en las dos primeras columnas. Con esta coordenada nos remitimos al catálogo del NIST y se busca la longitud de onda más cercana a la coordenada de longitud de onda dada por la regresión (esta selección se muestra en las dos columnas intermedias de la Tabla 2), si en el catálogo existen dos o más picos con longitud de onda muy similar, por ejemplo, los picos 404.0576 nm , 404.6565 nm y 404.7740 nm , se descarta uno del otro, por el que tenga mayor intensidad, por tanto, se selecciona para la corrección el pico 404.6565 nm con una intensidad de 12000, asignando así esta longitud de onda al canal 275.7705, luego esta longitud de onda escogida en el NIST se aproxima a dos cifras significativas, pues son las cifras que maneja el asistente de calibración de DOASIS, de igual manera se aproxima el canal, esta aproximaciones se muestran en las dos últimas columnas de la Tabla 2.

Valor medio de los picos tomados de la regresión Pseudo Voigt 1		λ tomadas del NIST (Kramida, 2016)		Datos ingresados al asistente de DOASIS.	
Canal	$\lambda\text{ (nm)}$	$\lambda\text{ (nm)}$ calculada.	Intensidad relativa	<u>λ aproximada del NIST</u>	<u>Canal aproximado</u>
275.77905	404.89	404.65643	12000	404.67	275.78
421.4201	436.34	435.8385	12000	435.84	421.42
948.0039	546.47	546.0750	6000	546.07	948.00
1698.48731	696.75	696.5430	10000	696.54	1698.49
1750.87414	706.86	706.72218	10000	706.72	1750.87
1792.05979	714.99	714.7041	1000	714.70	1792.06
1857.37373	727.53	727.2985	2000	727.30	1857.37
1915.0456	738.47	738.3980	10000	738.40	1915.05

1980.66158	751.26	751.4652	15000	751.46	1980.66
2046.98581	763.61	763.5105	25000	763.51	2046.99
2093.98038	772.68	772.3760	15000	772.38	2093.98
2212.87719	794.64	794.8176	20000	794.82	2212.88
2247.80666	801.54	801.4785	25000	801.48	2247.81
2302.0150	811.76	811.5311	35000	811.53	2302.01
2383.83271	826.34	826.4521	10000	826.45	2383.67
2468.62743	843.29	842.4647	20000	842.47	2468.63
2525.1182	852.3	852.1441	15000	852.14	2525.12
2606.60435	866.96	866.7943	4500	866.79	2606.60
2862.19578	912.57	912.2967	35000	912.30	2862.19
2919.54206	922.4	922.4498	15000	922.45	2919.54

Tabla 2. Punto medio de cada pico obtenido de la regresión Pseudo Voigt 1.

La Tabla 2 tiene 20 picos, pues la regresión lineal psudo voigt 1 no puedo ser determinada para el pico etiquetado como **1** en la Figura 28.

Los datos contenidos en las columnas 5 y 6 de la Tabla 2 son adicionados de manera manual en la ventana determine the *calibration polynomial*, y se da click en *Next*, como se muestra en la Figura 29:

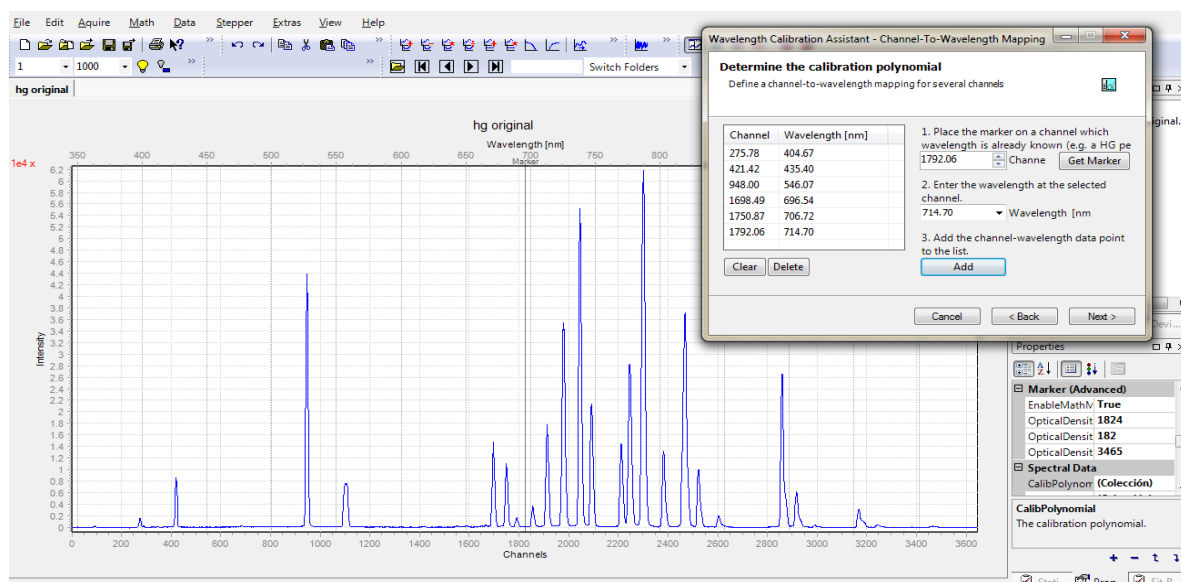


Figura 29. Adición de picos seleccionados para obtener el polinomio de calibración.

A continuación, se selecciona el grado del polinomio:

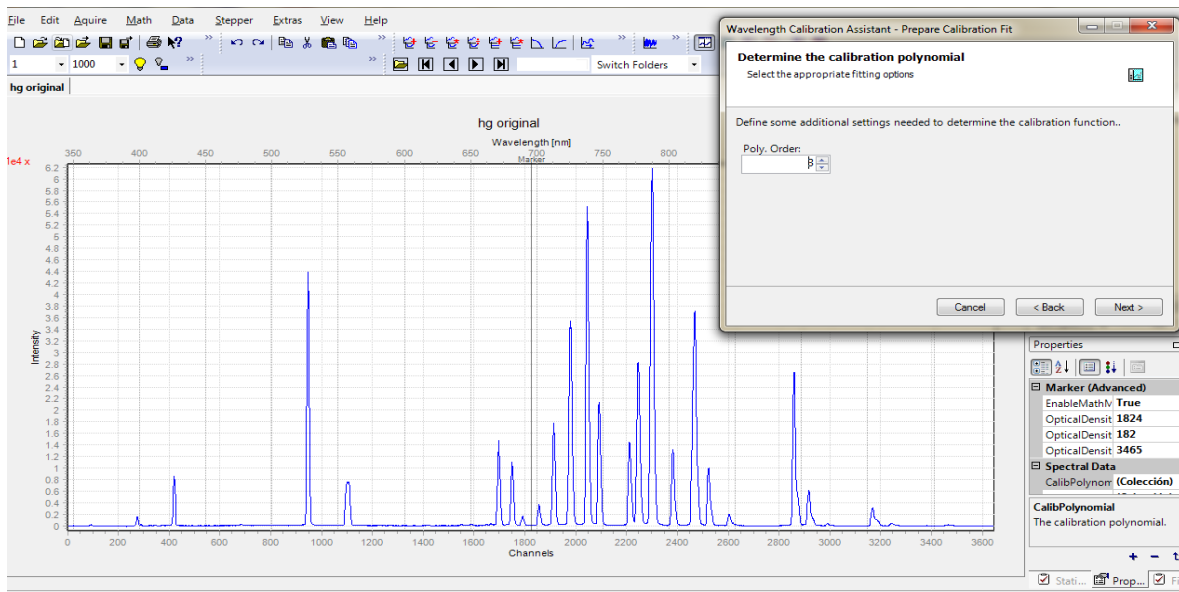
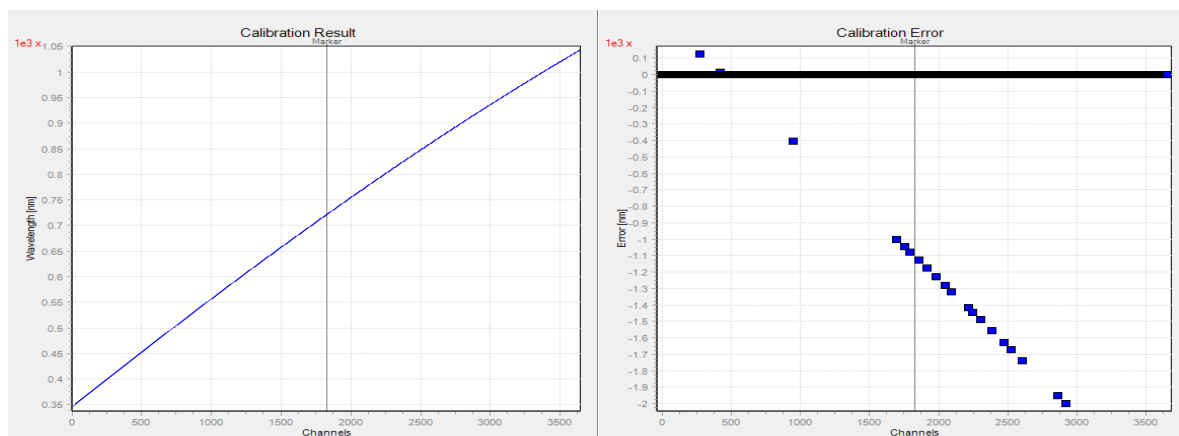


Figura 30. Selección del grado del polinomio.

Se da click en *Next* y se obtiene la gráfica no lineal de orden 3, mostrada a la parte izquierda de la Gráfica 2, cuyos coeficientes son:



Gráfica 2. Regresión no lineal de 3er orden con los datos de la Tabla 2.

Coeff. 0: 345.25 (+/- 0.32806)
 Coeff. 1: 0.21713 (+/- 0.00092276)
 Coeff. 2: -5.1936e-06 (+/- 6.3751e-07)
 Coeff. 3: -5.0359e-10 (+/- 1.261e-10)

Estos coeficientes se aplican sobre el espectro de mercurio, para ser calibrado, a continuación, se muestra la Figura 31 en la que se superpone a este espectro, el espectro de mercurio sin calibrar:

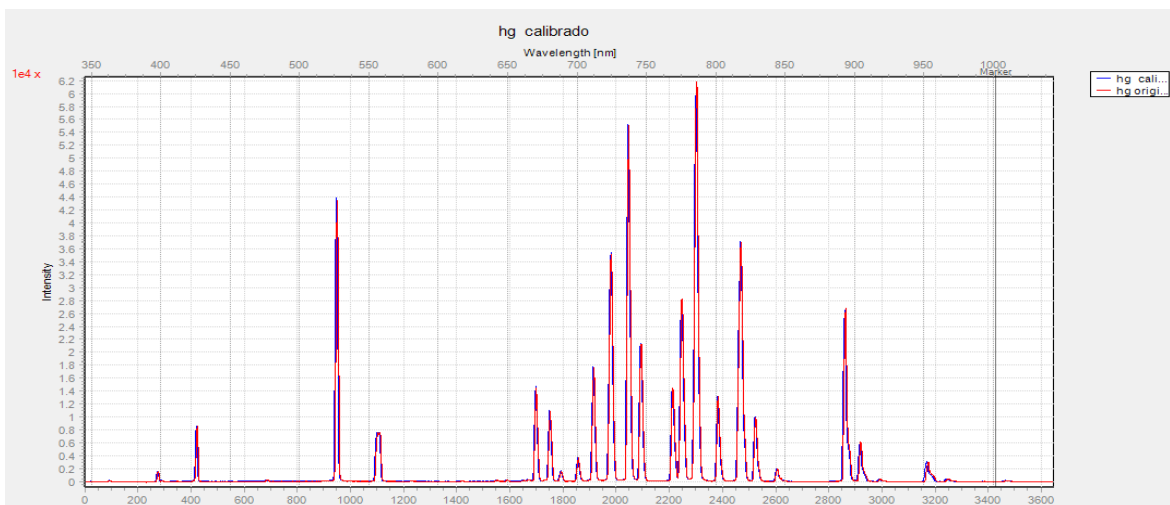


Figura 31. Regresión calibrada (azul) y regresión sin calibrar (rojo).

Observando la Figura 31, se nota un leve corrimiento entre los dos espectros, el cual se debe a la corrección que se realizó con la calibración.

Con los coeficientes obtenidos se calibran todos los espectros de luz dispersada tomados, los espectros oscuros y el espectro offset en este trabajo.

9. CONVOLUCIÓN DE LAS SECCIONES EFICACES DE ABSORCIÓN.

Para determinar la concentración de los gases traza en la atmósfera se requiere incluir en el análisis las secciones eficaces de absorción (SEA) de los gases a identificar, como también de otros gases que pueden absorber de manera significativa en el rango de longitud de onda a analizar. En este análisis se recurre a secciones eficaces de absorción proporcionadas por Instituto Max-Planck para la Química¹⁷, estas SEAs de alta resolución antes de ser incluidas en el análisis DOAS, deben ser convolucionadas con la función H del espectrómetro, esta función es simulada por una línea atómica de mercurio tomada previamente por el espectrómetro con el cual se realizan las mediciones. La convolución suaviza la referencia y remueve las estructuras de alta resolución que el instrumento con el cual se realizó la campaña DOAS en este trabajo no puede resolver debido a su límite de resolución. Las SEAs proporcionadas por la literatura están en unidades de $cm^2/moléculas$, y son dependientes de la longitud de onda, temperatura y presión, aunque en el análisis por lo general se consideran dependientes solo de la longitud de onda. A continuación, se describen los pasos para convolucionar una SEA, utilizando el paquete computacional DOASIS, estos pasos fueron tomados y modificados de (Filsinger):

1. **Selección del kernel de convolución:** Con el espectro de Hg previamente calibrado y corregido de corriente oscura y *offset*, de entre todas líneas del espectro de emisión, se selecciona aquella que este más cercana a los rangos de análisis de longitud de onda donde voy a realizar el análisis espectral y aquella que se acerque más a una forma definida y suave,

¹⁷ www.uv-vis-spectral-atlas-mainz.org

a dicho pico se conoce como kernel de convolución y es parecida a una campana de gauss, en nuestro caso se seleccionó la línea espectral ubicada en 545.8 nm, y sobre ella se ubica la barra *marker* de las herramientas de DOASIS y se resalta en verde todo el pico con *math marker* como se muestra en la Figura 32, hecho lo anterior se guarda en un archivo .sp2, al cual se denominó KERNEL 545.80 nm, nombre que se le dio al archivo que representa la función H del espectrometro utilizado en este experimento (sp2. es uno de los formatos en el que trabaja DOASIS y que a diferencia del formato .txt guarda todas las características del específicas del espectro como coeficientes de calibración, tiempo de integración, etc, es importante tener en cuenta que todos los espectros con los que se trabaja deben ser guardados con el número de scans, el tiempo de integración y coeficientes de calibración).

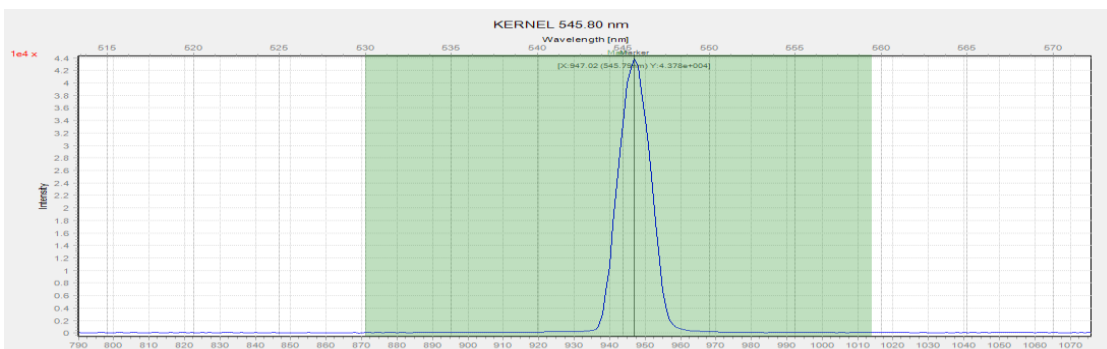


Figura 32. Kernel de convolución seleccionado aproximadamente en la línea de Hg 545.80 nm .

2. Se carga una segunda ventana con un espectro de luz esparcida grabado por el espectrómetro, calibrado y corregido, el cual recibirá la SEA ya convolucionada, como se muestra en la Figura 33, el cual se nombró cf00000:

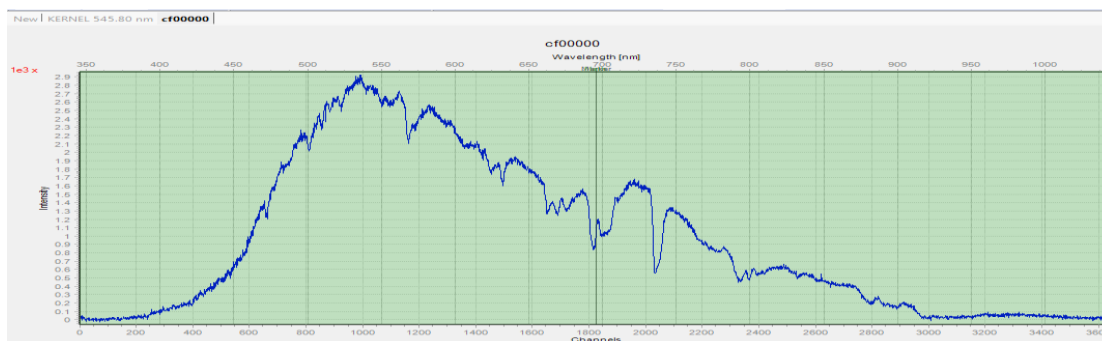


Figura 33. Objetivo sobre el cual recibirá la SEA ya convolucionada.

3. Se carga la SEA de alta resolución tomada de la literatura, para esta ejemplificación se ha tomado la SEA del O_3 de Burrows (2003) 223 °K en el rango de longitud de onda 230-1066 nm la cual se muestra en la Figura 34

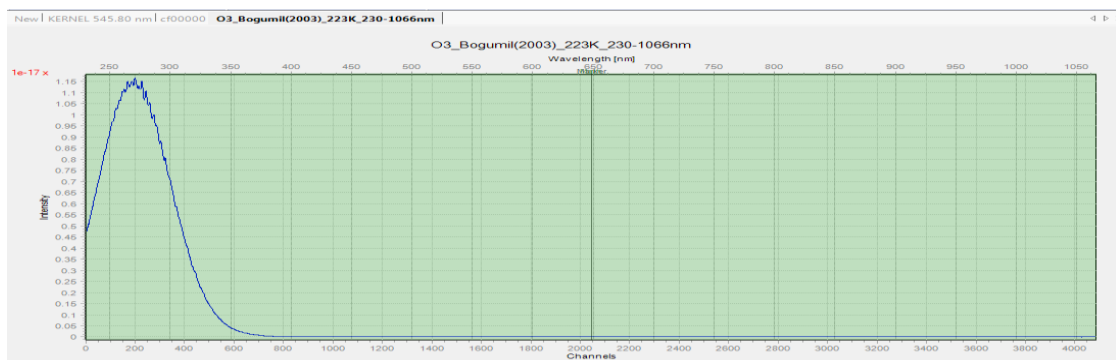


Figura 34. SEA sin convolucionar de O₃ de Burrows (1999) 241 °K en el rango de longitud de onda 230-794 nm.

4. Y teniendo en ventana activa la SEA de alta resolución, doy click en menu Math, luego en *convolute* y emerge el cuadro *Convolution parameters*, el cual se muestra a continuación:

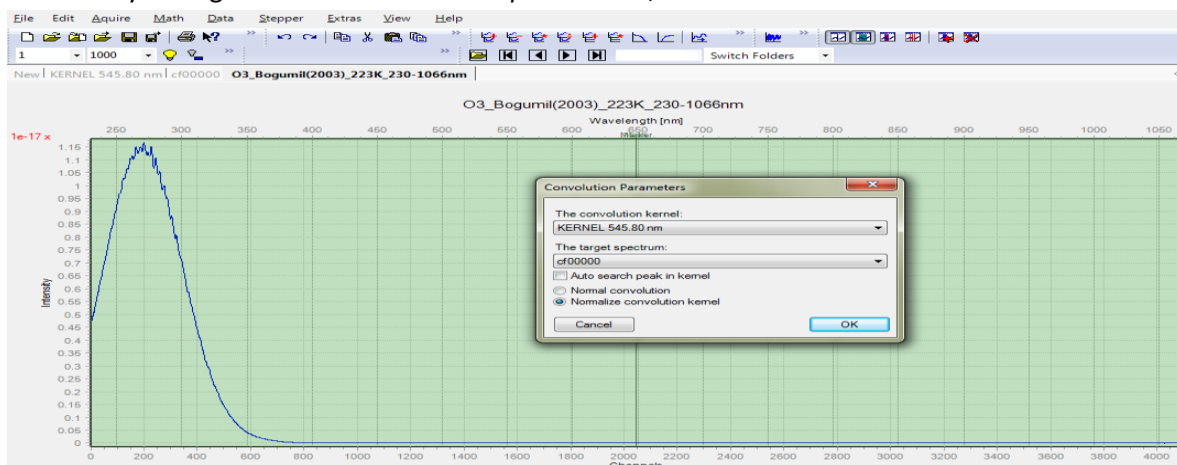


Figura 35. Uso del cuadro convolute parameters.

En la primer pestaña a desplegar del cuadro llamada *The convolute kernel* que se muestra en la Figura 35, se selecciona el archivo correspondiente al kernel de convolución, denominado KERNEL 545.80 nm, en la siguiente pestaña denominada *The target spectrum* se selecciona el archivo cf00000 sobre el cual se escribirá la SEA ya convolucionada, también en este mismo cuadro de dialogo se selecciona la opción *Normalize convolution kernel*, esta opción se escoge cuando el espectro medido se convoluciona con un pico de Hg y finalmente se da clic sobre el botón OK. A continuación, en la Figura 36 se muestra la SEA convolucionada con la función del instrumento.

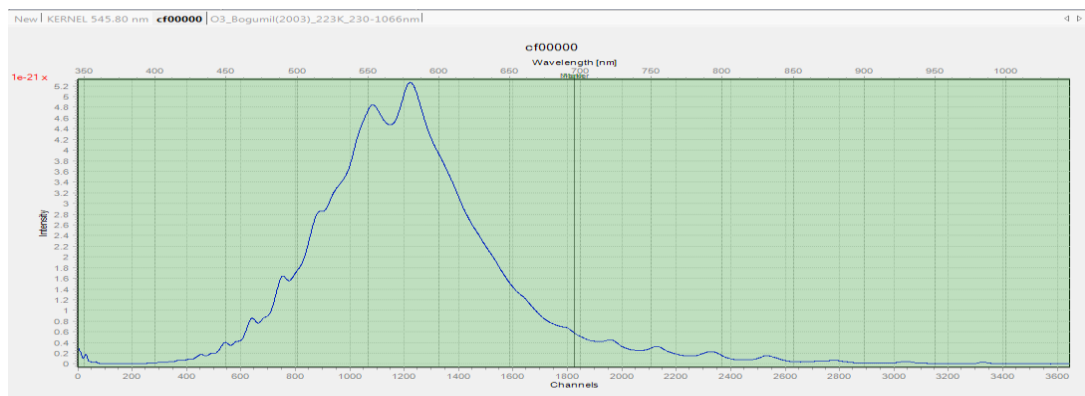


Figura 36. SEA de O_3 convolucionada con la función H del instrumento.

Ya convolucionada se guarda en formato .sp2 por medio de la opción *Save as*, disponible en el menú *file*, con un nombre detallado que permita reconocerla de manera inmediata y con claridad, este mismo nombre coloca al interior de las propiedades del espectro, para seleccionarla fácilmente cuando se construyan los fit escenarios para recuperar las concentraciones. Es importante no guardar el archivo, utilizando el comando *Save*, pues se sobrescribe inmediatamente el archivo de la SEA convolucionada sobre el archivo cf00000 y se perderá de manera definitiva. Finalmente, esta lista la SEA del O_3 para ser incluida en el análisis espectral.

10. CONSTRUCCIÓN DEL ESCENARIO DE AJUSTE PARA LA RECUPERACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS GASES TRAZA O THE DOAS FIT ESCENARIO.

Inicialmente, para la construcción del escenario de ajuste o fit escenario en el software DOASIS, se tuvieron en cuenta los pasos presentados en (Filsinger) los cuales se describirán a continuación:

1. Seleccionar el ERF siguiendo las sugerencias de la literatura y teniendo en cuenta los datos disponibles; se escogió un ERF para cada mes, grabado muy próximo al mediodía local, que alcance un numero de cuentas o intensidad del 90% de la capacidad total del espectrómetro (60000 cuentas), medido a un ángulo de elevación $\alpha = 90^\circ$, los EFR seleccionados son calibrados y corregidos de corriente oscura y el offset. Así el espectro seleccionado como referencia para las mediciones del mes de marzo, fue grabado el 9 de marzo de 2016, a las 12:08 m. aproximadamente con un ángulo cenit de $\vartheta = 70.36^\circ$ ¹⁸, el espectro se muestra en la. Figura 37

¹⁸ <http://www.solartopo.com/solar-orbit.htm>

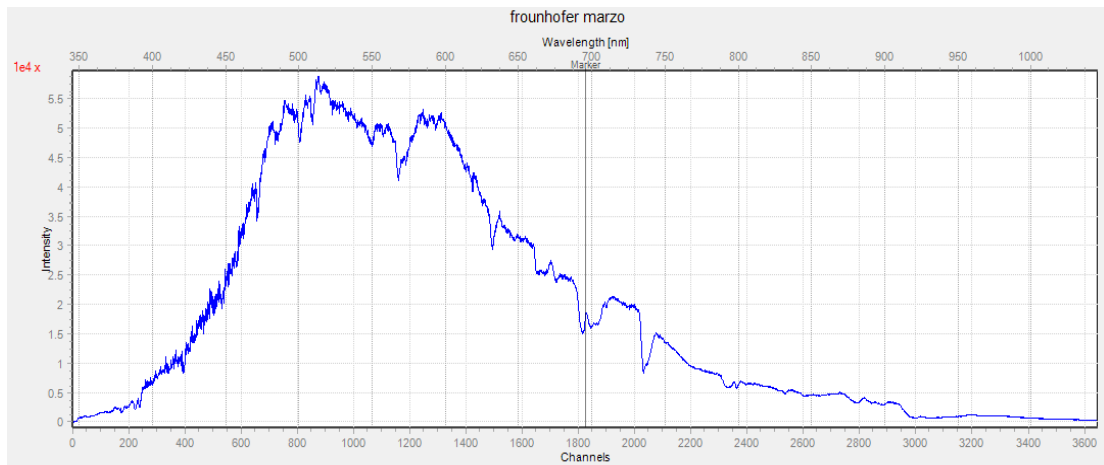


Figura 37. Espectro de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de marzo.

El espectro seleccionado como referencia para las mediciones del mes de abril, fue medido el 1 de abril de 2016, a las 11:36 a. m aproximadamente con un ángulo cenit de $\vartheta=66.57^{\circ 15}$, el espectro se muestra en la Figura 38.

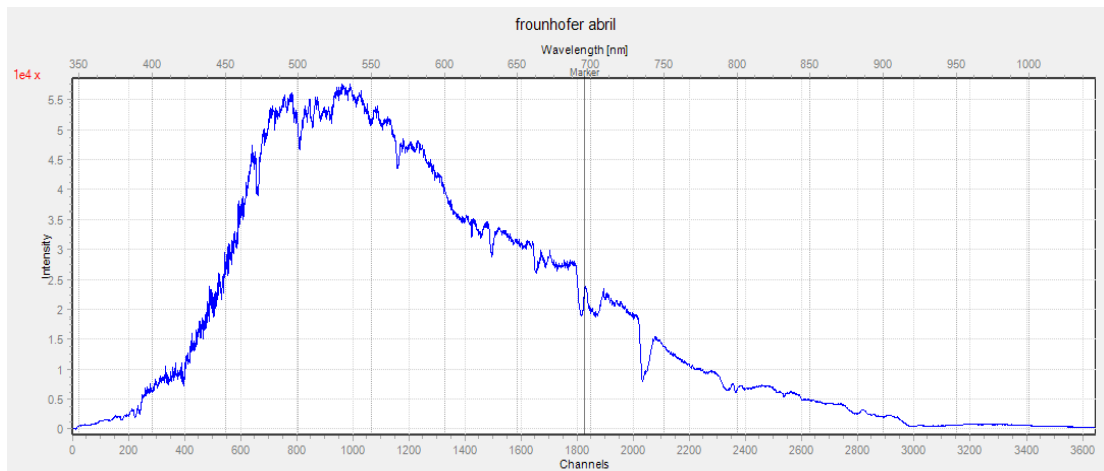


Figura 38. Espectro de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de abril.

El espectro seleccionado como referencia para las mediciones del mes de mayo, fue medido el 4 de mayo de 2016, a las 11:05 a. m aproximadamente con un ángulo cenit de $\vartheta=58.53^{\circ 15}$, el espectro se muestra en la Figura 39.

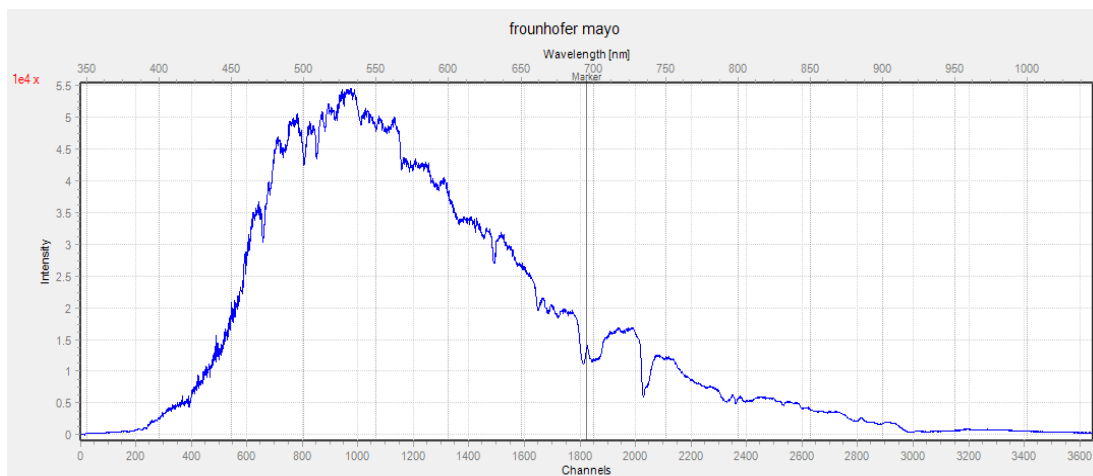


Figura 39. de Referencia de Fraunhofer (EFR) para las medidas del mes de mayo.

Para efectuar este paso se realiza una rutina en un jscrip, la cual realiza específicamente la corrección de errores y calibración de los EFR seleccionados.

2. Se calcula el espectro Ring de los ERF mostrados en la Figura 40, Figura 41 y Figura 42 usando el comando *Ring Spectrum* ubicado en el menú *Math*, a continuación se muestran los Ring calculados para cada EFR seleccionado:

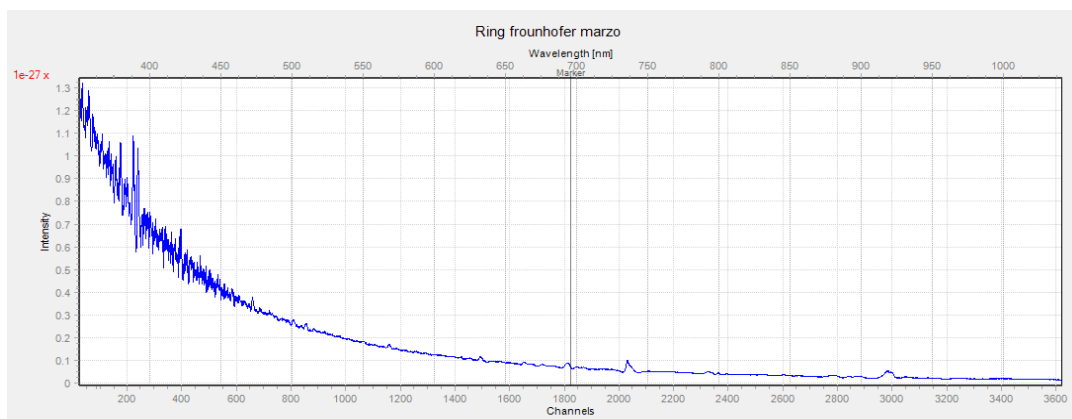


Figura 40. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de marzo.

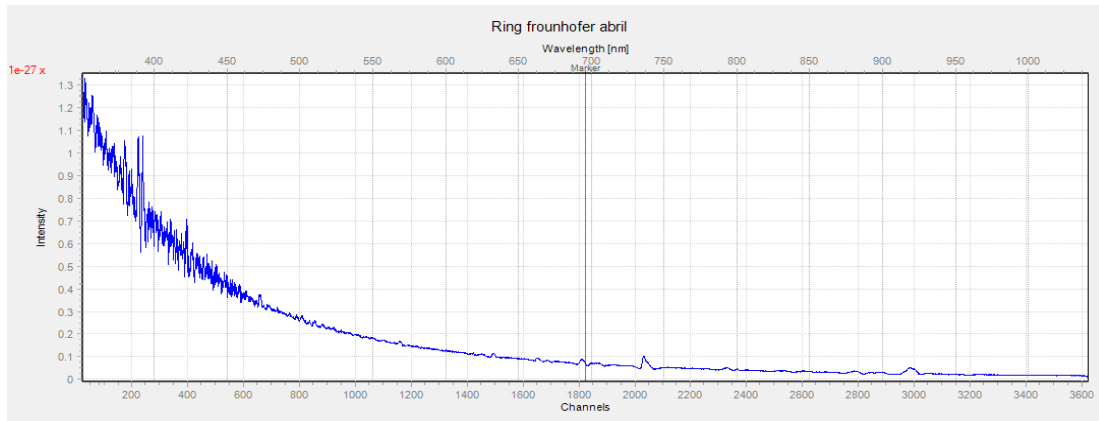


Figura 41. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de abril.

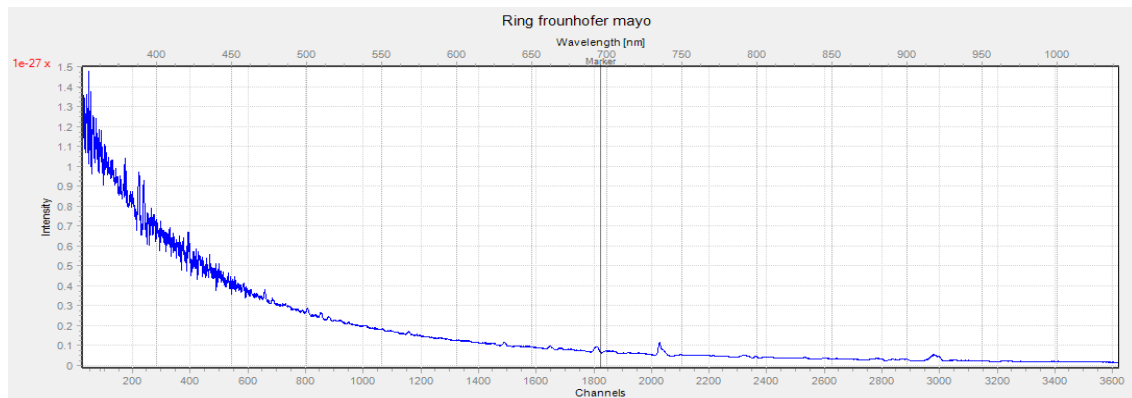


Figura 42. Espectro Ring calculado a partir del EFR del mes de mayo.

3. A los espectros ERF se les calcula el logaritmo y luego este logaritmo es invertido, a estos espectros les llamo en adelante espectros EFR MODIFICADOS. Los comandos para calcular el logaritmo e invertir un espectro se encuentran en el menú *Math*. Los espectros obtenidos en este paso aplicados sobre cada EFR seleccionado se muestran en la Figura 44, Figura 45 y Figura 45.

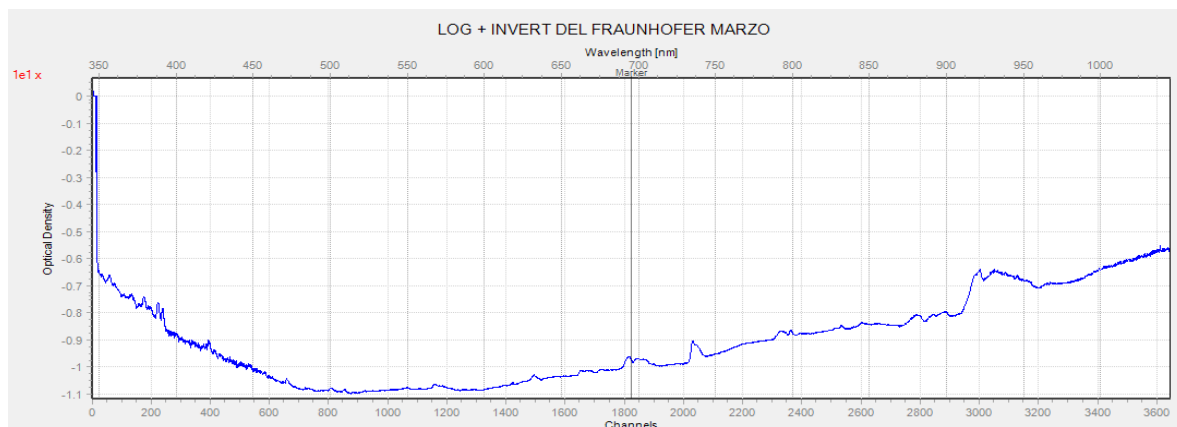


Figura 43. ERF modificado del mes de marzo.

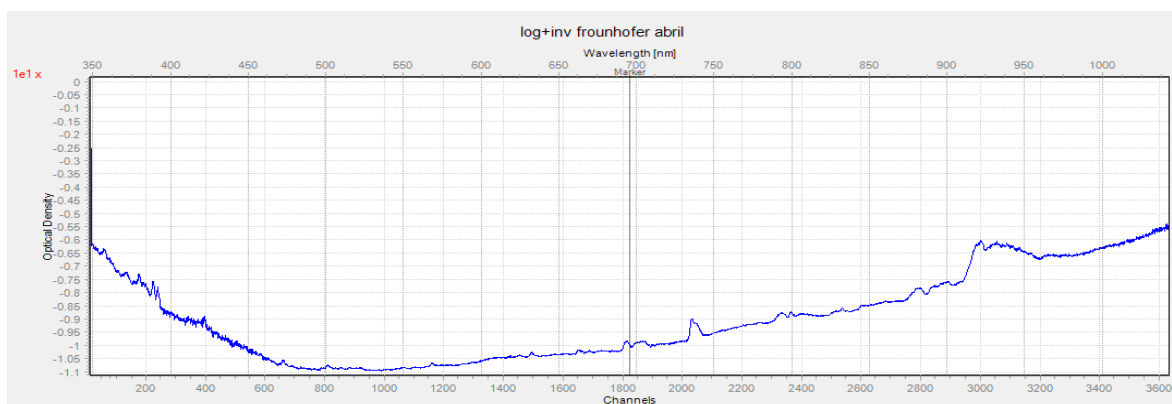


Figura 44. ERF modificado del mes de abril.

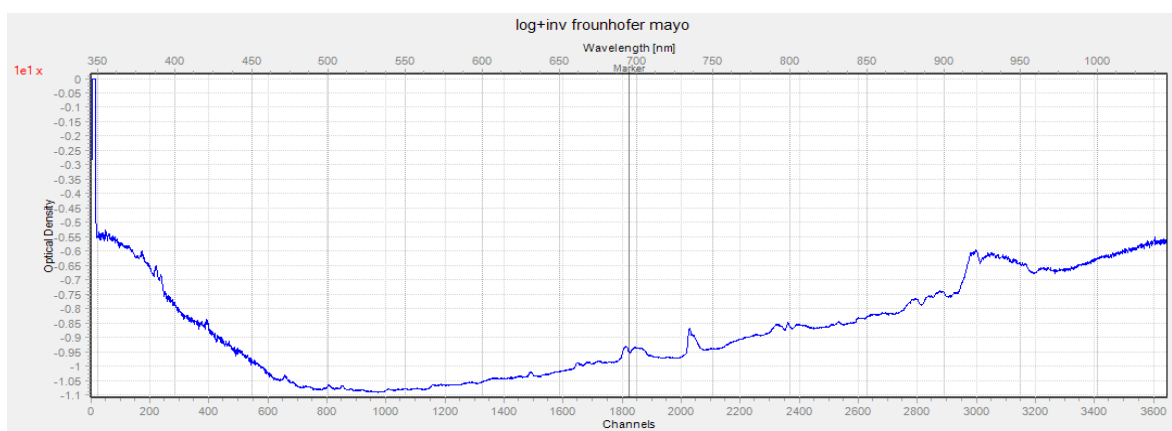


Figura 45. ERF modificado del mes de mayo.

Tanto los espectros Ring como los espectros EFR modificados deben ser guardados en formato .sp2 con su número de scans y tiempo de integración, para poder ser usados en la construcción de los *fit* escenarios. Ahora usando la herramienta *Fitting* el cual se encuentra

desplegando el menú View, y luego menu *Docking Windows*, se continúa construyendo el *fit* escenario.

- Preparar las SEA a participar en el *fit* escenario como se explicó en la sección anterior, estas se despliegan en pantalla como también, el espectro Ring y el logaritmo del ERF modificado, luego se seleccionan dentro de la herramienta *Fitting* en el recuadro *Reference Name*; como se muestra en Figura 46, se incluye las SEA del NO_2 , O_3 , O_4 y Vapor de Agua (indicada como H_2O), así como el Ring y el logaritmo del ERF modificado.

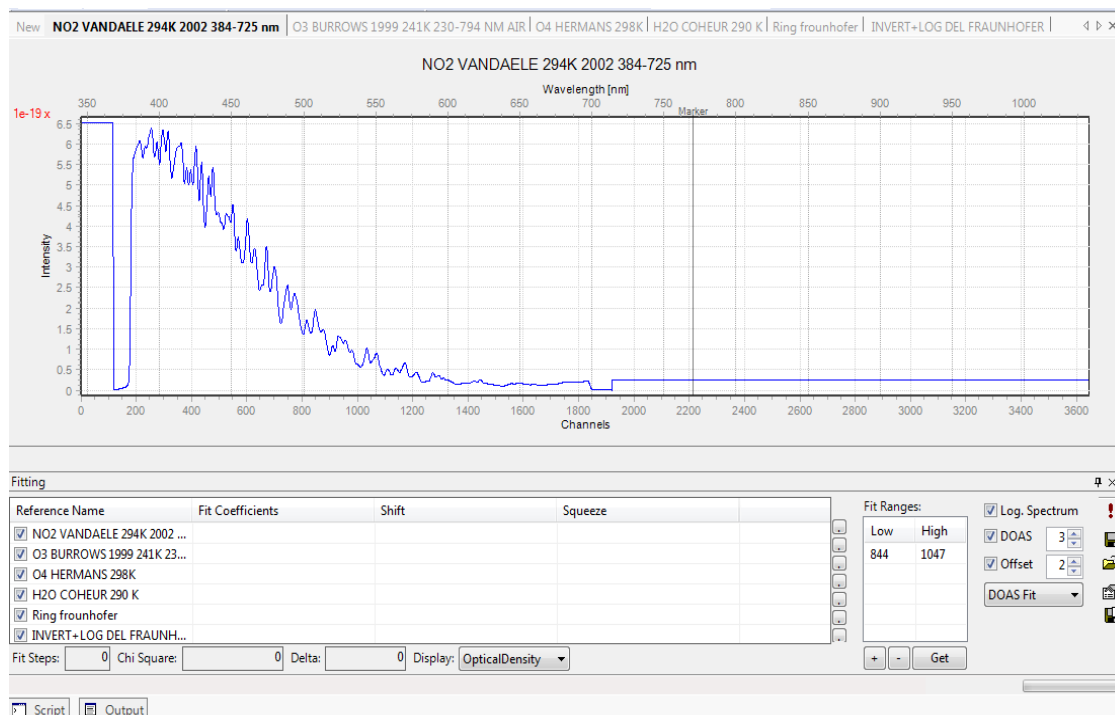


Figura 46. Fit escenario construido para el NO_2 .

- Se selecciona la casilla *Log. Spectrum*, con el fin de tener en cuenta el logaritmo de los espectros medidos en el ajuste.
- Seleccionar la casilla *DOAS* y *Offset* y se escoge el grado del polinomio para el ajuste DOAS, así como también grado del polinomio offset a simular en el ajuste, para el ejemplo, fueron de orden 3 y 2 respectivamente, si el orden de cualquier polinomio se escoge negativo automáticamente no es tenido en cuenta en el ajuste.
- Seleccionar el modo *DOAS fit* para que tenga en cuenta el logaritmo del ERF en el ajuste y se apliquen de manera automática filtros pasa alto.
- Ahora se abre un espectro medido y sobre él, se selecciona en la barra menú *Shows or hides the fot marke* y aparece una barra rosada por medio de la cual se puede seleccionar el rango de longitud de onda en el cual se calculara el coeficiente SCD correspondiente a este espectro medido, cuando el ancho de esta barra este definido a gusto, se da click sobre el botón *Get* ubicado en *Fit Ranges* en el menu *Fiting*, y este muestra el rango en canales, como se muestra en la Figura 47:

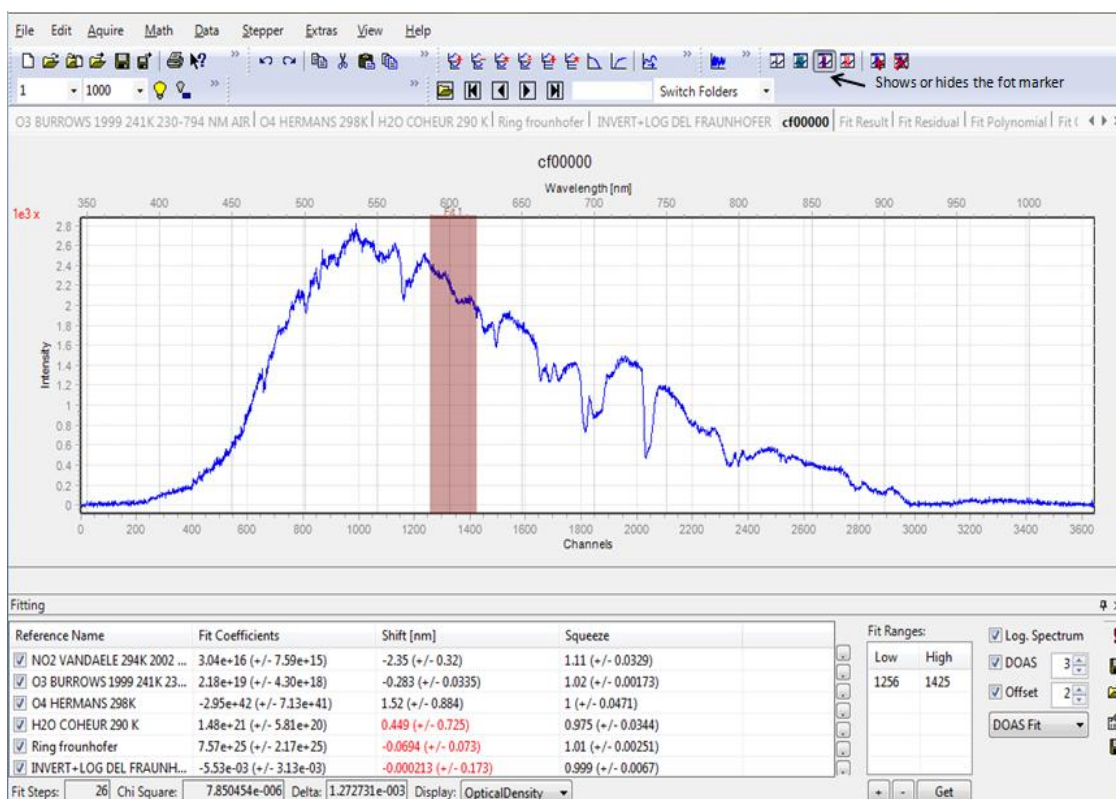


Figura 47. Ejemplo Fit Escenario.

9. Por último, se da clic sobre el icono que tiene forma de signo de exclamación ubicado en la ventana *Fitting*, en la esquina superior derecha y así se obtiene en la columna denominada *Fit Coefficients*, los coeficientes SCDs para cada gas traza incluido en el fit escenario. Se usaron los parámetros *Shift* y el *Squeeze* que usa por defecto DOASIS, pues las consecuencias de sus variaciones no son objeto de este estudio.
10. Cuando ya se tenga un fit escenario definido, este puede ser guardado haciendo click en el icono que tiene forma de *disquett* en la venta *Fitting*, para luego ser aplicado sobre cada uno de los espectros medidos y así obtener las Δ SCDs.

El proceso descrito anteriormente en los pasos de 1 al 9, es la manera manual de calcular las SCDs, pero como son cientos de archivos, DOASIS permite desarrollar código en Jscript para que la tarea descrita anteriormente se realiza sobre cada archivo medido automáticamente, por tal razón se desarrollaron varios Jscript:

- 1) Para la calibración de longitud de onda, corrección de corriente oscura (dark current) y ruido electrónico (offset).
- 2) Para cálculo de SCDs.
- 3) Para graficar las SCDs en Origen Pro en 2017.

Estos son una parte de los resultados de esta investigación.

11. CONSIDERACIONES PARA LA CONTRUCCIÓN DE LOS RANGOS DE LONGITUDES DE ONDA Y CÁLCULO O RECUPERACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES O *FIT ESCENARIOS*.

Se escoge un rango de longitud de onda donde la SEA del gas a recuperar la concentración posea bandas de absorción notables e intensas, y como es probable que en el rango de absorción a evaluar también absorban otros gases, se recomienda por (Filsinger) (Kern C. , 2014) (I. Ortega and others, 2015) (H. Irie and others, 2011) graficar todas las SEAs juntas (esto se logra el con el comando *Add Overload*, ubicado en el menú View) como se muestra en la Figura 48. Además de las SEAs también se incluye un espectro de medida, para tratar de recuperar en una zona del espectro que disponga de suficiente intensidad de luz o número de cuentas.

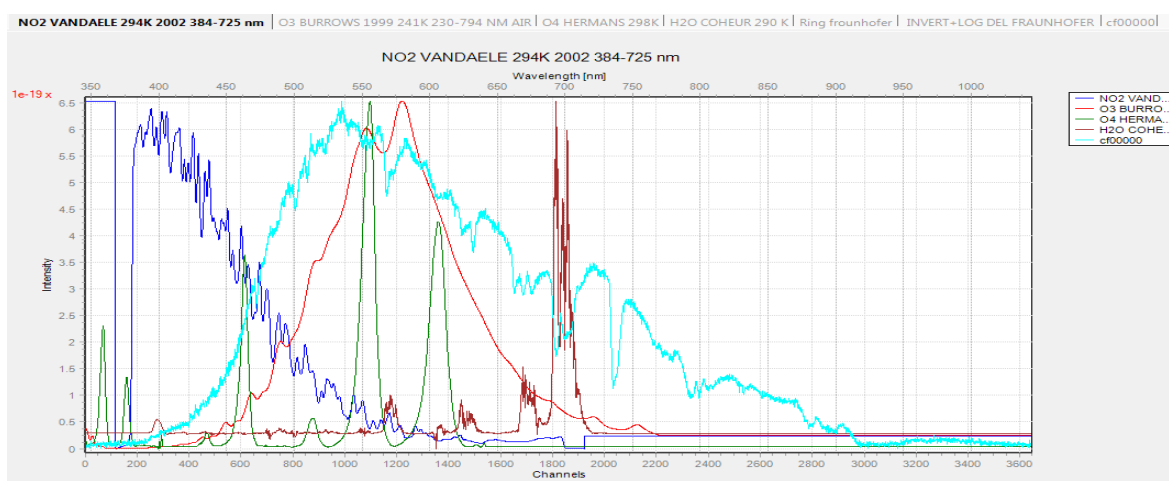


Figura 48. Esquema de superposición de las SEAs a usar en el fit escenario: En color azul SEA del NO₂, en color rojo SEA de O₃, en color verde la SEA del O₄, en color vino tinto la SEA H₂O y el espectro medido cf00000 en color aguamarina.

Es importante mencionar que las SEAs a excepción del Ozono, se seleccionaron lo más cerca posible a la temperatura aproximada a la que se realizaron las mediciones (temperatura ambiente promedio 25°C), de entre las existentes en la literatura. Según lo reportado en la literatura (W. Chehade and others, 2012) la SEA del Ozono varía débilmente en el rango del visible para la banda Chappuis (550 – 610 nm) con la temperatura, por lo tanto, se consideró en los fit escenarios de esta trabajo, una SEA del Ozono por debajo de 0°C, que es la reportada en muchos otros trabajos (Palazzi, 2008) (Dix., 2007) (H.K Roscoe and others, 2010) (Hönninger, 2002) (Sinreich, 2008).

En la Figura 49 se ilustra que las variaciones a temperatura ambiente son mínimas, para la SEA del Ozono a diferentes temperaturas, por tal motivo, los cálculos de la SCDs se realizaron con la SEA del Ozono a 241 °K.

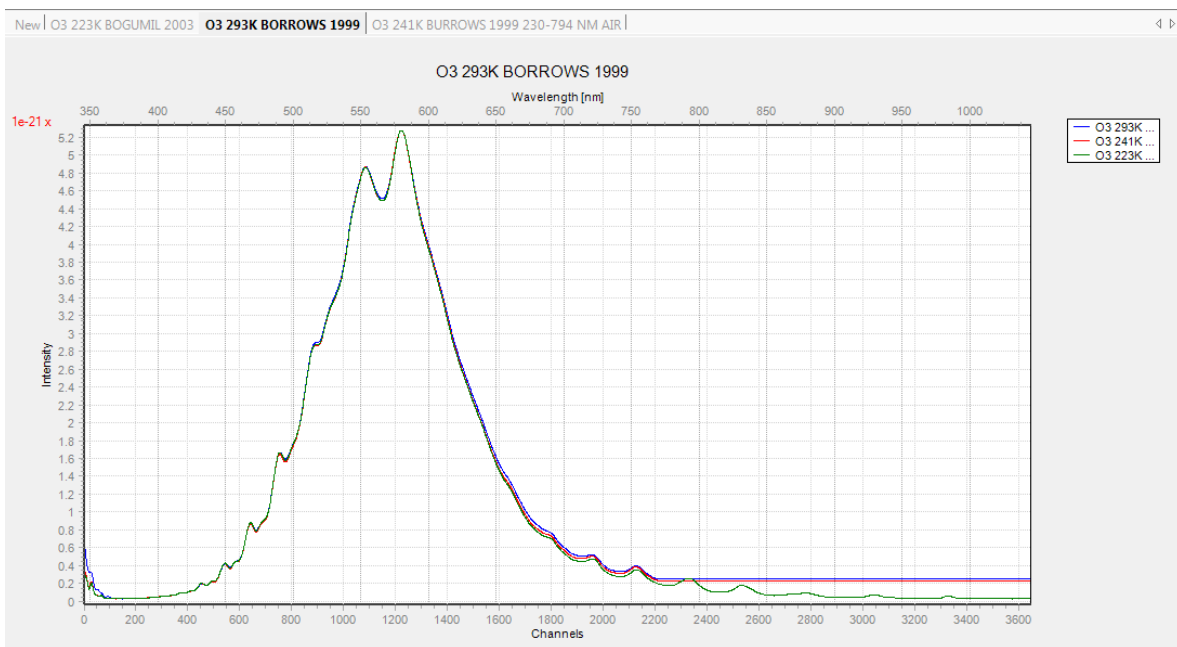


Figura 49. SEA del Ozono graficada 293 °K (azul), 241 °K (roja) y 223 °K (verde).

En la Tabla 3 se listan las SEAs utilizadas. También hay que tener en cuenta al seleccionar las SEAs, que estas se encuentren en el rango de medición del espectrómetro que se utiliza en el experimento. Notar que la SEA del O_4 es expresada en unidades $[cm^5/moléculas^2]$, este espectro de absorción es inducido por colisión de oxígeno atribuido al dímero de oxígeno (O_2)₂ (T. Wagner y colaboradores, 2013) (T. Wagner y colaboradores., 2004).

Nombre Sección eficaz de absorción.	Autor de SEA
NO_2 [$cm^2/moléculas$]	Vandaele (2002) 294 °K 384 a 725 nm
O_3 [$cm^2/moléculas$]	Burrows (1999) 241 °K 230 a 794 nm
H_2O [$cm^2/moléculas$]	Coheur (2002) y Fally (2003) 290 °K 396 a 755 nm
O_4 [$cm^5/moléculas^2$]	Hermans (2011) 298°K 335.59 a 666.63 nm
$CHOCHO$	Goss (2015) 296 °K 430.106 – 470.593 nm

Tabla 3. Secciones Eficaces de Absorción Diferencial (SEAs) utilizadas en fit escenarios construidos.

11.1. SELECCIÓN DEL RANGO DE LONGITUD DE ONDA EN EL QUE RECUPERAN LAS CONCENTRACIONES O $\Delta SCDS$ DEL DIOXIDO DE NITROGENO NO_2 , OZONO O_3 VAPOR DE AGUA (indicado como H_2O) y O_4 .

11.1.1. Fit escenario para el NO_2 , cálculo de sus $\Delta SCDS$'s.

En el fit escenario para recuperar NO_2 , se incluye el Ozono pues según la literatura es muy probable encontrar su presencia debido a la fotólisis de NO_2 en las grandes urbes (U. Platt, J. Stutz., 2008), además en el boletín de monitoreo de calidad de aire del DAGMA de la ciudad de Cali para los días 3, 4 y 6 de mayo de 2016 (DAGMA, Mayo 2016), reporta en la estación de

medición Univalle, niveles de Ozono troposférico que según este reporte sobrepasan los niveles máximos permitidos. En este fit escenario también se incluye O_4 pues es indicador de presencia de nubes y/o material particulado el cual puede ser de origen antropogénico y/o natural (G. Hönninger, 2004), y según lo reportado por el boletín de monitoreo de calidad de aire del DAGMA, existe material particulado de diversos tamaños siendo el material particulado $PM_{2.5}$ el que registra valores altos en la ciudad. Según (U. Platt, J. Stutz., 2008) y (T. Wagner y colaboradores, 2010) la tropósfera es la capa donde se encuentra gran parte del vapor de agua por ello se incluye en el fit escenario. Cabe mencionar que el NO_2 también es detectado y reportado por el DAGMA aunque de sus niveles de concentración en los reportes publicados en marzo, abril y mayo de 2016 no se habla con claridad. Trabajos en los que se miden gases contaminantes por medio de la técnica MAX-DOAS, reportan fit escenarios similares (G. Hönninger, 2004) (Dix., 2007) (Palazzi, 2008) (I. Ortega and others, 2015) (H.K Roscoe and others, 2010) (I. Ortega and others, 2015).

Después de seleccionar las SEAs a incluir en el fit escenario, se busca un rango de longitud de onda en el cual la SEA del NO_2 tenga la amplitud más grande, como se observar en la Figura 48 la SEA del NO_2 representada en color azul, tiene su mayor pico de absorción entre los 400 a 450 nm, entonces se propone un primer fit escenario para cálculo de Δ SCDs para el NO_2 en el rango de longitud de onda comprendido entre 434 a 460 nm aproximadamente señalado por medio de una barra rosada en la Figura 50.

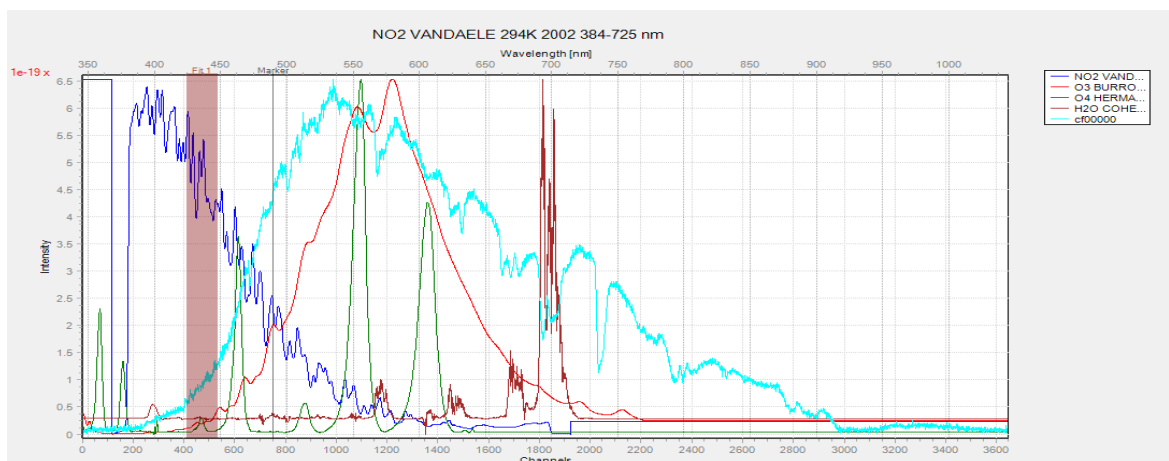


Figura 50. Primer fit escenario para el cálculo del NO_2 entre 434 a 460 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango 411 a 535 canales del espectrómetro.

Pero en la zona de 434 a 460 nm el espectro medido $cf00000$ representado en color aguamarina tiene una intensidad de luz baja, por esta razón, se decidió explorar el cálculo de las concentraciones del NO_2 en tres fit escenarios más, con rangos de longitud de onda diferentes, en los cuales en general se tiene una mayor intensidad del espectro medido, aunque una menor amplitud de la SEA del NO_2 , estas zonas son:

- En el rango de 478 a 503 nm aproximadamente, el cual se muestra en la Figura 51 .
- En el rango de 533 a 567 nm aproximadamente, el cual se muestra en la Figura 52.
- En el rango de 589 a 632 nm aproximadamente, el cual se muestra en la Figura 53.

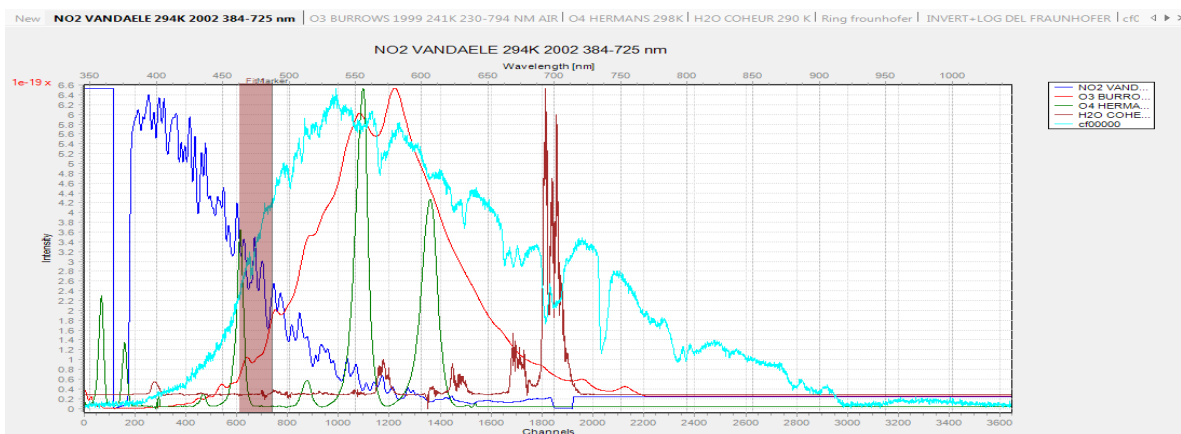


Figura 51. Segundo fit escenario para el cálculo de NO₂ entre 478 a 503 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 614 a 738 canales en el espectrómetro.

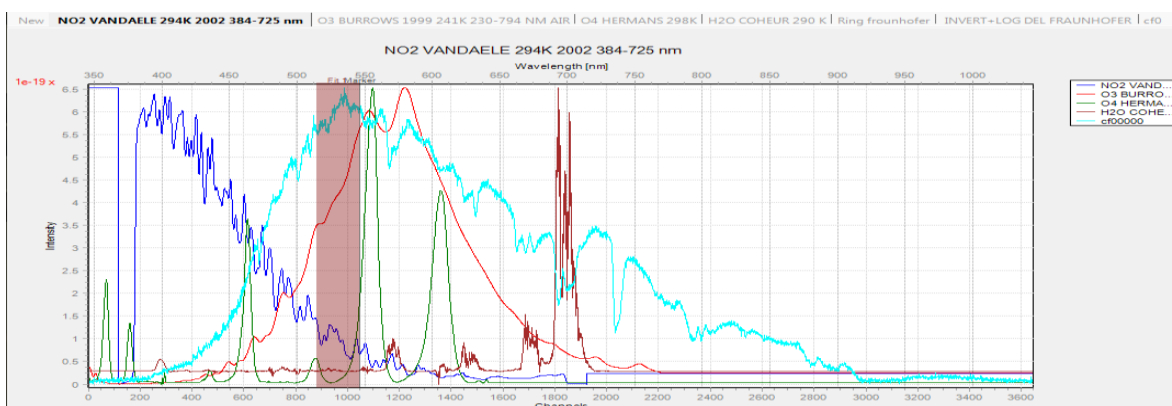


Figura 52. Tercer fit escenario para el cálculo NO₂ entre 533 a 567 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 844 a 1047 canales en el espectrómetro.

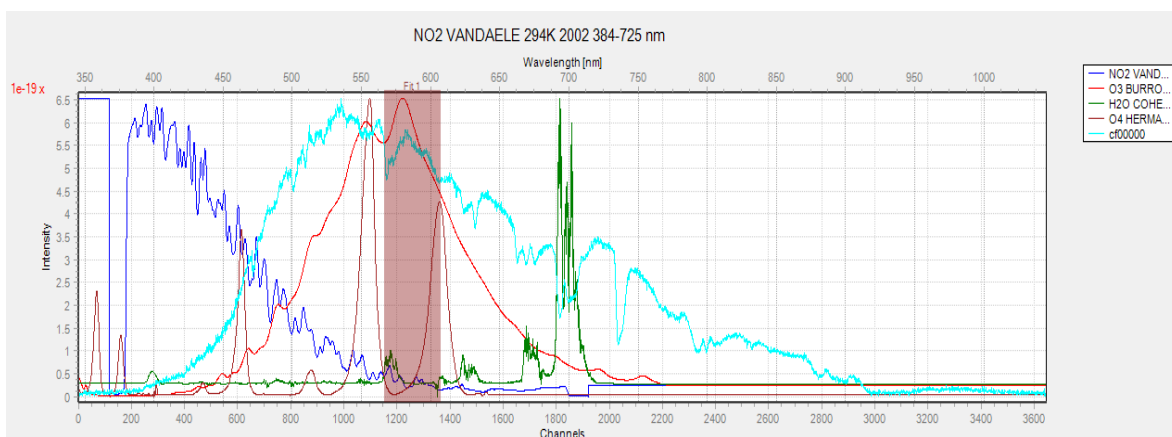


Figura 53. Cuarto fit escenario para el cálculo NO₂ entre 589 a 632 nm (señalado por la barra vertical en color rosado), equivalente al rango de 1155 a 1367 canales en el espectrómetro.

Estos cuatro rangos de longitud de onda, se aplicaron sobre los espectros medidos los días 3, 4 y 6 de mayo de 2016 para calcular las Δ SCDs de NO_2 , los resultados se muestran en las Gráfica 3: (a), (b), (c), (d), : Gráfica 4 (a), (b), (c), (d) y Gráfica 5: (a), (b), (c), (d) para cada día respectivamente. En estas graficas la información se organiza Δ SCD (moléculas/cm²) vs ángulos de elevación en grados (A°)); el literal (a) corresponde al rango de longitud de onda de 434 a 460 nm, el literal (b) corresponde al rango de longitud de onda 478 a 503 nm, el literal (c) corresponde al rango de longitud de onda 533 a 567 nm y el literal (d) corresponde al rango de longitud de onda 589 a 632 nm. Así por ejemplo, en la Gráfica 3 (a) se presenta las concentraciones o Δ SCDs de NO_2 calculadas aplicando el primer fit escenario sobre los datos medidos el día 3 de mayo de 2016, en la parte superior derecha de dicha gráfica, se dibuja una columna cuya base está pintada de color azul, a este color se le asigna el número 1, a medida que se asciende por esta columna el azul se degrada cambiando su intensidad hasta que llega al color magenta al cual se le asigna el número 13, a cada color entre el azul y el magenta se le asigna un número. Cada color representa un conjunto de 35 concentraciones que fueron calculadas de los espectros medidos, por medio de los fit escenarios presentados anteriormente, estos 35 espectros fueron medidos a un determinado ángulo entre 0° y 90°. El primer conjunto de 35 datos representados por el color azul y el numero 1 le llamo toma1, al segundo grupo de 35 datos representado por un tono de azul un poco menos intenso y el numero 2 le llamo toma 2, hasta llegar al último conjunto de 35 datos representados por el color magenta y el número 13. Cada conjunto de 35 datos o toma se midió en un tiempo promedio de 9 a 10 minutos.

Las Δ SCDs de NO_2 calculadas aplicando el primer fit escenario (ubicado en el rango de longitud de onda de 434 a 460 nm) sobre los espectros medidos en los días 3 de mayo 2016, 4 de mayo de 2016 y 6 de mayo 2016, se muestran en las Gráfica 3 (a), Gráfica 4 (a) y Gráfica 5 (a) respectivamente. En la Gráfica 3 (a) se observa que la mayoría de los datos oscilan alrededor de una concentración constante de $1.26 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² aproximadamente, además de una considerable cantidad de datos negativos; en la Gráfica 4 (a), muchos de los datos oscilan alrededor de $1.1 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² aproximadamente, aunque se puede notar una leve variación de los datos de manera vertical, también se observa una considerable cantidad de datos negativos; en la Gráfica 5 (a) las Δ SCD oscilan en torno a $1.5 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² y también se observan varios datos negativos.

Las Δ SCDs de NO_2 calculadas aplicando el segundo fit escenario (ubicado en el rango de longitud de onda de 478 a 503 nm) sobre los espectros medidos en los días 3 de mayo, 4 de mayo y 6 de mayo 2016, se muestran en las Gráfica 3 (b), Gráfica 4 (b) y Gráfica 5 (b) respectivamente. En la Gráfica 3 (b) se observa una leve variación espacial puesto que los datos no se concentraron en un valor determinado de Δ SCDs se observa muy pocos datos negativos; en la Gráfica 4 (b), se observa una variación espacial un poco más marcada, también se observa que de manera vertical los datos correspondientes a la toma 1 (en azul), se encuentran en lo más alto de la Gráfica, y a partir de esta toma las Δ SCDs decrecen hasta la toma 8, de la toma 9 en adelante empiezan de nuevo crecer hasta la toma 12 (en magenta) cuyas datos están levemente por debajo de las concentraciones de la toma 1; esta variación de las diferentes tomas a lo largo del eje vertical de

gráfica indica una variación de las concentraciones de los gases en el tiempo, también se observan unos pocos valores negativos. En la Gráfica 5 (b) se observa una leve variación espacial y también se observan variación vertical (comportamiento que en lo siguiente llamare variación temporal) en la que las Δ SCDs se incrementan desde la toma 1 hasta la toma 11 y las concentraciones de la toma 12 bajan casi hasta el nivel de las Δ SCDs de la toma 1, lo cual es evidencia de variación en el tiempo del gas traza observado, se observan pocos datos negativos.

Las Δ SCDs de NO_2 calculadas aplicando el tercer fit escenario (ubicado en el rango de longitud de onda de 533 a 567 nm) sobre los espectros medidos en los días 3 de mayo 2016, 4 de mayo de 2016 y 6 de mayo 2016, se muestran en las, Gráfica 3 (c), Gráfica 4 (c) y Gráfica 5 (c) respectivamente. En la Gráfica 3 (c) se observa que la mayor parte de los datos oscilan alrededor de una concentración constante de $0.6 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² aproximadamente, se observan pocos datos negativos; en la Gráfica 4 (c), muchos de los datos oscilan alrededor de $0.7 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² aproximadamente, aunque se puede notar una leve variación de los datos de manera vertical, también se observa pocos datos negativos; en la Gráfica 5 (c) las Δ SCD oscilan en torno a $0.8 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm², no es muy notoria la variación temporal, se observan pocos datos negativos.

Las Δ SCDs de NO_2 calculadas aplicando el cuarto fit escenario (ubicado en el rango de longitud de onda de 589 a 632 nm aproximadamente, equivalente a 1155 a 1367 canales) sobre los espectros medidos en los días 3, 4 y 6 de mayo 2016, se muestran en las Gráfica 3 (d), Gráfica 4 (d) y Gráfica 5 (d) respectivamente. En este fit escenario es más fácil distinguir una variación espacial, la cual es similar para los tres días. Para hacer el cálculo de las concentraciones en con este fit escenario en DOASIS se utilizó un polinomio de orden 3 para el ajuste de los datos, un polinomio de orden 2 para el ajuste del offset y se obtuvo un χ^2 de orden de 10^{-5} , a continuación en la Figura 54 se muestra el ajustes (en color rojo) que hace DOASIS sobre uno de los espectros medidos (representado en color azul en la casilla denominada polynomial) y las SEAs (color azul en las casillas que llevan el nombre de cada SEAs en la parte superior de las mismas).

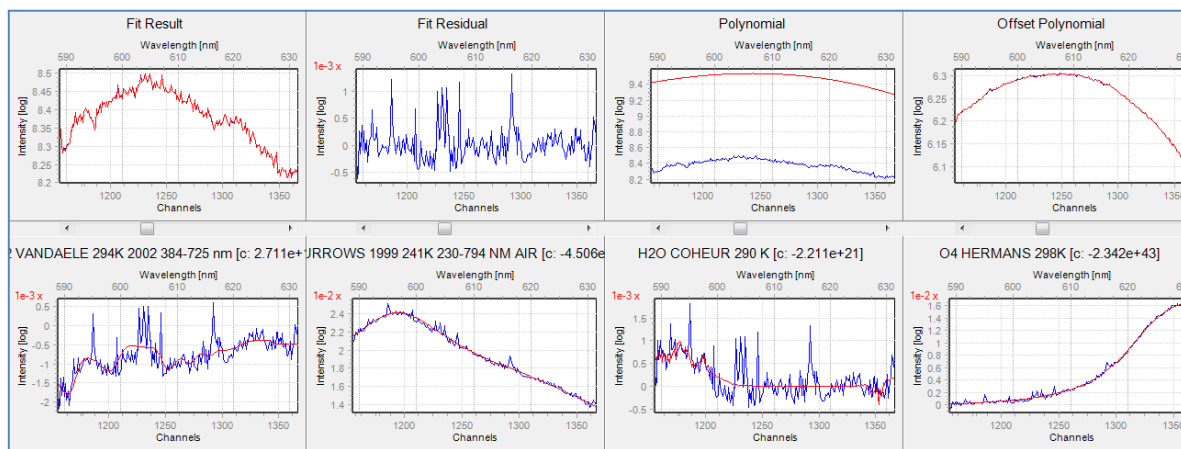
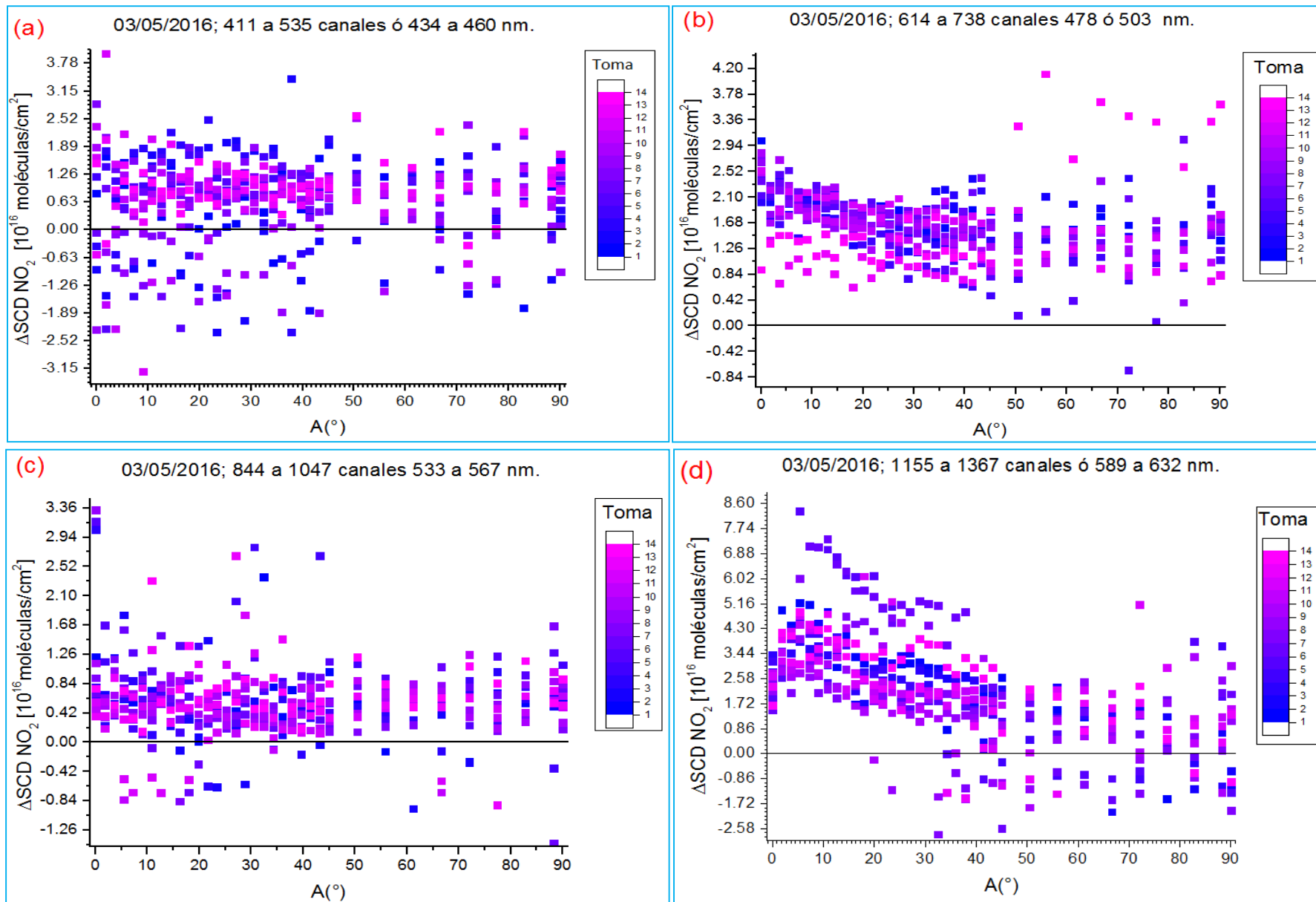
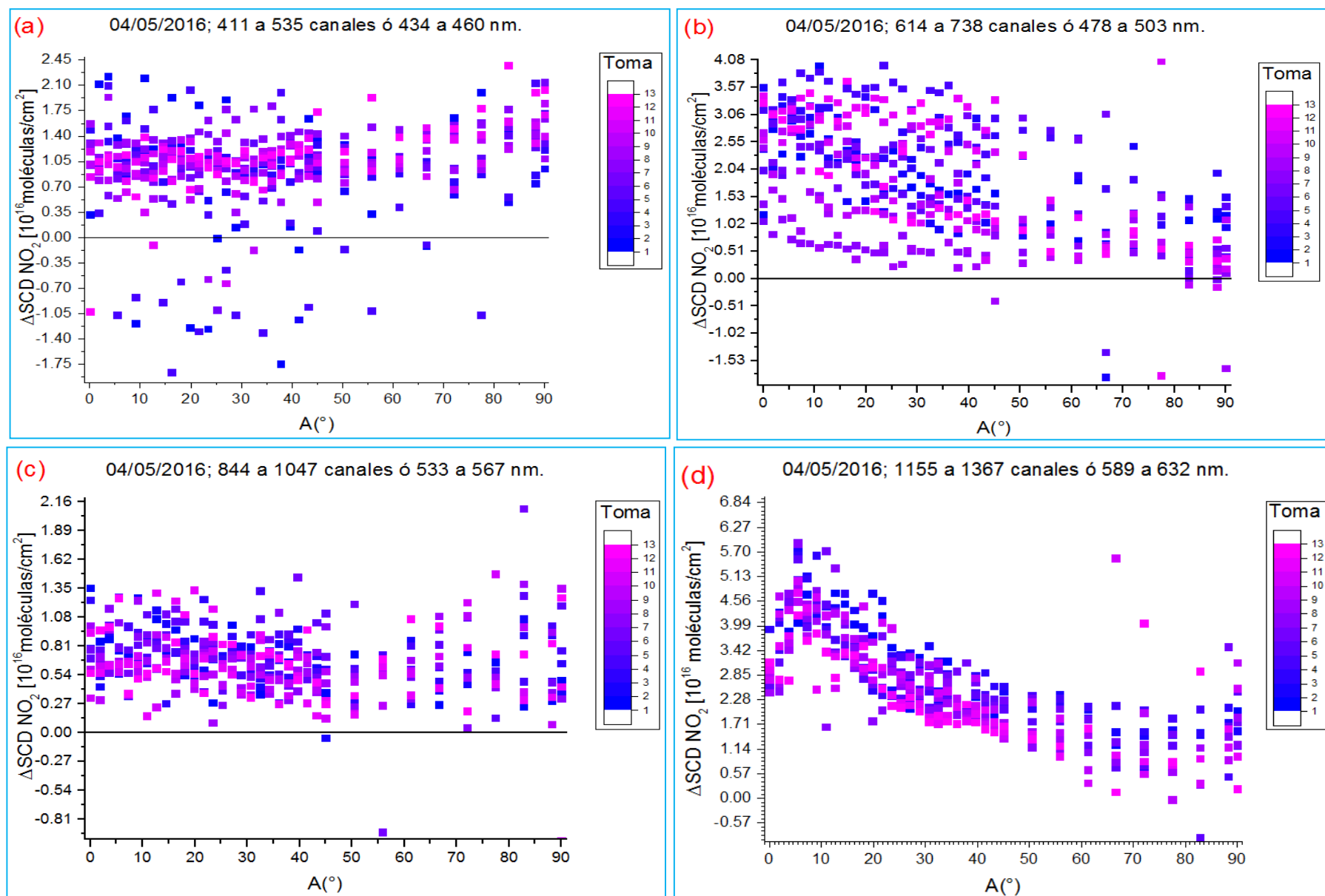


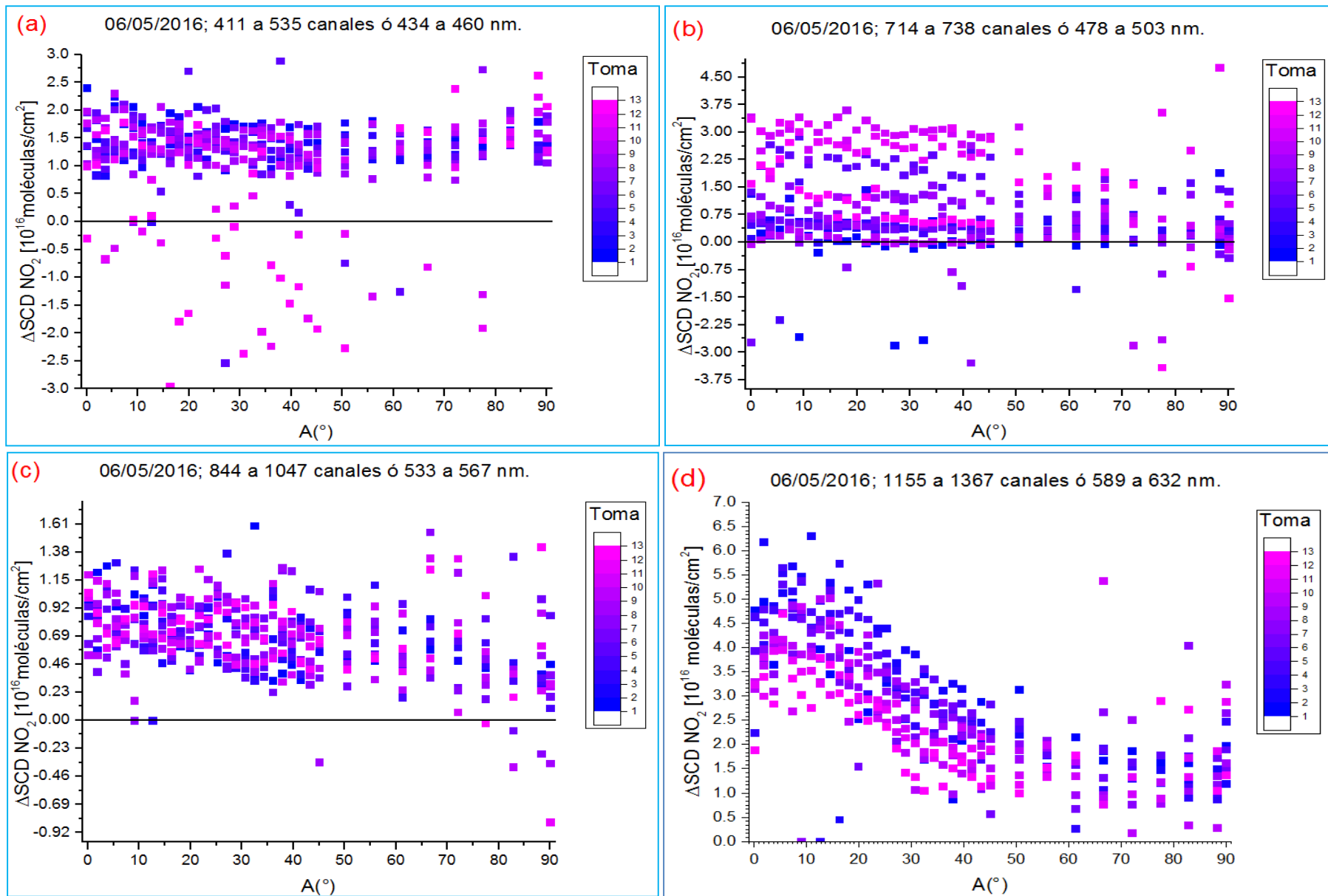
Figura 54. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1155 a 1367 canales.



Gráfica 3. Cálculo de ΔSCD para el NO_2 para espectros tomados el 3 de mayo de 2016 desde las 8:56 a 11:03 a.m., en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm. (b) 478 a 503 nm. (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.

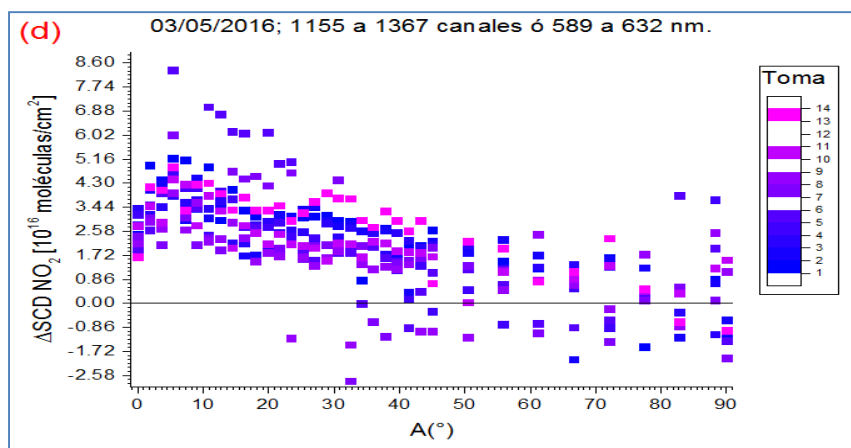


Gráfica 4. Cálculo de ΔSCD para el NO_2 a partir espectros tomados el 4 de mayo de 2016 desde las 8:54 a 11:05 a.m, en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm. (b) 478 a 503 nm. (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.



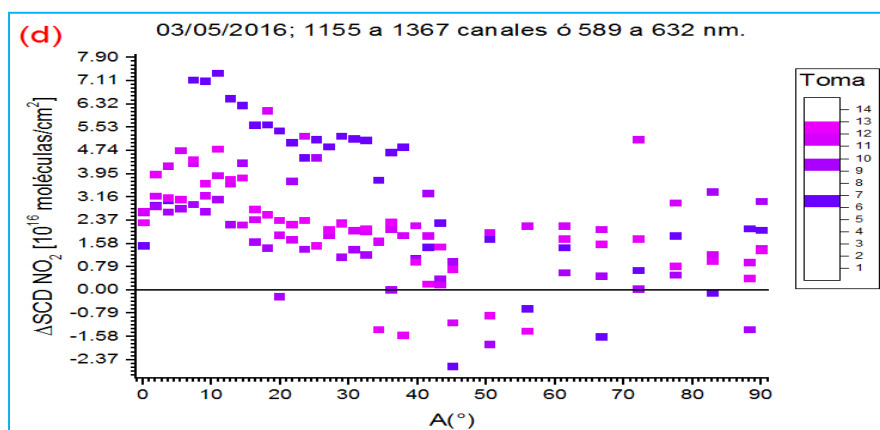
Gráfica 5. Cálculo de ΔSCD para el NO_2 a partir de espectros tomados el 6 de mayo de 2016 desde las 9:06 a 11:01 a.m, en diferentes rangos de longitud de onda: (a) 434 a 460 nm, (b) 478 a 503 nm, (c) 533 a 567 nm y (d) 589 a 632 nm.

De la Gráfica 3 (d), se extraen las Δ SCDs correspondientes a las tomas 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10 y 13 se muestran de manera independiente en la Gráfica 6, en la que se observa que las Δ SCDs desde el ángulo 0° aumentan rápidamente hasta llegar a 5.4° , ángulo alrededor del cual se registran los valores más altos de las Δ SCDs del conjunto de datos de las tomas anteriormente mencionadas, (valores máximos oscilan entre $3.96 \cdot 10^{16}$ y $8.35 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm²) después de los 5.4° las Δ SCDs van disminuyendo hasta los 80° aproximadamente, a partir de este ángulo se observan incrementos de las Δ SCDs sin superar los máximos registrados en 5.4° . Se observan datos negativos.



Gráfica 6. Tomas 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10 y 13 del de 3 de mayo de 2016, en las cuales se registran máximos de las SCDs en el ángulo de 5.4° .

De la Gráfica 3 (d), se extraen las Δ SCDs correspondientes a las tomas 6, 9, 11 y 12, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 7, dichas tomas empiezan a crecer en 0° rápidamente hasta alcanzar un máximo valor de Δ SCD de NO₂ (valores máximos oscilan entre $4.32 \cdot 10^{16}$ y $7.37 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm²) en un ángulo determinado, así la toma 6 registra su máximo en el ángulo 10.8° , la toma 9 en el ángulo 14.4° , la toma 11 en el ángulo 18° y la toma 12 en el ángulo 10.8° , a partir de tales ángulos en cada toma las concentraciones disminuyen hasta 70° aproximadamente, a partir de este ángulo se observan incrementos de las Δ SCDs sin superar los máximos inicialmente. Se observan datos negativos.



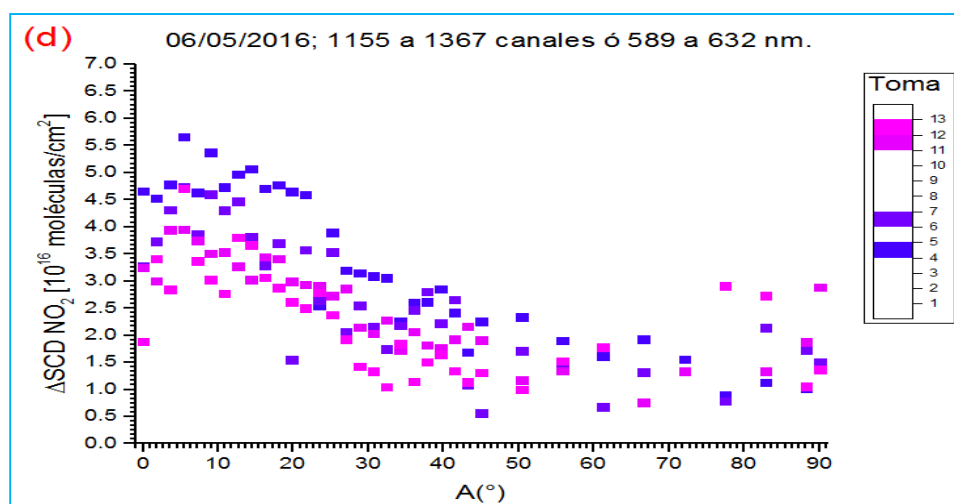
Gráfica 7. Tomas 6, 9, 11 y 12 del día 3 de mayo de 2016.

Las tomas reportadas en la Gráfica 7 presentan más dispersión que las presentadas en la Gráfica 6, mostrando una tendencia no muy bien definida para la mayoría de los datos en cada toma. Se observan unos pocos valores negativos.

En general del conjunto de 13 tomas grabadas el 3 de mayo de 2016 y presentadas en la Gráfica 3 (d), la toma 5 y 6 registra las concentraciones más altas de NO_2 y la toma 9 las más bajas.

En la Gráfica 4 (d), se puede observar que las tomas de la 2 a la 12 a partir del ángulo 0° sus ΔSCD aumentan rápidamente hasta llegar a 5.4° ángulo alrededor del cual se registran los valores máximos de ΔSCDs (valores máximos que oscilan entre $4.24 \cdot 10^{16}$ y $5.89 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2) de las tomas mencionadas, después de los 5.4° las ΔSCDs disminuyen hasta 66.6° aproximadamente, de este ángulo en adelante se observan incrementos en los valores de las ΔSCDs , sin superar los niveles máximos registrados inicialmente; sin embargo la toma 1 registra su máxima concentración de $4.723 \cdot 10^{16}$ en el ángulo 12.6° . En general las 12 tomas presentan una tendencia marcada y fácil de distinguir. Se observan algunos datos dispersos o fuera de la tendencia en los ángulos superiores a 60° y algunos datos negativos que en general no afectan de manera significativa la observación de la tendencia mencionada inicialmente en este párrafo. **En general del conjunto de 12 tomas grabadas el 4 de mayo de 2016 y presentadas en la Gráfica 4 (d), la toma 12 registra las ΔSCDs más bajas de NO_2 y la toma 6 las altas.**

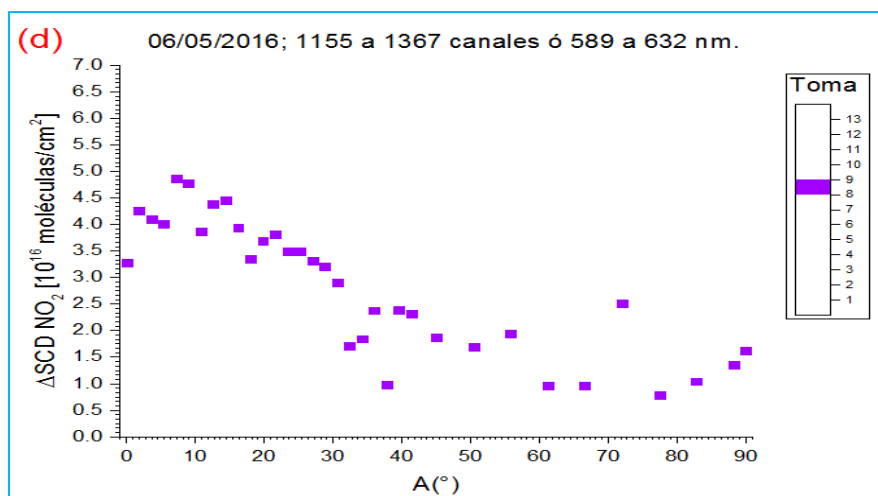
De la Gráfica 5 (d) se extraen las tomas 4, 6, 11 y 12, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 8, en la que se observa que desde el ángulo 0° las ΔSCD aumentan rápidamente hasta llegar a 5.4° en el cual se registran los valores máximos de ΔSCDs (valores máximos que oscilan entre $3.954 \cdot 10^{16}$ y $5.658 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2) de las tomas anteriormente nombradas, después de 5.4° aproximadamente las ΔSCD disminuyen hasta los 62.4° aproximadamente, a partir de este ángulo en adelante se observa aumentos de las ΔSCDs , pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzadas alrededor de 5.4° .



Gráfica 8. Tomas 4, 6, 11 y 12 en las cuales se registran máximos de las SCDs en el ángulo de 5.4° .

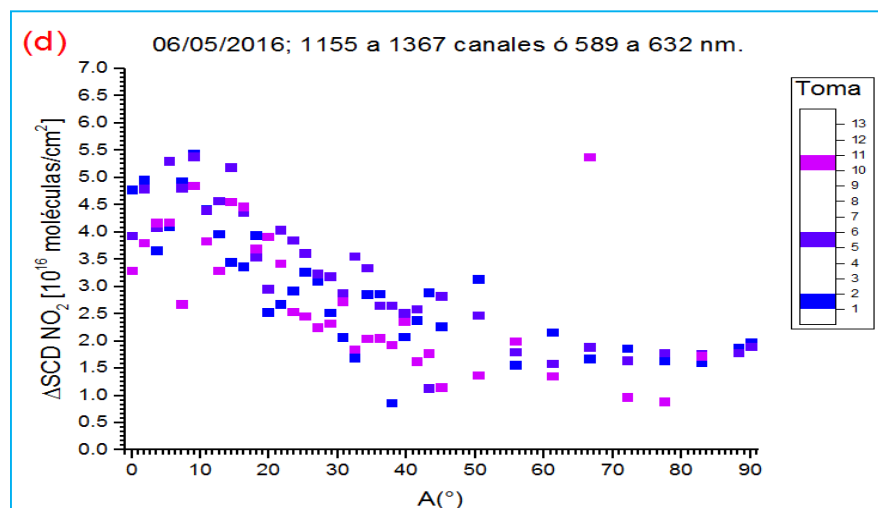
De la Gráfica 5 (d) se extrae la toma 8 y se muestra de manera independiente en la Gráfica 9, en la cual se observa que las ΔSCDs empiezan a crecer rápidamente alcanzando su valor máximo de

concentración en el ángulo 7.2° registrando $4.872 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm², a partir de este ángulo las Δ SCDS decrecen hasta 70° aproximadamente, de este ángulo en adelante algunos datos vuelven a crecer sin superar el valor máximo de concentración registrado en el ángulo 7.2°



Gráfica 9. Toma 8 cuyo máximo de concentración se encuentra en el ángulo 7.2°

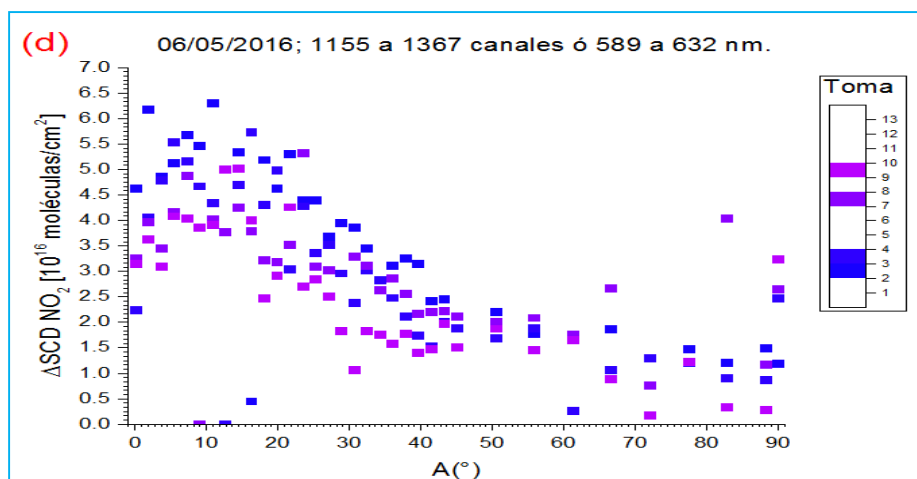
De la Gráfica 5 (d) se extraen las tomas 1, 5 y 10, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 10, como se observa, las Δ SCDs empiezan a crecer en desde 0° rápidamente hasta que cada toma alcanza su valor máximo de Δ SCDs en el ángulo de 9° (valores máximos que oscilan entre $4.85 \cdot 10^{16}$ y $5.65 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las concentraciones disminuyen en general hasta 90° , se observan unos pocos datos dispersos que en general no afectan visiblemente la forma de la tendencia.



Gráfica 10. Las tomas 1, 5 y 10 tienen su máximo de concentración en 9° .

De la Gráfica 5 (d) se extraen las tomas 2, 3, 7 y 10, se muestran de manera independiente en la Gráfica 11, dichas tomas inician a crecer rápidamente en 0° hasta alcanzar su valor máximo de Δ SCD (máximos que oscilan entre $5.02 \cdot 10^{16}$ y $6.305 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm²) en los ángulos 10.8° , 16.2° , 23.4° y 14.4° respectivamente, a partir de estos ángulos las concentraciones decrecen

aproximadamente hasta 60°, y de este ángulo en adelante algunas Δ SCDs se incrementan de nuevo sin sobrepasar los valores máximos anteriormente descritos y sin perder la tendencia general ya comentada.



Gráfica 11. Las tomas 2, 3, 7 y 10 tienen su máximo de concentración en 10.8°, 16.2°, 23.4° y 14.4° respectivamente.

Del conjunto de 12 tomas grabadas el 6 de mayo de 2016 y presentadas en la Gráfica 5 (d), la toma 2 registra los valores más altos de Δ SCs de NO_2 y la toma 11 los valores más bajos de entre el grupo de 12 tomas en general.

11.1.2. Fit escenario para el O_3 y cálculo de sus Δ SCD.

El fit escenario construido y aplicado para cálculo de las Δ SCDs del Ozono troposférico (O_3), comprende el rango de longitud de onda de 603 a 640 nm (equivalente al rango de 1223 a 1411 canales) e incluye además de la SEA del Ozono, las SEAs del NO_2 , vapor de agua (indicada como H_2O) y O_4 . En dicho rango mostrado en la Figura 55 se observa que la sección eficaz del O_3 (en color rojo) predomina en amplitud sobre las demás SEAs.

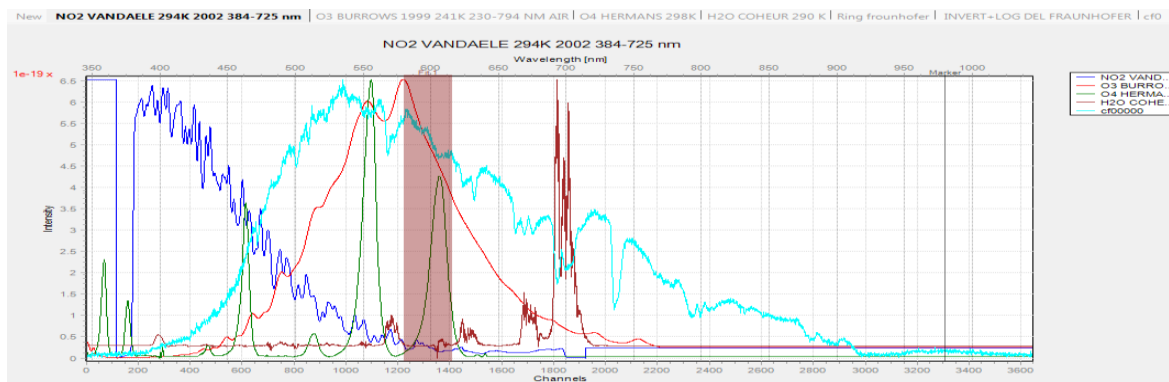


Figura 55. Intervalo de análisis 603 a 640 nm (señalado por la barra vertical en color rosa) seleccionado para el fit escenario con el que se calculó las Δ SCDs de O_3 equivalente al rango de 1223 a 1411 canales en el espectrómetro.

En la Gráfica 12 se muestran los resultados de las Δ SCDs para el O_3 troposférico calculadas a partir de las tomas grabadas los días 3 de mayo de 2016: Gráfica 12 (a), 4 de mayo de 2016: Gráfica 12(b) y 6 de mayo de 2016: Gráfica 12(c). Para hacer el cálculo de las concentraciones con este fit escenario en DOASIS se utilizó un polinomio de orden 3 para el ajuste de los datos, un polinomio de orden 2 para el ajuste del offset y se obtuvo un χ^2 de orden de 10^{-6} , a continuación en la Figura 56 se muestra el ajuste (en color rojo) que hace DOASIS sobre uno de los espectros medidos (en color azul en la casilla denominada polynomial) y las SEAs (color azul en las casillas que llevan el nombre de cada SEAs en la parte superior de las mismas).

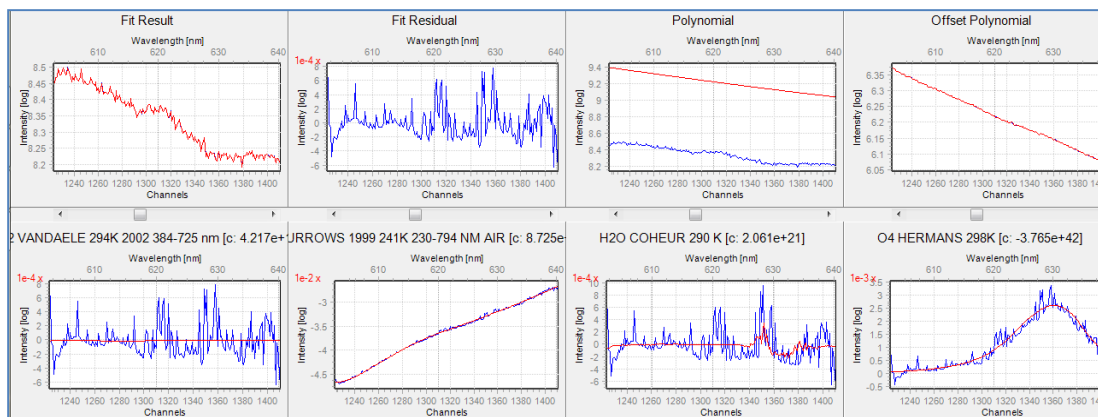
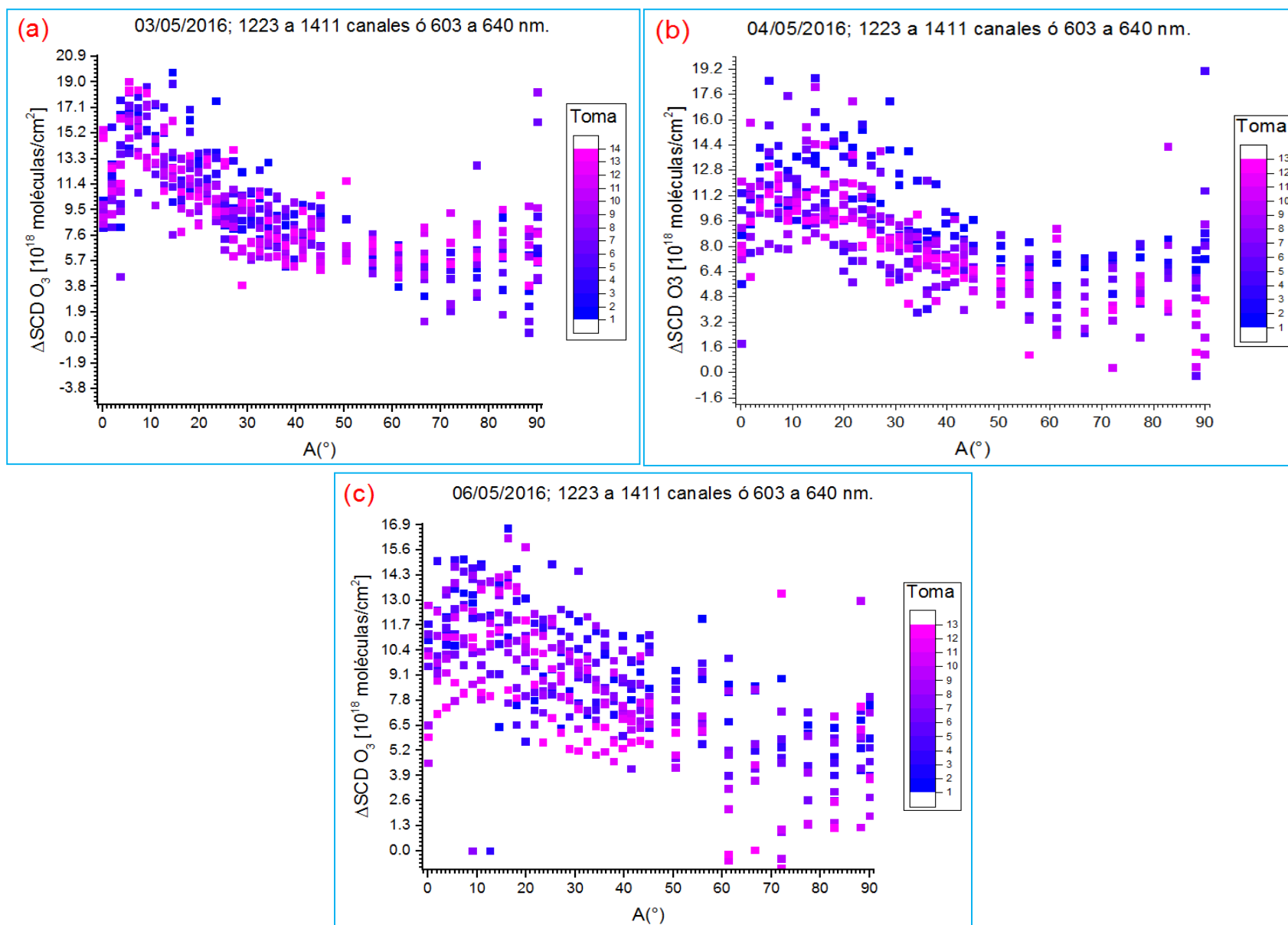
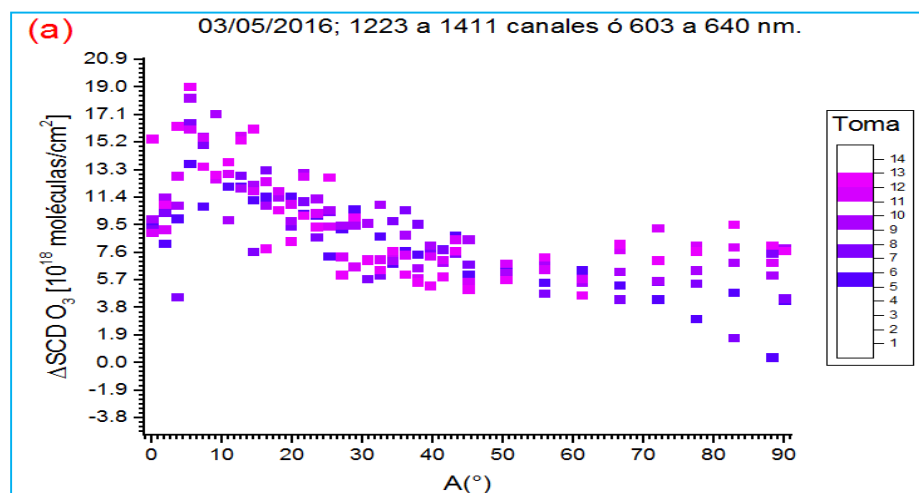


Figura 56. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1223 a 1411 canales.



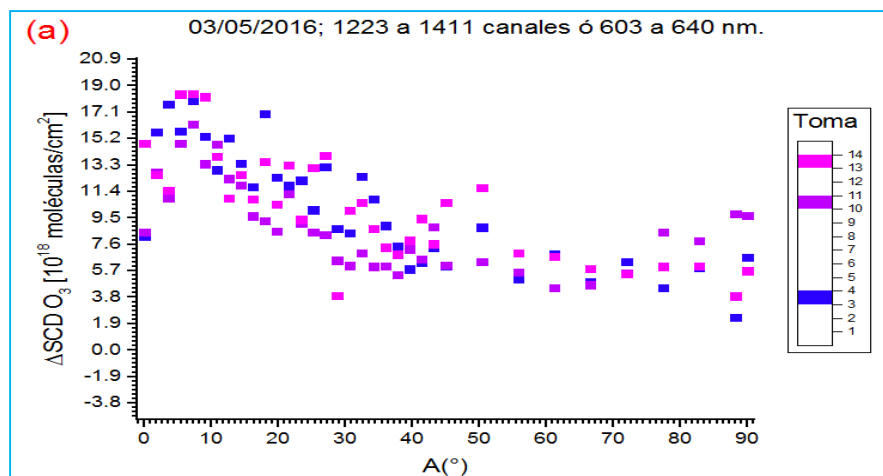
Gráfica 12. Cálculo de ΔSCD para el O_3 , en el rango de longitud de 603 a 640 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016.

De la Gráfica 12 (a) se extraen las tomas 5, 7, 9, 11 y 12, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 13, en la que se observa que las Δ SCDs inician a crecer en 0° rápidamente hasta alcanzar sus máximos valores de Δ SCD en el ángulo 5.4° (valores máximos que oscilan entre $1.377 \cdot 10^{19}$ y $1.9 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las concentraciones decrecen hasta aproximadamente hasta 60° , de aquí en adelante algunas Δ SCDs crecen sin superar los valores máximos alcanzados en inicialmente.



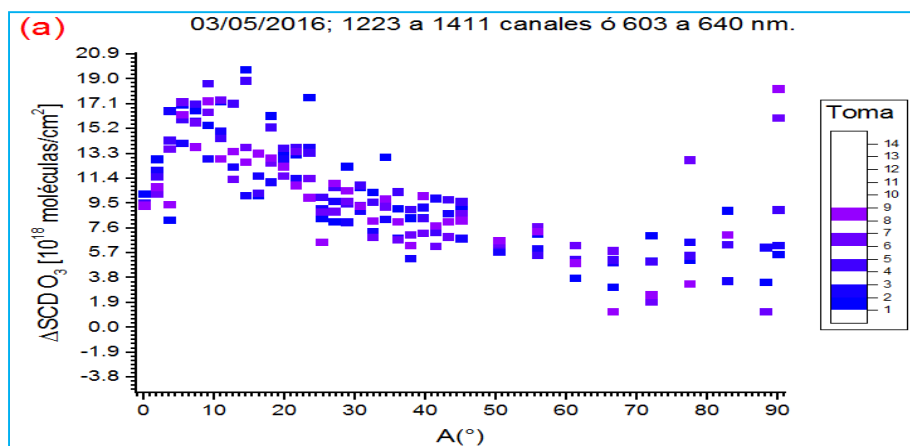
Gráfica 13. Tomas 5, 7, 9, 11 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016 alcanzan su máxima Δ SCD en 5.4° .

De la Gráfica 12 (a) las tomas 3, 10 y 13 se muestran de manera independiente en la Gráfica 14, las Δ SCDs de O_3 crecen rápidamente desde 0° hasta alcanzar su valor máximo de concentración en 7.2° (valores máximos que oscilan entre $1.62 \cdot 10^{19}$ y $1.84 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las concentraciones decrecen hasta 70° aproximadamente, y en ángulos posteriores a 70° se observa que los datos tienden a crecer aunque no superan los valores máximos registrados en el ángulo 7.2° , ni afectan la tendencia general de los mismos.



Gráfica 14. Tomas 3, 10 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016, alcanzan su máxima Δ SCD en 7.2° .

De la Gráfica 12 (a) se extraen las toma 1, 2, 4, 6 y 8, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 15, cuyos máximas concentraciones son alcanzadas en los ángulos 14.4°, 3.6°, 14.4°, 10.8° y 9° respectivamente, dichas concentraciones o Δ SCDs oscilan entre $1.65 \cdot 10^{19}$ y $1.97 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm², a partir de este ángulo las concentraciones decrecen hasta aproximadamente los 70° y de este ángulo en adelante crecen de nuevo las Δ SCDs sin superar los máximos registrados inicialmente. **Del conjunto de 13 tomas grabadas el 3 de mayo de 2016 y presentadas en la Gráfica 12 (a), en general las tomas 1, 4 y 9 registran las Δ SCDs de O₃ más altas y la toma 5, 10 y 11 registra las más baja.**



Gráfica 15. Tomas 1, 2, 4, 6 y 8 grabadas el 3 de mayo de 2016.

En la Gráfica 12 (b) se muestran 12 tomas, cuyas Δ SCDs crecen rápidamente desde 0° hasta alcanzar un máximo de Δ SCDs alrededor de un determinado ángulo, que para casi todas las tomas fue diferente; estos máximos de concentraciones oscilaron entre $1.45 \cdot 10^{19}$ y $1.86 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm² y se ubicaron entre los ángulos 1.8° y 28.8°, después de alcanzar el máximo las concentraciones descienden las Δ SCDs hasta aproximadamente un ángulo de 70° y de este ángulo en adelante crecen de nuevo pero sin superar los máximos inicialmente alcanzados y sin perturbar de manera significativa la tendencia general que se observa en los datos ya comentada. **De entre las 12 tomas grabadas el 4 de mayo de 2016, en general las tomas 3 y 9 poseen las concentraciones de Δ SCDs de O₃ más altas y la toma 7 registra las más bajas.**

En la Gráfica 12 (c) se muestran 12 tomas, cuyas Δ SCD crecen rápidamente desde 0° hasta alcanzar un máximo de Δ SCDs alrededor de un determinado ángulo, que para casi todas las tomas fue diferentes; estos máximos de concentraciones oscilaron entre $1.19 \cdot 10^{19}$ y $1.67 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm², y se ubicaron entre los ángulos 3.6° y 19.8°, después de alcanzar los máximos de concentración descienden las Δ SCDs hasta los 70° aproximadamente, a partir de este ángulo en adelante algunas Δ SCDs crecen de nuevo sin superar los máximos inicialmente alcanzados y sin perturbar de manera significativa la tendencia general de los datos. **De entre las 12 tomas grabadas el 6 de mayo de 2016, en general, la toma 2 posee la concentración más alta de Δ SCDs de O₃ y la toma 12 registra la más baja. Los datos de las Gráfica 12 (b) y Gráfica 12 (c), se observan un poco más dispersos que los presentados en la Gráfica 12 (a), sin embargo, conservan un comportamiento general similar.**

11.1.3. Fit escenario para el vapor de agua y cálculo de sus Δ SCD.

El fit escenario construido y aplicado para el cálculo de las Δ SCDs de vapor de agua comprende el rango de longitud de onda de 608 a 680 nm, rango equivalente a 1250 a 1612 canales, y que se señala en una columna color rosa en la Figura 57; en este fit escenario se incluye además de la SEA del vapor de agua (indicada como H₂O mostrada en color azul) las SEAs de O₃ y O₄. En la Gráfica 16 se muestran los resultados de las Δ SCDs de vapor de agua (indicada como H₂O) calculadas a partir de las tomas grabadas los días 3 de mayo de 2016: Gráfica 16 (a) 4 de mayo de 2016: Gráfica 16 (b) y 6 de mayo de 2016: Gráfica 16 (c).

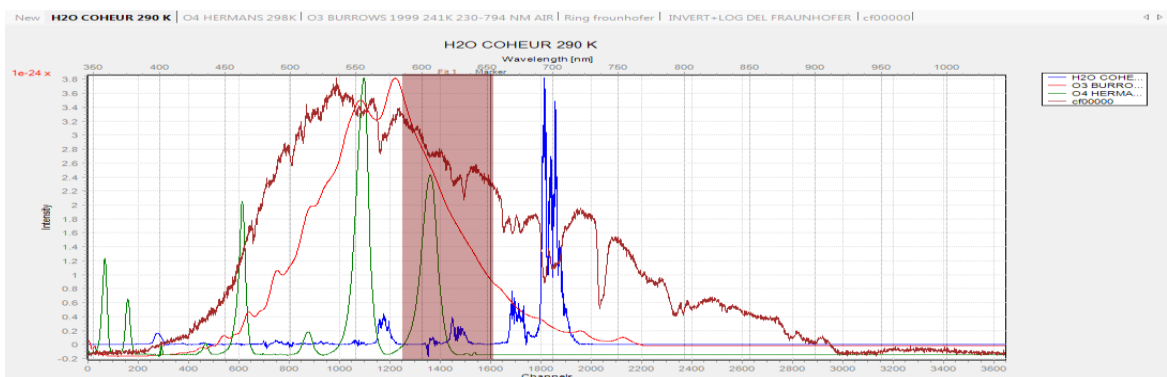


Figura 57. Fit escenario para el cálculo de vapor de agua en el rango espectral 608 a 680 nm (señalado por la columna rosa), se incluye en este fit escenario las SEAs de vapor de agua (indicada como H₂O en color azul), O₃ (rojo) y O₄ (verde), se sobrepone una muestra espectral cf000000.

Para hacer el cálculo de las concentraciones en con este fit escenario en DOASIS se utilizó un polinomio de orden 4 para el ajuste de los datos, un polinomio de orden 2 para el ajuste del offset y se obtuvo un χ^2 de orden de 10^{-4} , a continuación en la Figura 58 se muestra el ajustes (en color rojo) que hace DOASIS sobre uno de los espectros medidos (en color azul en la casilla denominada polynomial) y las SEAs (color azul en las casillas que llevan el nombre de cada SEAs en la parte superior de las mismas).

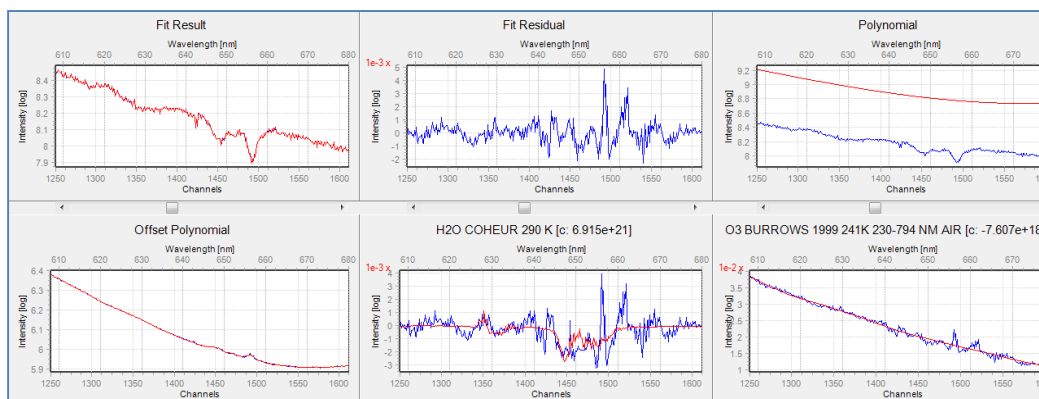
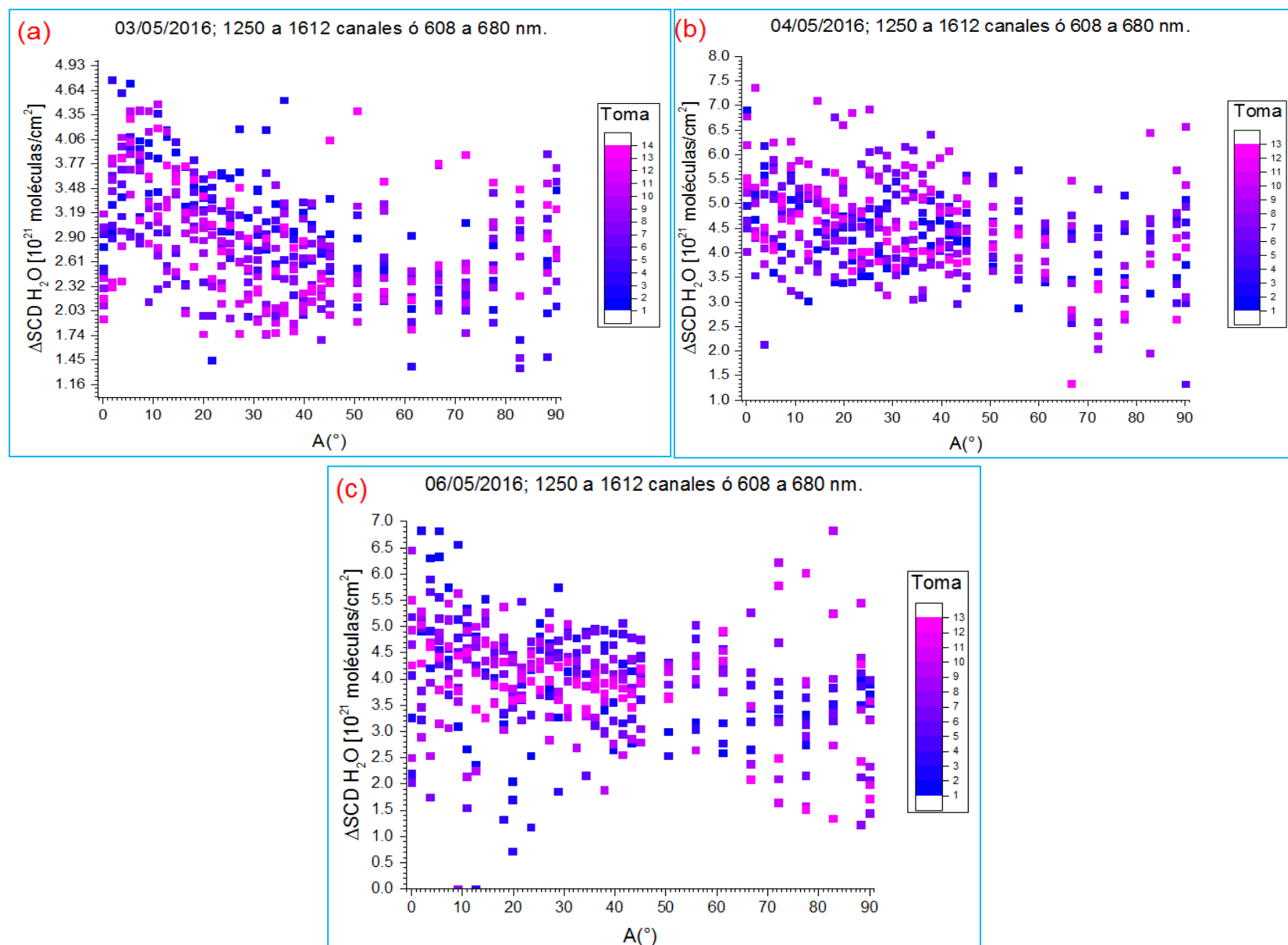
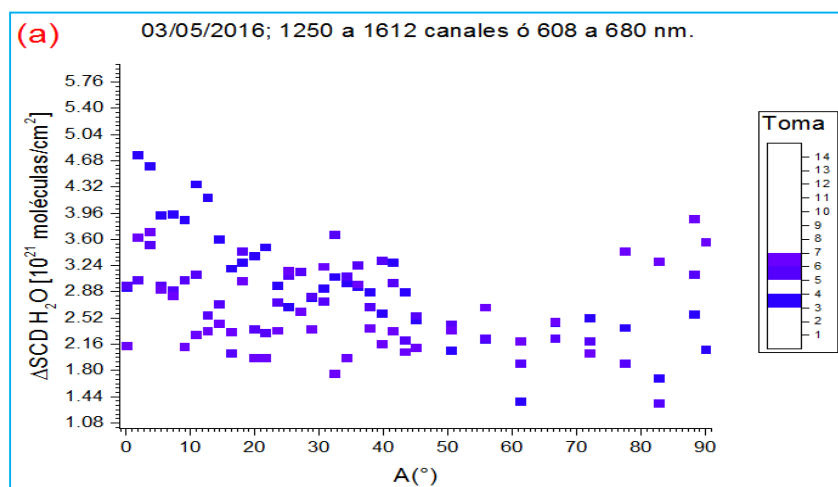


Figura 58. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 1250 a 1612 canales.



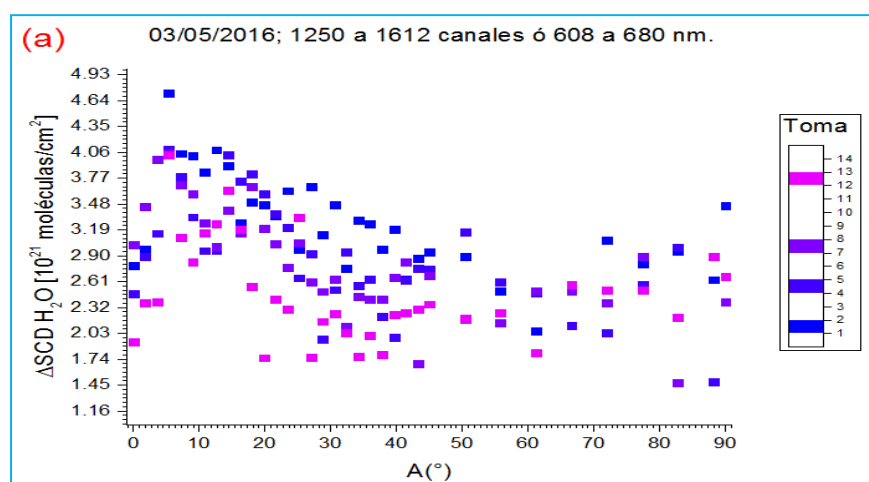
Gráfica 16. Cálculo de ΔSCD para el H_2O en el rango de longitud de 608 a 680 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016.

De la Gráfica 16 (a) se extraen las tomas 3, 5 y 6, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 17, dichas tomas en 0° empiezan a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de Δ SCDs de vapor de agua en el ángulo 3.6° (valores máximos que oscilan entre $3.53 \cdot 10^{21}$ y $4.76 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las concentraciones decrecen hasta aproximadamente hasta 70°, de aquí en adelante algunas Δ SCDs crecen sin superar los valores máximos alcanzados inicialmente.



Gráfica 17. Vapor de agua calculado de las tomas 3, 5 y 6 grabadas el 3 de mayo de 2016.

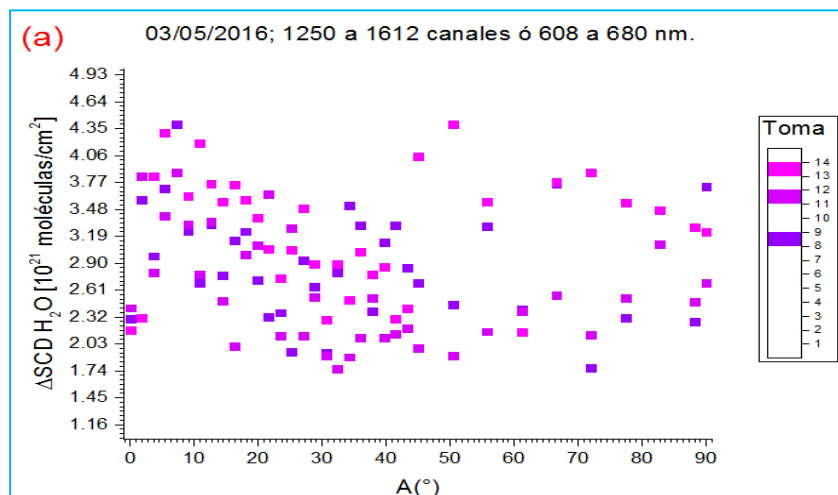
De la Gráfica 16 (a) se extraen las tomas 1, 4, 7, y 12, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 18, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valores de Δ SCD de vapor de agua en el ángulo 5.4° (valores máximos que oscilan entre $4.02 \cdot 10^{21}$ y $4.72 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las Δ SCDs disminuyen hasta los 66.6° aproximadamente, de aquí en adelante se observa incremento de las Δ SCDs pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzados en 5.4°.



Gráfica 18. Vapor de agua calculado de las tomas 1, 4, 7 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016.

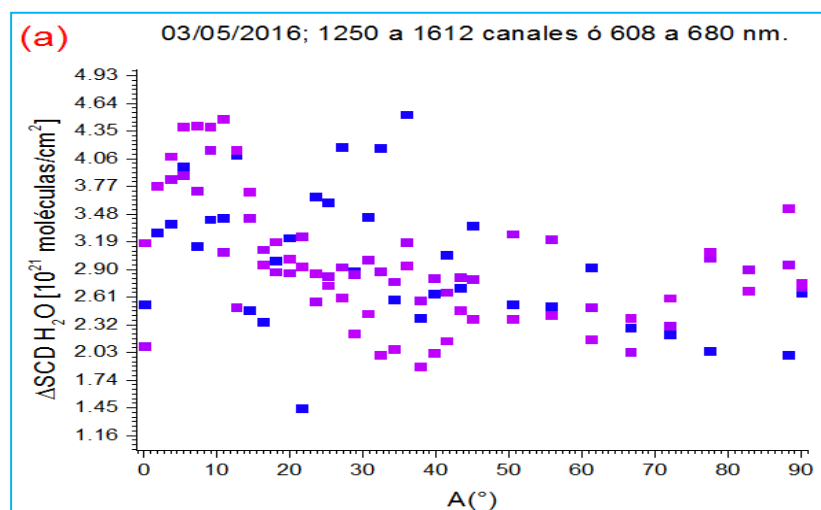
De la Gráfica 16 (a) se extraen las tomas 8, 11 y 13, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 19, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valores de

Δ SCD de vapor de agua en el ángulo 7.2° (valores máximos que oscilan entre $3.87 \cdot 10^{21}$ y $4.8 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las Δ SCDs disminuyen hasta los 45° aproximadamente, de aquí en adelante se observa incremento de las Δ SCDs pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzados en 7.2° .



Gráfica 19. Vapor de agua calculado de las tomas 8, 11 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016.

De la Gráfica 16 (a) se extraen las tomas 2, 9 y 10, y se muestran de manera independiente en la Gráfica 20, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de Δ SCD de vapor de agua en un ángulo de 27° , 9° y 10.8° respectivamente (valores máximos que oscilan entre $3.87 \cdot 10^{21}$ y $4.8 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm²), a partir de este ángulo las Δ SCDs disminuyen hasta los 45° aproximadamente, de aquí en adelante se observa incremento de las Δ SCDs pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzados en general.



Gráfica 20. Vapor de agua calculado de las tomas 2, 9 y 10 grabadas el 3 de mayo de 2016.

De entre las 13 tomas calculadas de vapor de agua a partir de los datos del día 3 de mayo de 2016, la tomas 3 registra en general los valores más altos de Δ SCDs y las tomas 4, 5, 11 y 12 registran los valores más bajos.

Las Gráfica 19 y Gráfica 20 en general presentan datos más dispersos que los presentados en la Gráfica 18 y Gráfica 17 , lo cual hace que la tendencia de los datos se torne más difusa aunque aún es posible describirla.

En la Gráfica 16 (b) se muestran 12 tomas, cuyas Δ SCDs crecen rápidamente desde 0° hasta alcanzar un máximo de Δ SCDs alrededor de un determinado ángulo, que para casi todas las tomas fue diferente; estos máximos de concentración oscilaron entre $4.28 \cdot 10^{19}$ y $6.92 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm² y se ubicaron entre los ángulos 0° y 25.2° , después de alcanzar el máximo las concentraciones descienden las Δ SCDs hasta aproximadamente un ángulo de 70° y de este ángulo en adelante crecen de nuevo pero sin superar los máximos inicialmente alcanzados y sin perturbar de manera significativa la tendencia general de los datos. **De entre las 12 tomas calculadas de vapor de agua a partir de los datos del día 4 de mayo de 2016, la toma 10 registra en general los valores más altos de Δ SCDs y la toma 5 registran los valores más bajos.**

En la Gráfica 16 (c) se muestran 12 tomas, cuyas Δ SCDs crecen rápidamente desde 0° hasta alcanzar un máximo de Δ SCD alrededor de un determinado ángulo, que para casi todas las tomas fue diferente; estos máximos de concentraciones oscilaron entre $4.629 \cdot 10^{19}$ y $6.83 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm² y se ubicaron entre los ángulos 0° y 14.4° , después de alcanzar el máximo las concentraciones, descienden las Δ SCDs hasta aproximadamente un ángulo de 66.6° y de este ángulo en adelante crecen de nuevo pero sin superar los máximos inicialmente alcanzados y sin perturbar de manera significativa la tendencia general de los datos. **De entre las 12 tomas calculadas de vapor de agua a partir de los datos del día 6 de mayo de 2016, la toma 2 registra en general los valores más altos de Δ SCDs y la toma 9 registran los valores más bajos.**

Las Gráfica 16 (b) y Gráfica 16 (c), presentan una mayor dispersión de los datos respecto a los datos observados Gráfica 16 (a), situación que coincide con que las Gráfica 16 (b) y Gráfica 16 (c) no presentan un ángulo en común en el que alcance su una máxima concentración.

11.1.4. Fit escenario para el O_4 y cálculo de sus Δ SCD.

El fit escenario construido y aplicado para el cálculo de las Δ SCDs O_4 comprende rango de longitud de onda 557 a 610 nm, rango equivalente a 998 a 1263 canales, y que se muestra en la Figura 59 señalado en una columna color rosa, en este fit escenario se incluye además de la SEAs O_4 (en color verde), la SEA del vapor de agua (en azul) y Ozono (O_3), en el rango de longitud de onda seleccionado la amplitud de la SEA del O_4 es la mayor del grupo de SEAs. En la Gráfica 21 se muestran los resultados de las Δ SCDs calculadas a partir de las tomas grabadas los días 3 de mayo de 2016: Gráfica 21 (a), 4 de mayo de 2016: Gráfica 21 (b) y 6 de mayo de 2016: Gráfica 21 (c).

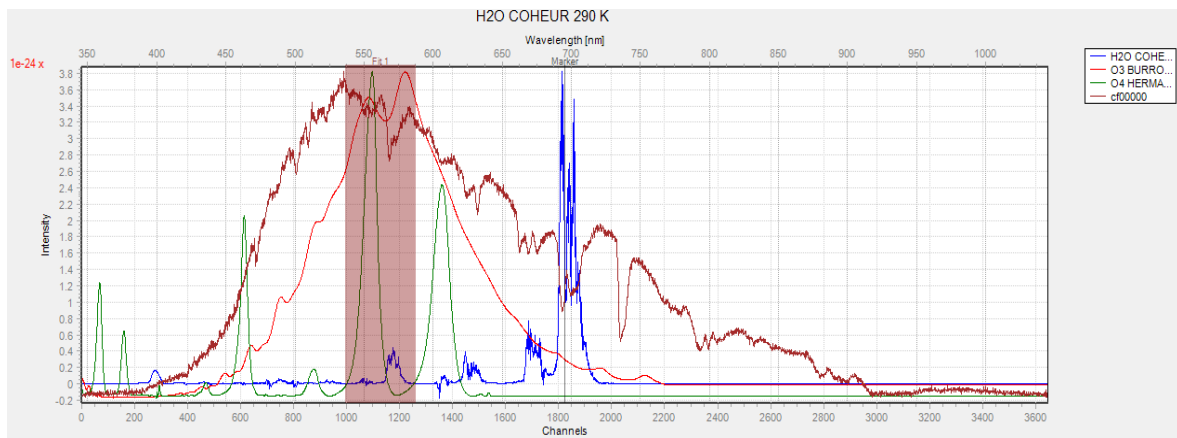


Figura 59. Fit escenario para el cálculo de O₄ rango espectral de 557 a 610 nm, se incluye en este fit escenario las SEAs de O₄ (verde), H₂O (azul), O₃ (rojo) y se sobrepone la muestra espectral cf00000.

Para hacer el cálculo de las concentraciones en con este fit escenario en DOASIS, se utilizó un polinomio de orden 4 para el ajuste de los datos, un polinomio de orden 2 para el ajuste del offset y se obtuvieron χ^2 en el orden de 10^{-4} , a continuación en la Figura 60 se muestra el ajustes (en color rojo) que hace DOASIS sobre uno de los espectros medidos (en color azul en la casilla denominada polynomial) y las SEAs (color azul en las casillas que llevan el nombre de cada SEAs en la parte superior de las mismas).

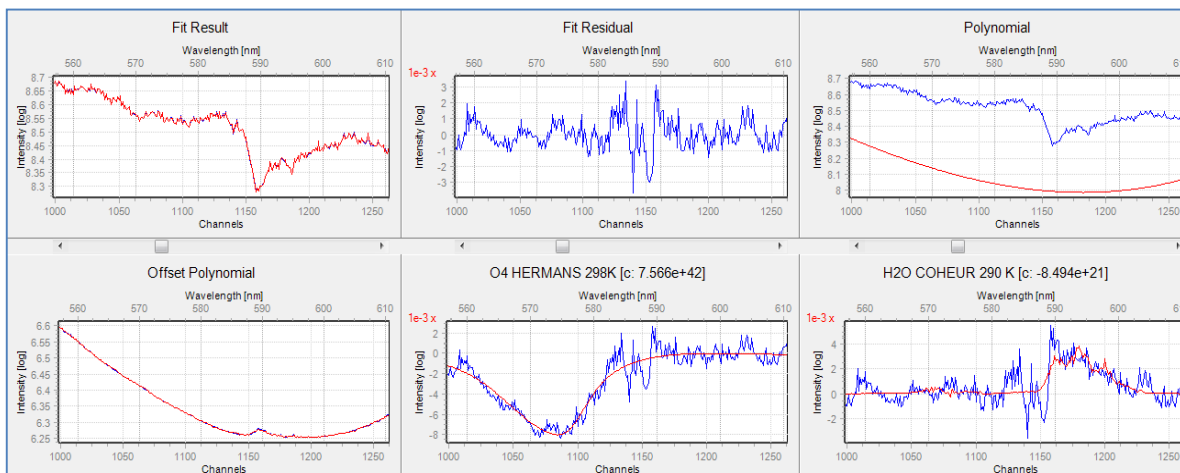
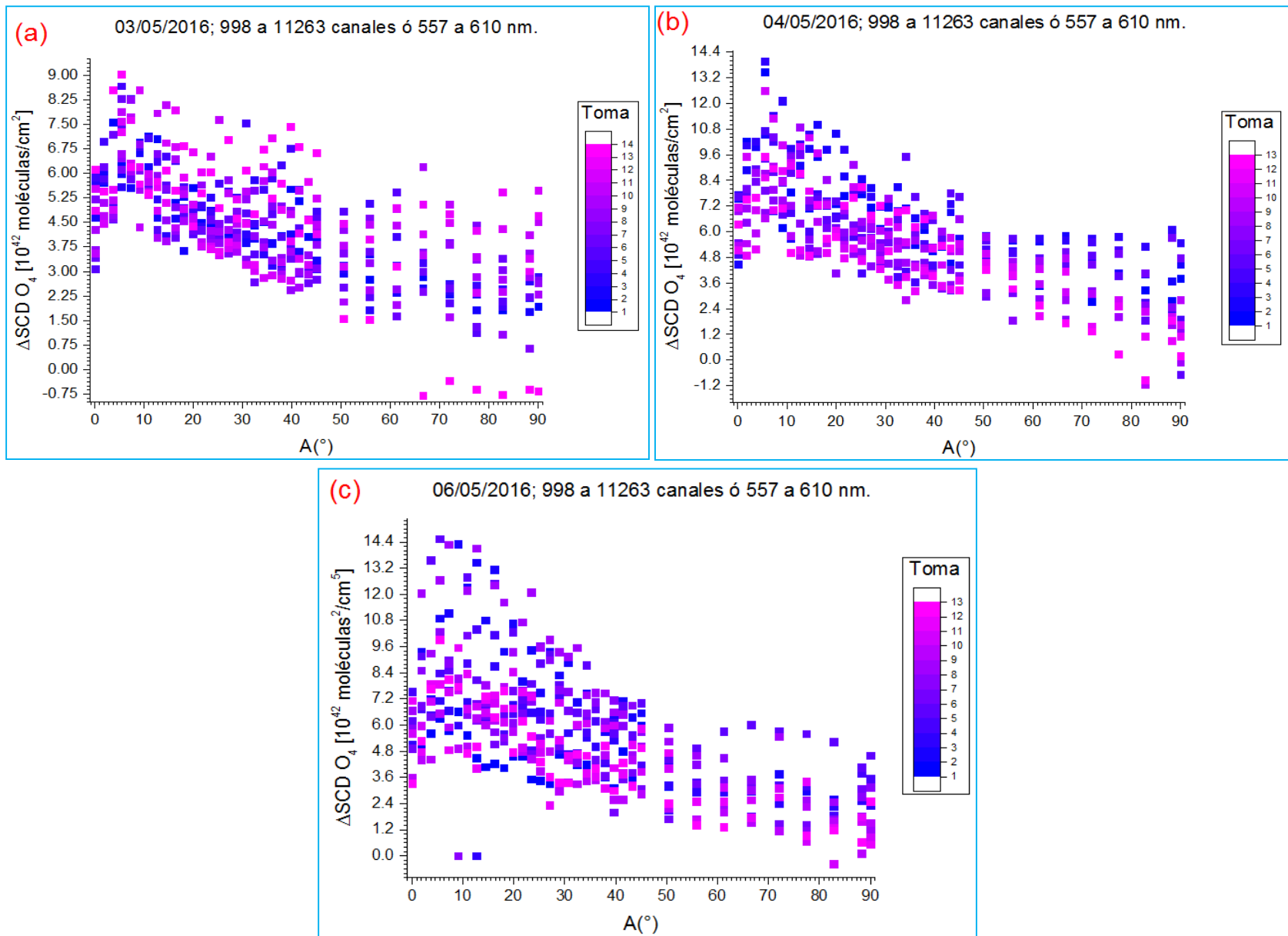
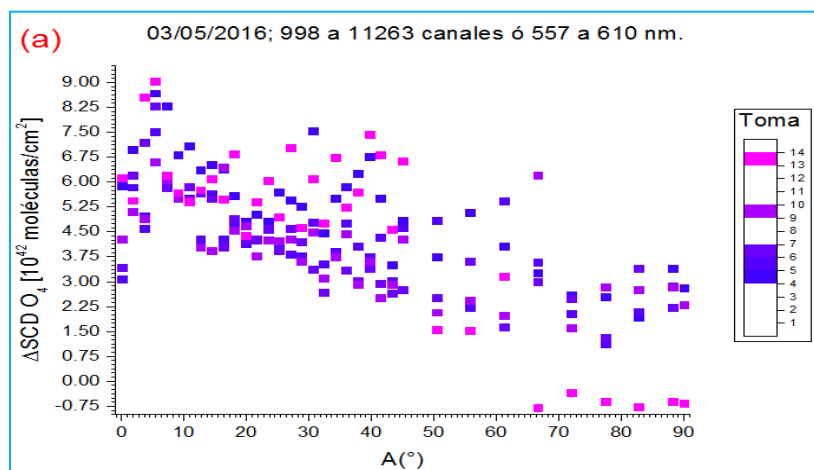


Figura 60. Ajuste realizado en DOASIS (color rojo) sobre el espectro medido (color azul) y las SEAs (color azul) en el rango de 998 a 1263 canales.



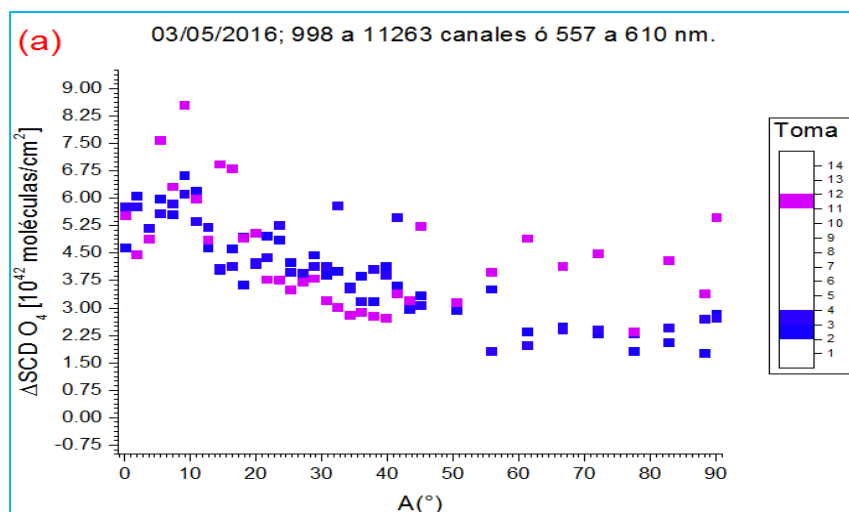
Gráfica 21. Cálculo de ΔSCD para el O_4 en el rango de longitud de 608 a 680 nm, a partir de los espectros tomados el (a) 3 de mayo de 2016, (b) 4 de mayo de 2016 y (c) 6 de mayo de 2016.

De la Gráfica 21 (a) se extraen las tomas 4, 5, 6, 9 y 13 y se muestran de manera independiente en la Gráfica 22 dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $6.59 \cdot 10^{42}$ y $9.04 \cdot 10^{42}$ moléculas/cm²) en un ángulo de 5.4°, a partir de este ángulo las ΔSCDs disminuyen hasta los 90° aproximadamente. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores.



Gráfica 22. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 4, 5, 6, 9 y 13 grabadas el 3 de mayo de 2016.

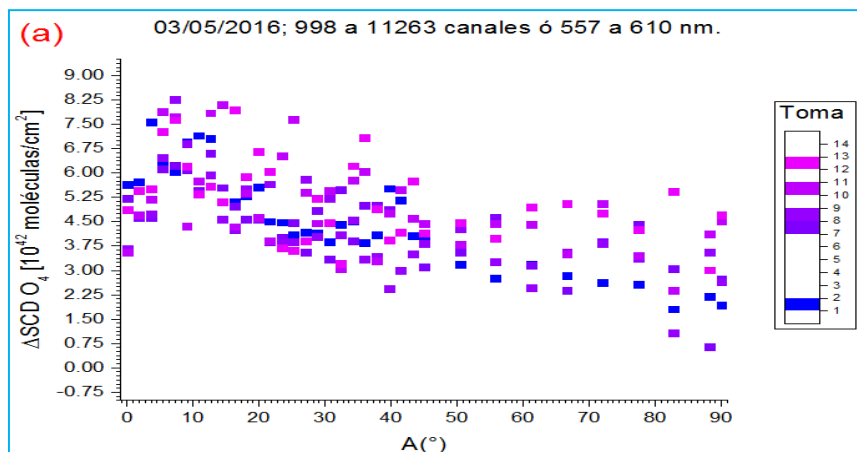
De la Gráfica 21 (a) se extraen las tomas 2, 3 y 11 y se muestran de manera independiente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Gráfica 23 dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $6.11 \cdot 10^{42}$ y $8.54 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵) en un ángulo de 9°, a partir de este ángulo las ΔSCDs disminuyen hasta los 60° aproximadamente, de aquí en adelante se observa incremento de las ΔSCDs pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzados.



Gráfica 23. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 2, 3 y 11 grabadas el 3 de mayo de 2016.

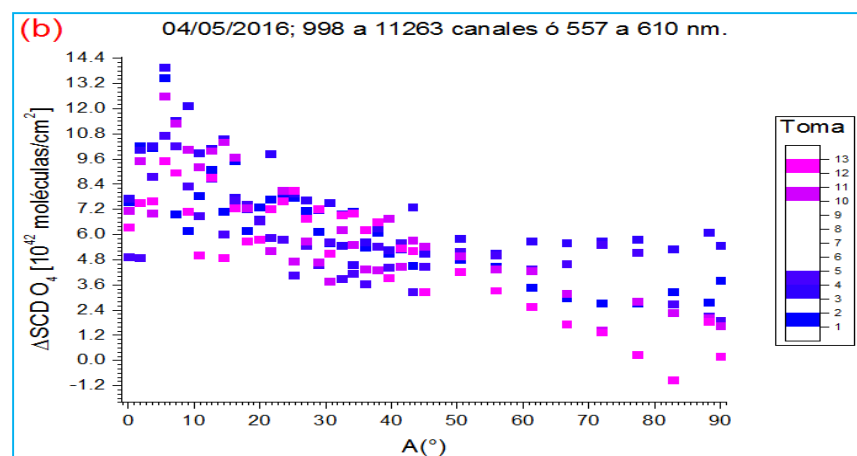
De la Gráfica 21 (a) se extraen las tomas 1, 7, 8, 10 y 12, y se muestran de manera independiente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Gráfica 24, **¡Error! No se encuentra el**

origen de la referencia. dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $6.61 \cdot 10^{42}$ y $9.04 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵) en el ángulo 3.6°, 12.6°, 7.2°, 14.4 y 16.2° respectivamente, a partir de estos ángulos las ΔSCDs disminuyen hasta los 50° aproximadamente, de aquí en adelante se observa incremento de las ΔSCDs pero no llegan a superar los máximos de concentraciones previamente alcanzados. Se observan pocos datos negativos. **De entre las 13 tomas calculadas de O_4 a partir de los datos del día 3 de mayo de 2016, las tomas 4, 6 y 12 registran en general los valores más altos de ΔSCDs y las tomas 3 y 9 registran los valores más bajos.**



Gráfica 24. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 1, 7, 8, 10 y 12 grabadas el 3 de mayo de 2016.

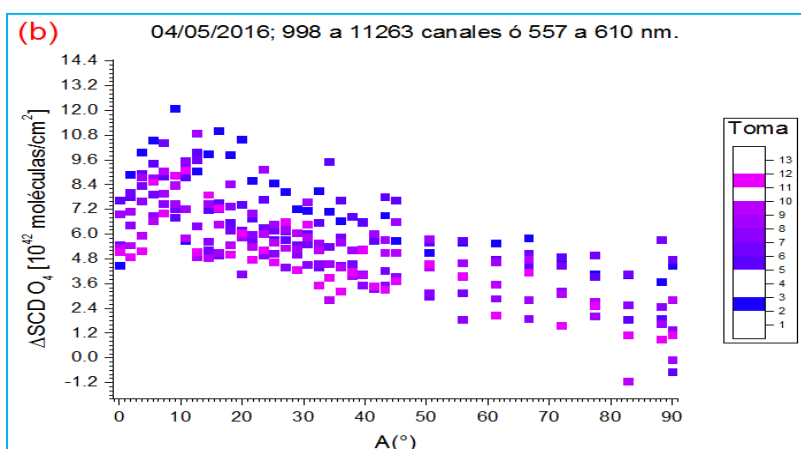
De la Gráfica 21 (b) se extraen las tomas 1, 3, 4, 10 y 12 y se muestran de manera independiente en la Gráfica 25, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 en un ángulo de 5.4° (valores máximos que oscilan entre $9.52 \cdot 10^{42}$ y $1.39 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵), a partir de este ángulo las ΔSCDs disminuyen hasta los 90° aproximadamente. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores.



Gráfica 25. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 1, 3, 4, 10 y 12 grabadas el 4 de mayo de 2016.

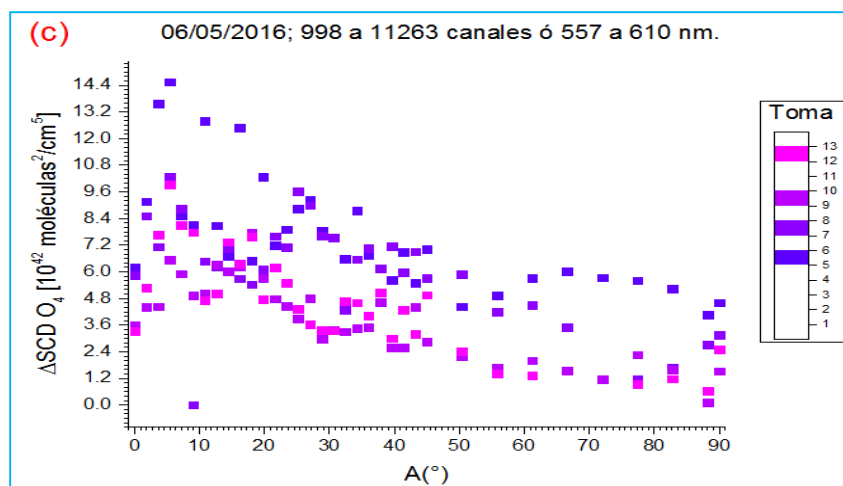
De la Gráfica 21 (b) se extraen las tomas 2, 5, 6, 7, 8, 9 y 11 y se muestran de manera independiente en la Gráfica 26, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar un

máximo valor de ΔSCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $9.05 \cdot 10^{42}$ y $1.2 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵) en un determinado ángulo, así las tomas 5 y 8 alcanza dicho máximo en el ángulo 12,6°, las tomas 6 y 9 en el ángulo 7.2°, las tomas 7 y 11 en el ángulo 10.8° y la toma 2 en el ángulo 9° a partir de estos ángulos las ΔSCDs disminuyen hasta los 90° aproximadamente. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores. **De entre las 12 tomas calculadas de O_4 a partir de los datos del día 4 de mayo de 2016, las tomas 3 y 10 registra en general los valores más altos de ΔSCDs de O_4 y las tomas 7 y 4 registran los valores más bajos.**



Gráfica 26. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 2, 5, 6, 7, 8, 9 y 11 grabadas el 4 de mayo de 2016.

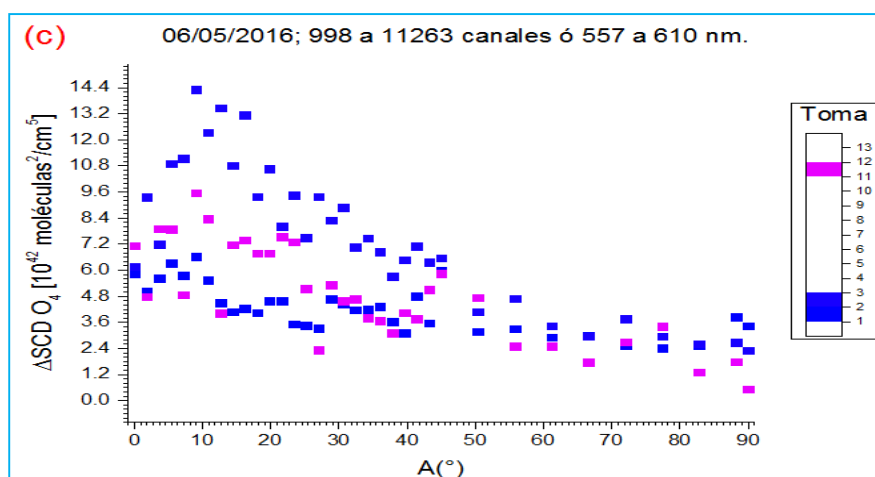
De la Gráfica 21 (c) se extraen las tomas 5, 7, 9 y 12 y se muestran de manera independiente en la Gráfica 27, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $6.53 \cdot 10^{42}$ y $1.45 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵) en un ángulo de 5.4°, a partir de este ángulo las ΔSCDs disminuyen hasta los 90° aproximadamente. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores.



Gráfica 27. ΔSCDs de O_4 calculado de las tomas 5, 7, 9 y 12 grabadas el 6 de mayo de 2016.

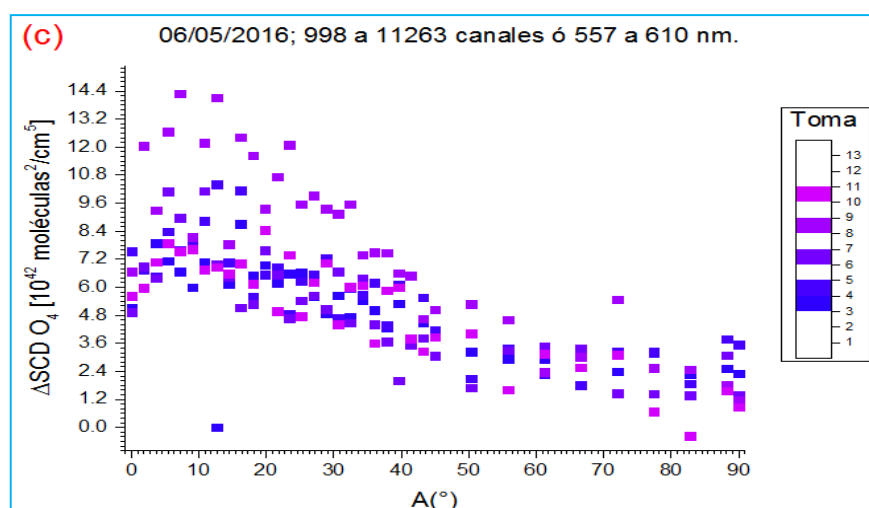
De la Gráfica 21 (c) se extraen las tomas 1, 2 y 11 y se muestran de manera independiente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Gráfica 28, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar su máximo valor de ΔSCD de O_4 en un ángulo de 9° (valores máximos

que oscilan entre $9.55 \cdot 10^{42}$ y $1.43 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵), a partir de este ángulo las Δ SCDs disminuyen hasta los 90° aproximadamente. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores.



Gráfica 28. Δ SCDs de O_4 calculado de las tomas 1, 2 y 11 grabadas el 6 de mayo de 2016.

De la Gráfica 21 (c) se extraen las tomas 3, 4, 6, 8 y 10 y se muestran de manera independiente en Gráfica 29, dichas tomas en 0° inician a crecer rápidamente hasta alcanzar un máximo valor de Δ SCD de O_4 (valores máximos que oscilan entre $8.46 \cdot 10^{42}$ y $1.43 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵) en un ángulo de 16.2°, 12.6°, 10.8°, 7.2° y 19.8° respectivamente, de este ángulo en adelante las concentraciones disminuyen hasta 66.6° aproximadamente, a partir de este ángulo algunas Δ SCDs vuelven a incrementarse levemente, pero no superan los valores máximos inicialmente registrados, sin perder la tendencia observada de los datos. Se observan pocos valores negativos en los ángulos mayores. **De entre las 12 tomas calculadas de O_4 a partir de los datos del día 6 de mayo de 2016, las tomas 2, 5 y 8 registra en general los valores más altos de Δ SCDs de O_4 y la toma 1 registra los valores más bajos.**



Gráfica 29. Δ SCDs de O_4 calculado de las tomas 3, 4, 6, 8 y 10 grabadas el 6 de mayo de 2016.

12. ANALISIS DE RESULTADOS.

Para el cálculo de las Δ SCDs de NO_2 en los días 3, 4 y 6 de mayo de 2016, de entre los 4 fit escenarios propuestos, se escogió el fit escenario 4, que comprende un rango de longitud de onda entre 589 y 632 nm, que es equivalente a un rango de 1155 a 1367 canales en el espectrómetro usado en este experimento, este fit escenario fue escogido para el análisis de datos pues a diferencia de los otros 3 fit escenarios propuestos, presenta una disposición clara espacial y temporal de los datos que permitió describirlos fácilmente estableciendo una tendencia en general muy similar en los tres días calculados. Para el cálculo de las Δ SCDs del O_3 , vapor de agua (indicada como H_2O) y O_4 , también se experimentaron con distintos fit escenarios y finalmente se eligió para el O_3 el fit escenario ubicado en el rango de longitud de onda de 603 a 640 nm aproximadamente, para el vapor de agua (indicado como H_2O) el fit escenario ubicado en el rango 608 a 680 nm aproximadamente y para el O_4 el fit escenario ubicado en el rango de longitud de onda de 557 a 610 nm aproximadamente, pues mostraron la tendencia clara y similar para los tres días expuestos.

En las Δ SCDs de NO_2 calculadas para el día 3 de mayo de 2016 entre 8:56 a.m y las 11:03 a.m, 9 de sus 13 tomas alcanzaron su valor de Δ SCD máximo en un ángulo **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $5.55 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm², como se observó en la Gráfica 6; sin embargo las 4 tomas restantes de este día, alcanzan sus valores máximos en ángulos diferentes para cada toma como se observó en la Gráfica 7, el valor máximo promedio alcanzado por estas 4 tomas fue $5.64 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm². Los datos de la Gráfica 6, en los que se alcanzó el máximo en un mismo ángulo se observan menos dispersos que los datos mostrados en la Gráfica 7 en la que alcanzaron su máximo en distinto ángulo.

En las Δ SCDs de NO_2 calculadas para el día 4 de mayo de 2016 entre 8:54 a.m y las 11:05 a.m, 11 de sus 12 tomas alcanzaron su valor máximo en un ángulo de **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $4.77 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm², sin embargo, una de las tomas alcanza su valor máximo en un ángulo diferente de **12.6°**, como se observó en la Gráfica 4 (d).

En las Δ SCDs de NO_2 calculadas para el día 6 de mayo de 2016 entre 9:06 a.m y las 11:01 a.m, 4 de sus 12 tomas alcanzan su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $4.76 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² como se observa en la Gráfica 8; 3 de sus 12 tomas alcanzan su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **9°** registrando una concentración máxima promedio de $5.23 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm² como se muestra en la Gráfica 10 y las 5 tomas restantes alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en distintos ángulos de elevación como se muestran en la Gráfica 9 y Gráfica 11, sin embargo se calcula un promedio máximo alcanzado para estas 5 tomas de $5.45 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm².

Los datos presentados en la Gráfica 4 (d) presentaron menos dispersión, al alcanzar casi todas sus tomas los valores máximos de Δ SCDs en un mismo ángulo de **5.4°**, en comparación con los datos presentados en las Gráficas 3 (d) y Gráfica 5 (d). En el cálculo de las Δ SCDs para los 3 días se

obtuvieron valores negativos. En las Gráfica 3 (d), Gráfica 4 (d) y Gráfica 5 (d) se observa también que después de alcanzar cada toma su máximo de concentración a un determinado ángulo, decrecen las Δ SCDs hasta un ángulo entre 60° y 80° aproximadamente, para ángulos superiores se registran valores de Δ SCD que vuelven a incrementar, pero no deforma la tendencia en general.

En las Δ SCDs de O_3 calculadas para el día 3 de mayo de 2016 entre 8:56 a.m y las 11:03 a.m, 5 de las 12 tomas alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de 5.4° , registrando una concentración promedio máxima de $1.67 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm², como se presentó en la Gráfica 13; 3 de las 12 tomas alcanzaron su valor máximos de Δ SCD en un ángulo de 7.2° , registrando una concentración promedio máxima de $1.75 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm² como se muestro en la Gráfica 14 y las 5 tomas restantes alcanzan su valor máximo de Δ SCD en diferentes ángulos de elevación como se muestra en la Gráfica 15, sin embargo se calcula un promedio máximo alcanzado por estas 5 tomas de $1.79 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm². A pesar de que las tomas mostradas en las Gráfica 13, Gráfica 14 y Gráfica 15 alcanzan en general su valor máximo de Δ SCD en un ángulo diferente la Gráfica 12 (a) muestra una variación espacial y temporal bastante clara.

En las Δ SCDs de O_3 calculadas para el día 4 de mayo de 2016 entre 8:54 a.m y las 11:05 a.m, como se observa en la Gráfica 12 (b), casi todas las 12 tomas alcanzaron un máximo de Δ SCD en ángulos de elevación diferentes, sin embargo, aún es posible notar claramente una tendencia similar a la presentada en la Gráfica 12 (a), también se calculó un promedio máximo de Δ SCD de $1.56 \cdot 10^{19}$ para este día.

En las Δ SCDs de O_3 calculadas para el día 6 de mayo de 2016 entre 9:06 a.m y las 11:01 a.m, como se observa en la Gráfica 12 (c), casi todas las 12 tomas alcanzaron un valor máximo de Δ SCD en un ángulo de elevación diferente, sin embargo, aún es posible notar claramente una tendencia similar a las presentadas en las Gráfica 12 (a) y Gráfica 12 (b) pero más dispersa, también se calculó un promedio máximo de Δ SCD de $1.42 \cdot 10^{19}$ moléculas/cm² para este día.

En las Gráfica 12 (a), Gráfica 12 (b) y Gráfica 12 (c) a pesar de que existen datos dispersos, la variación espacial es similar para las tres gráficos ya mencionados, se observa también que después de alcanzar cada toma su máximo de concentración a un determinado ángulo, decrecen las Δ SCDs hasta un ángulo entre 60° y 70° aproximadamente, para ángulo superiores se registran Δ SCDs que vuelven a incrementarse, pero no deforman la observación clara de la tendencia en general.

En las Δ SCDs de O_4 calculadas para el día 3 de mayo de 2016 entre 8:56 a.m y las 11:03 a.m, 5 de las 13 tomas alcanza su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de 5.4° registrando una concentración máxima promedio de $8.02 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ como se observa en la Gráfica 22; 3 de sus 13 tomas alcanzan un valor máximo de Δ SCD en un ángulo de 9° , registrando una concentración máxima promedio de $7.09 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ como se muestra en la Gráfica 23 y las 5 tomas restantes alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en distintos ángulos de elevación como se muestra en la Gráfica 24, sin embargo se calculó un promedio máximo alcanzado para estas 5 tomas de $7.69 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵.

En las Δ SCDs de O_4 calculadas para el día 4 de mayo de 2016 entre 8:54 a.m y las 11:05 a.m, 5 de las 12 tomas alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $12.03 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ como se observa en la Gráfica 25; 2 de las 12 tomas alcanzaron su máximo valor de Δ SCD en un ángulos **12,6°** registrando una concentración máxima promedio de $10.02 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵; otras dos tomas alcanzaron su máximo en **10.8°** registrando una concentración máxima promedio de $9.29 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵, otras dos tomas alcanzaron su máximo en **7.2°** registrando una concentración máxima promedio de $9.75 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ y una de las tomas alcanza su máximo valor en **9°** con una concentración de $1,21 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵, como se muestra en la Gráfica 26.

En las Δ SCDs de O_4 calculadas para el día 6 de mayo de 2016 entre 9:06 a.m y las 11:01 a.m, cuatro de las doce tomas alcanzan su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $10.3 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ como se muestra en la Gráfica 27, tres de sus doce tomas alcanzan su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **7.2°** registrando una concentración máxima promedio de $10.18 \cdot 10^{42}$ moléculas²/cm⁵ como se muestra en la Gráfica 28 y las 5 tomas restantes alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en distinto ángulo de elevación como se muestra en la Gráfica 29.

En las Gráfica 21 (a), Gráfica 21 (b) y Gráfica 21 (c) a pesar que existe dispersión en los datos la variación espacial es similar en los tres gráficos, se observa también en cada toma, que después de alcanzar su máximo de concentración a un determinado ángulo, decrecen las Δ SCD hasta el ángulo de 90°, lo que ocurre para casi todas las tomas.

En las Δ SCDs de vapor de agua (indicado en las figuras y graficas como H_2O) calculadas para el día 3 de mayo de 2016 entre 8:56 a.m y las 11:03 a.m, tres de sus trece tomas alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **3.6°** registrando una concentración máxima promedio de $4.02 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm² como se muestra en la Gráfica 17, cuatro de las trece tomas alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en un ángulo de **5.4°** registrando una concentración máxima promedio de $4.22 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm² como se observa en la Gráfica 18, otras tres de las 13 tomas alcanzaron su máximo de Δ SCD en el ángulo de **7.2°** registrando una concentración máxima promedio de $4.36 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm² como lo muestra la Gráfica 19, y las tres restantes alcanzaron su valor máximo de Δ SCD en distinto ángulo de elevación como se muestra en la Gráfica 20, sin embargo, se calculó un promedio máximo alcanzado para estas tres tomas de $4.26 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm². Las tomas presentadas en la Gráfica 17 y Gráfica 18 muestran más claramente la tendencia espacial que la Gráfica 19 y Gráfica 20 debido a que en estas últimas los datos empiezan a dispersarse a un ángulo de 45°.

En las Δ SCDs de vapor de agua (indicado en las figuras y graficas como H_2O) calculadas para el día 4 de mayo de 2016 entre 8:54 a.m y las 11:05 a.m, como se muestra en la Gráfica 16 (b) la mayoría de tomas alcanzan un valor máximo de Δ SCD en un ángulo de elevación diferente, sin embargo, aún es posible notar una tendencia similar a la presentada en la Gráfica 16 (a) pero más dispersa, también se calculó un promedio máximo de Δ SCD de $5.96 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm².

En las Δ SCDs de vapor de agua (indicado en las figuras y graficas como H_2O) calculadas para el día 6 de mayo de 2016 entre 9:06 a.m y las 11:01 a, como se muestra en la Gráfica 16 (c) la mayoría de tomas alcanzan un valor máximo de Δ SCD en un ángulo de elevación diferente, sin embargo, aún es posible notar una tendencia similar a la presentada en la Gráfica 16 (a) pero más dispersa, también se calculó un promedio máximo de Δ SCD de $5.63 \cdot 10^{21}$ moléculas/cm².

En las Gráfica 16 (a), Gráfica 16 (b) y Gráfica 16 (c) a pesar que existe dispersión en los datos, la variación espacial es similar en los tres gráficos, se observa también que después de alcanzar cada toma su máximo de concentración a un determinado ángulo, decrecen las Δ SCDs hasta un ángulo entre 45° y 66.6° aproximadamente.

Es importante mencionar que durante la medición se tuvieron nubes grises (de lluvia) en dirección al punto de medición y/o que ocultaban el Sol, lo cual puede ser causa de decremento de la intensidad de los espectros medidos y puede ser una posible causa de obtención de datos negativos y/o dispersos, pues las nubes son un tipo de aerosol.

En las Δ SCD calculadas y graficadas para los días 3, 4 y 6 de mayo de 2016 analizados, se encontró que la mayoría de las tomas de las diferentes Δ SCDs calculadas, empiezan a crecer desde 0° rápidamente hasta una concentración máxima ubicada en ángulos más pequeños, a partir de aquí las Δ SCDs decrecen en aparentemente forma exponencial hasta determinado ángulo, esta tendencia espacial de los datos es característica de los datos obtenidos a partir de la técnica DOAS configuración MAX-DOAS estática (T. Wagner y colaboradores, 2010), pues esta técnica es más sensible a detectar las concentraciones en los primeros ángulos de elevación aproximadamente hasta 45°, de aquí en adelante las concentraciones decrecen principalmente porque disminuye la sensibilidad de la técnica (Sinreich, 2008).

Las tomas de las Δ SCD graficadas correspondientes a NO_2 , O_3 , O_4 y H_2O alcanzan un máximo en uno o dos ángulos (por ejemplo, el ángulo 5.4° y 7.2° fueron los ángulos en que más comúnmente se alcanzaban máximos de concentraciones en las diferentes tomas) comunes a casi todas las tomas, pero existen algunas tomas que alcanzan su máximo de Δ SCD en un ángulo diferentes al alcanzado por la mayoría de las tomas del grupo, especialmente en el caso de las Δ SCDs calculadas para el vapor de agua. Según (T. Wagner y colaboradores, 2010) uno de los prerrequisitos básicos para el análisis preciso de los gases en las observaciones MAX-DOAS, es la suposición de que las mismas masas de aire son detectadas por los diferentes ángulos de visión α , pero esta suposición puede ser violada por dos causa: 1) los gases traza pueden estar localizados a grandes altitudes por encima del instrumento, entonces son "vistos" por este a diferentes distancia horizontales dependiendo de la geometría de visión. 2) muchos instrumentos MAX-DOAS exploran secuencialmente diferentes ángulos de elevación y dado que las masas de aire sondeadas en el lugar de medición pueden cambiar debido a su transporte, causado por las condiciones de viento predominante, luego las densidades de columna registradas en los diferentes ángulos de elevación pueden pertenecer a diferentes masas de aire. Según (T. Wagner y colaboradores, 2010) características típicas que garantizan condiciones ópticas de medición son:

- Altas concentraciones de gases traza están ubicados cerca de la superficie de la tierra, lo cual permite que la distancia horizontal a la cual se encuentran las masas de aire sondeadas por el instrumento a diferentes ángulos de visión son típicamente pequeñas, por ejemplo, un gas traza ubicado a 100 m de altitud es observado a un ángulo de elevación de 3° a una distancia horizontal de 2 km.
- Como la resolución temporal de las observaciones MAX-DOAS es del orden de los minutos, la distancia a la cual las masas de aire se mueven entre sucesivas observaciones es usualmente pequeña, asumiendo una velocidad del viento de 2 m/s, las masas de aire viajan cerca de los 120 m en un minuto, lo cual es más corto los recorridos típicos de las observaciones MAX-DOAS en la troposfera.

El conjunto de 10 a 13 tomas se realizó en un tiempo 2 horas en promedio, cada toma (recordando que una toma contiene un conjunto de 35 espectros de luz esparcida medidos a diferentes ángulos de visión, y dos espectros de corriente oscura, para un total de 37 espectros registrados) se realizó en 10 minutos, en presencia de velocidades de vientos en dirección Norte y Nororiente de entre 0.1 y 5.4 m/s, velocidades que son reportados por el IDEAM. El equipo se ubicó en el edificio de ingeniería, cuya altura es de 19 metros aproximadamente. Entonces, la masa de aire para este experimento se puede desplazar hasta aproximadamente a 324 metros en un minuto. Podemos especular con base en lo citado en el párrafo anterior y las condiciones climáticas de este experimento, que las velocidades del viento en la Ciudad de Cali pueden ser causa de corrimientos del ángulo al cual se registra la concentración máxima en algunas tomas, pues esta velocidad no se registra de manera constante. Este comportamiento se registró todas las Gráficas, aunque para el NO₂ y O₄ se registró que el corrimiento de los ángulos es mucho menor, comparado con los corrimientos del O₃ y vapor de agua.

También con base a lo ya citado, es importante mencionar que no se puede garantizar que, en un radio de 2 km, el telescopio no tuviera objetos como árboles y edificios que se interpusieran en su campo de visión, los cuales pueden reflejar luz o absorberla, aportando al error de las mediciones. Es posible que, por esta razón, algunas de las ΔSCDs registradas en el ángulo 0° principalmente muestren comportamiento por fuera de la tendencia general.

Es posible diferenciar una o varias tomas que poseen las más altas y bajas concentraciones dentro del conjunto de tomas para un día en específico, como se pudo dar cuenta a lo largo de la descripción de los datos, aunque alguna veces se torna difícil clasificarlas de esta manera, porque en muchas de las tomas los datos se encuentran dispersos o se encuentran solapados unos sobre otros, debido a que alguna veces dos tomas comparten una zona de concentración muy similar o algunas veces los cambios son muy leves de una toma a otra, situaciones que no permite diferenciar de manera clara la variación temporal de una toma a otra.

Es importante mencionar que se utilizó una misma referencia por mes, para hacer el cálculo de ΔSCD lo cual puede ser causa de dispersión en los datos. En este trabajo no se tomó una referencia diaria, pues en los datos grabados en dos horas en promedio de 9:00 a 11:00 a.m por día, por lo general no fue posible encontrar un espectro referencia lo más cercano a medio día y grabado a

un ángulo de elevación de 90° que contara con un numero de cuentas o intensidad superior a los espectros grabados en ángulos inferiores; si la referencia posee más baja intensidad que los demás espectros medidos, puede arrojar gran cantidad de Δ SCDs calculadas negativas que no tienen sentido para la presente investigación. Por esta razón, se escogió de entre la totalidad de los espectros medidos, una referencia por mes teniendo cuidado que fuese el espectro más alto en intensidad, tomado a 90°, lo más cercano a medio día posible y se tuvo cuidado de que las tres referencias tuvieran aproximadamente el mismo orden de magnitud en intensidad.

Los rango de longitud de onda donde se realizó el cálculo de las Δ SCD de vapor de agua y O₄ ya fueron reportados por (T. Wagner y colaboradores, 2013) y en este artículo se propone un fit escenario para calcular las Δ SCDs del vapor de agua, que además de las SEAs mencionadas en este trabajo, contiene la SEA del O₂, así que posiblemente si se le agregara dicha SEA al fit escenario trabajado, la dispersión de los datos disminuya y se observe de forma más clara la tendencia espacial de las Δ SCDs de vapor de agua. En este trabajo no fue posible incluirla, pues en la base de datos disponible para esta investigación no se encuentra la SEA del O₂ medida en el rango del visible.

Por las razones expuestas anteriormente, para tratar de calcular una tendencia y concentración promedio para cada día de medición se propone una regresión no lineal con la que se trata de hacer un ajuste sobre los datos obtenidos para cada día. Este ajuste se plantea con base en el modelo geométrico expuesto en (50), en el que la luz es dispersada una sola vez al entrar en la atmósfera y antes de llegar al telescopio (G. Hönninger, 2004). La forma matemática de este ajuste propuesto está dada por la ecuación (53):

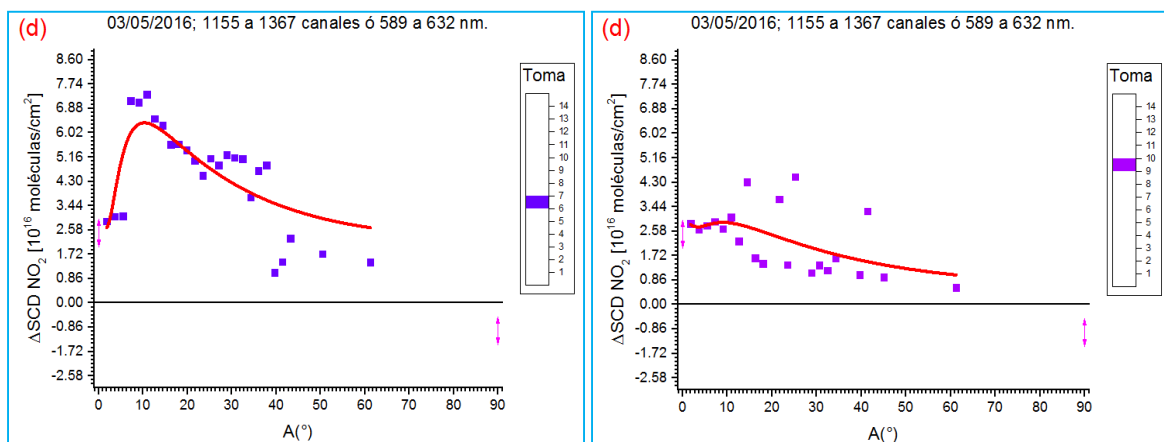
$$\Delta SCD = \Delta VCD * \left[a * \frac{e^{-b/\alpha}}{\sin(\alpha)} + (1 - a) * \frac{e^{-c*\alpha}}{\cos(\vartheta)} \right] \quad a \leq 1 \quad (53)$$

En la ecuación (53) se propone corregir el problema del infinito en 0° con las exponenciales, el factor a es la proporción de camino troposférico-estratosférico, el cual debe reinterpretarse pues al realizar los ajustes sobre las distintas tomas el factor a puede arrojar valores menores que 1, además c y b son parámetros de ajuste a los cuales se les debe dar una interpretación física, son adimensionales a , b y c . Por el momento (53) es una primera propuesta para tratar de entender el comportamiento de los datos, este ajuste puede ser mejorado a futuro desarrollando un modelo radiativo, en que se tengan en cuenta otros factores como, la velocidad del viento, el aporte de los aerosoles en la atenuación o el incremento de la Δ SCD, múltiples esparcimientos y diversas capaz de gas heterogéneas, por ejemplo. Así, un modelo radiativo más detallado y complejo puede ser muy útil para darle una correcta interpretación y preciso calculo a las constantes de ajustes a , b y c propuestas en el presente modelo.

Para lograr un mejor ajuste no se incluyen el dato del ángulo 0° ni los datos registrados después de 70°, pues en general los datos con una dispersión más marcada son más frecuentes en dichos ángulos; en los primeros ángulos como ya se dijo dicha dispersión es posiblemente debida a

albedo o a la absorción de la luz por los diferentes objetos que pueden encontrarse en el camino de observación del telescopio y en los superiores a 70° el aporte estratosférico puede ser mayor a partir de este ángulo; también se excluyen del ajuste datos con concentraciones negativas.

El ajuste propuesto en la ecuación (53) se realizó en el paquete computacional originPro 2017. Se muestra en la Gráfica 30 cómo funciona este ajuste sobre las toma 6 (registra las concentraciones más altas) y la toma 9 (registra las concentraciones más bajas) de las Δ SCDs NO_2 calculadas para del 3 de mayo, el ERF para este mes se encontró a un ángulo zenith de $\vartheta=90^\circ-58.53^\circ=31.47^\circ$, este dato es necesario para realizar el cálculo de los ajustes realizados sobre concentraciones de los diferentes gases traza extraídos de los datos del 3 de mayo de 2016. Para realizar el cálculo del ajuste de la toma 6 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 0.999$ y $V = 5 * 10^{15}$ y para la toma 12 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 5 * 10^{15}$.



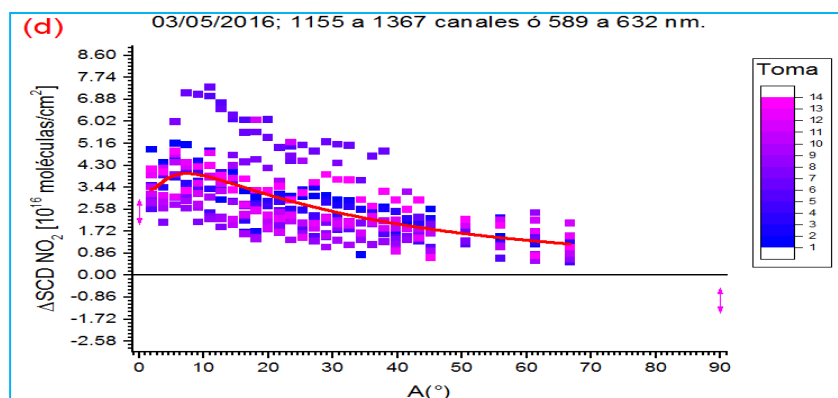
Gráfica 30. Izq En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 6 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 9. Δ SCDs calculadas de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.

En la Tabla 4 se muestran los valores calculados de los parámetros involucrados en los ajustes mostrado en la Gráfica 30 y su correlación.

NO_2	Toma 6	Toma 9
$V[\text{moléculas}/\text{cm}^2]$	$5.3*10^{16}$	$3.56*10^{16}$
a	0.51	0.21
b	0.21	0.31
c	2.75	1.89
Correlación	0.67	0.28

Tabla 4. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 6 y 9 de las Δ SCD del NO_2 calculadas de los datos grabados 3 mayo de 2016.

A continuación, en la Gráfica 31 presenta el ajuste sobre las 13 tomas de Δ SCD de NO_2 calculadas a partir de los datos grabados el día 3 de mayo de 2016. Para dicho ajuste se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 5 * 10^{15}$



Gráfica 31. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de NO_2 calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.

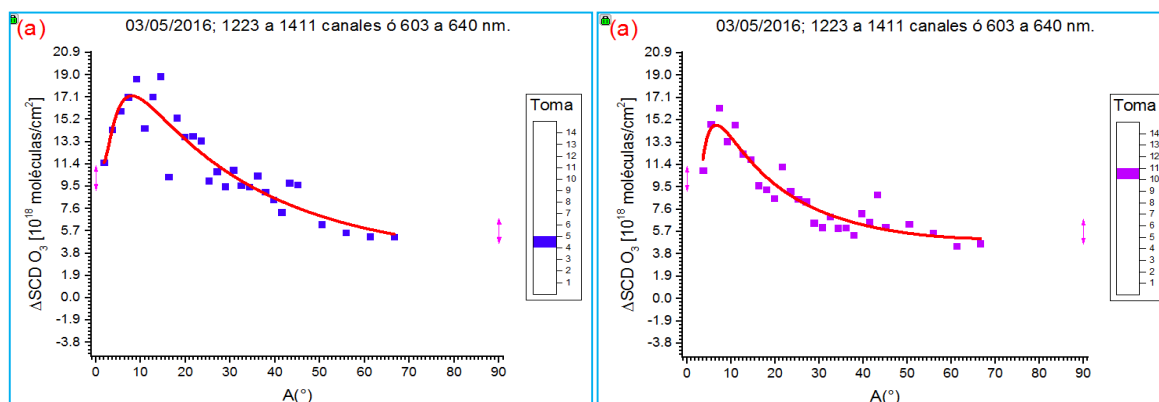
En la Tabla 5 se muestran los valores calculados de los parámetros involucrados en el ajuste presentado en la Gráfica 31 y su correlación.

NO_2	Ajuste sobre las 13 tomas.
$V[\text{moléculas}/\text{cm}^2]$	$3.87 \cdot 10^{16}$
a	0.16
b	0.19
c	1.42
correlación	0.37

Tabla 5. Valores de las constantes del modelo propuesto para las 13 tomas de Δ SCD del NO_2 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

En la Gráfica

32 se muestra cómo funciona este ajuste sobre la toma 4 (registra las concentraciones más altas) y la toma 10 (registra las concentraciones más bajas) de las Δ SCDs O_3 calculadas para el 3 de mayo. Para realizar el cálculo del ajuste de la toma 4 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 \cdot 10^{18}$ y para la toma 10 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 \cdot 10^{18}$.



Gráfica

32. Izq En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 4 a la izq. y en a la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 10. Δ SCDs calculadas de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.

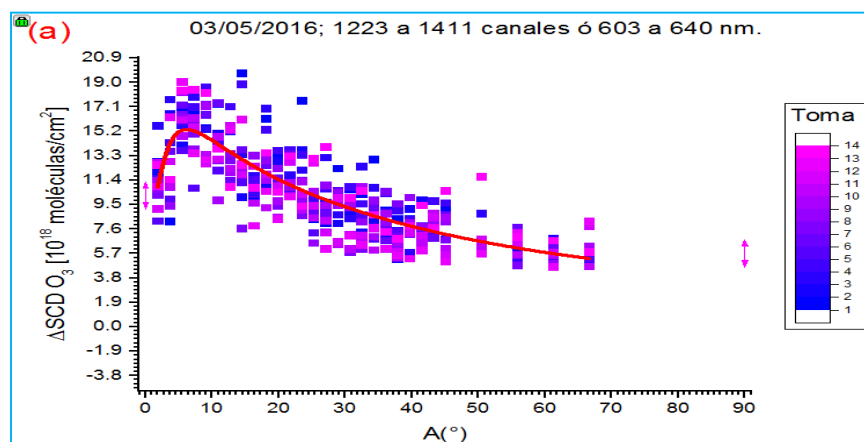
En la Tabla 6 se muestran los valores calculados de los parámetros involucrados en los ajustes mostrado en la Gráfica

32 y su correlación.

O ₃	Toma 4	Toma 10
V[moléculas/cm ²]	1.48*10 ¹⁹	1.12*10 ¹⁹
a	0.26	0.15
b	0.18	0.11
c	1.61	1.27
Correlación	0.86	0.83

Tabla 6. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 4 del 10 de las Δ SCD del O₃ calculadas de los datos grabados 3 mayo de 2016.

A continuación en la Gráfica 33; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se presenta el ajuste sobre las 13 tomas de Δ SCD de O₃ calculadas a partir de los datos grabados el día 3 de mayo de 2016. Para realizar el cálculo del ajuste sobre las 13 tomas se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 * 10^{19}$



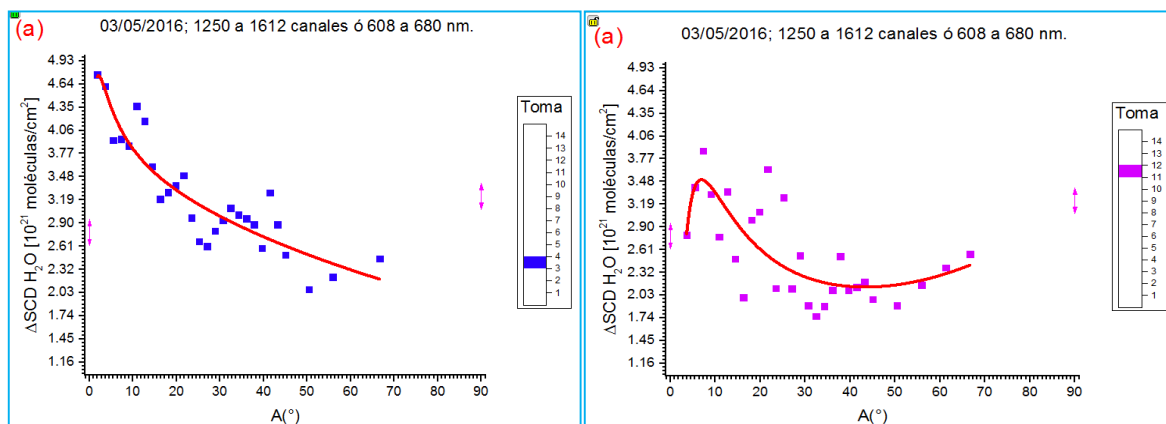
Gráfica 33. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de O₃ calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.

En la Tabla 7 se muestra el valor de las constantes del ajuste presentado en la Gráfica 33 y su correlación.

O ₃	Ajuste sobre las 13 tomas.
V[moléculas/cm ²]	1.39*10 ¹⁹
a	0.19
b	0.12
c	0.96
correlación	0.69

Tabla 7. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del O_3 calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

En la Gráfica 34 se muestra cómo funciona este ajuste sobre la toma 3 (registra las concentraciones más altas) y la toma 11 (registra las concentraciones más bajas) de las Δ SCDs H_2O calculadas para del 3 de mayo. Para realizar el cálculo del ajuste de la toma 3 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 * 10^{21}$ y para la toma 11 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 * 10^{21}$



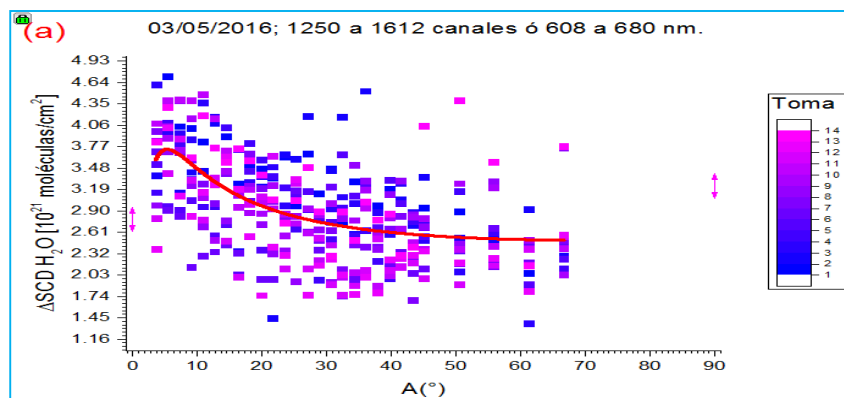
Gráfica 34. Izq. En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 3 a la izq. y en la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 11. Δ SCDs de H_2O calculadas a partir de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.

En la Tabla 8 se muestran los valores calculados de los parámetros involucrados en los ajustes mostrados en la Gráfica 34 y su correlación.

H_2O	Toma 3	Toma 11
$V[\text{moléculas}/\text{cm}^2]$	$3.38 * 10^{21}$	$2.39 * 10^{21}$
a	0.04	0.07
b	0.03	0.05
c	0.44	0.22
Correlación	0.83	0.48

Tabla 8. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 3 y toma 11 de las Δ SCD del H_2O calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

A continuación en la Gráfica 35 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se presenta el ajuste sobre las 13 tomas de Δ SCD de H_2O calculadas a partir de los datos grabados el día 3 de mayo de 2016. Para realizar el cálculo del ajuste sobre las 13 tomas se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 * 10^{21}$



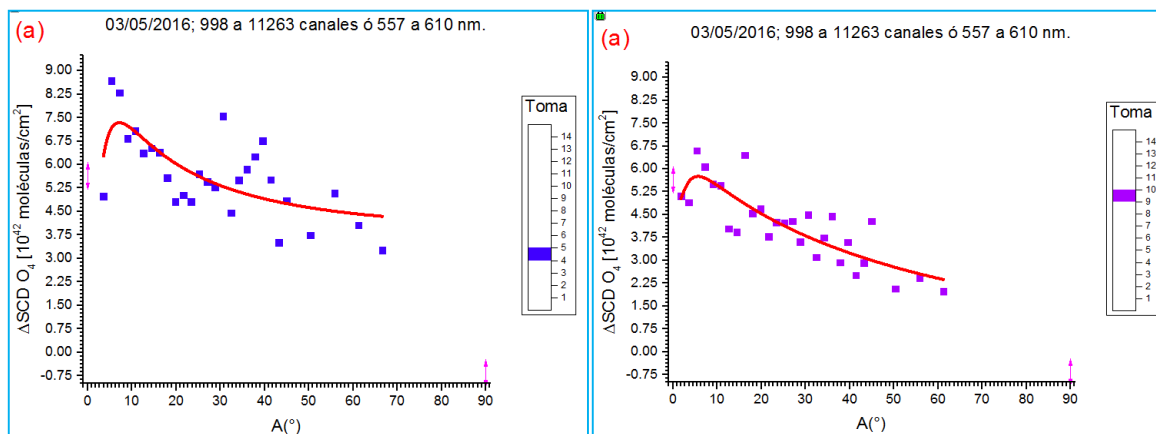
Gráfica 35. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de H_2O calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.

En la Tabla 9 se muestra el valor calculado de las constantes del ajuste presentado en Gráfica 35 y su correlación.

H_2O	Ajuste sobre las 13 tomas.
$V[\text{moléculas}/\text{cm}^2]$	$2.51 \cdot 10^{21}$
a	0.11
b	0.07
c	0.07
correlación	0.32

Tabla 9. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del H_2O calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

En la Gráfica 36 se muestra cómo funciona este ajuste sobre la toma 4 (registra las concentraciones más altas) y la toma 9 (registra las concentraciones más bajas) de las Δ SCDs O_4 calculadas para del 3 de mayo. Para realizar el cálculo del ajuste de la toma 4 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 \cdot 10^{42}$ y para la toma 9 se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 \cdot 10^{42}$



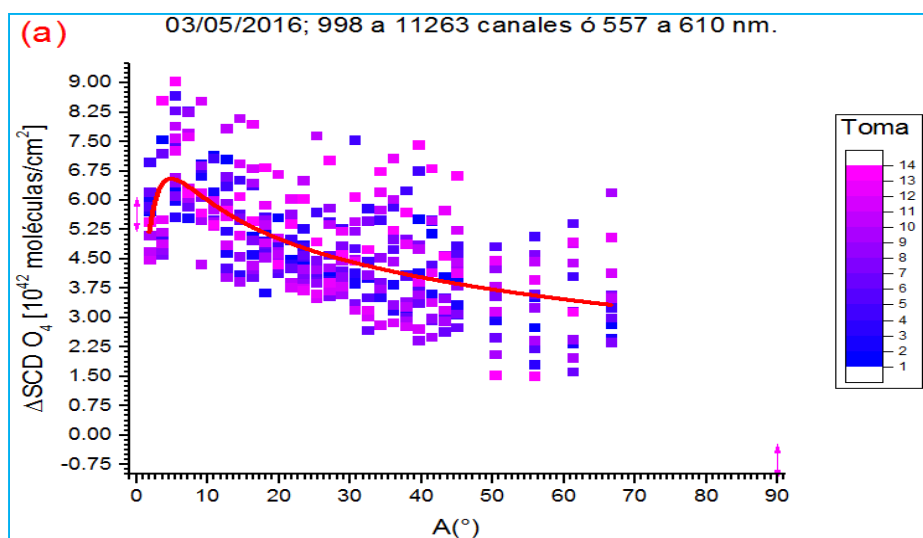
Gráfica 36. Izq. En color rojo se dibuja el ajuste de los datos de la toma 4 a la izq. y en la der. el ajuste en color rojo de los datos de la toma 9. Δ SCDs de O_4 calculadas a partir de los espectros medidos el 3 de mayo 2016.

En la Tabla 10 se muestran los valores calculados de los parámetros involucrados en los ajustes mostrados en la Gráfica 36 y su correlación.

O ₄	Toma 4	Toma 9
V[moléculas/cm ²]	6.2*10 ⁴²	5.11*10 ⁴²
a	0.06	0.08
b	0.11	0.13
c	0.45	0.88
Correlación	0.46	0.7

Tabla 10. Valores de las constantes del modelo propuesto para la toma 4 y 9 de las Δ SCD del O₄ calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

A continuación en la Gráfica 37, se presenta el ajuste sobre las 13 tomas de Δ SCD de O₄ calculadas a partir de los datos grabados el día 3 de mayo de 2016. Para realizar el cálculo del ajuste sobre las 13 tomas se escogieron como valores iniciales de los parámetros $a = 0.1, b = 1, c = 1$ y $V = 1 * 10^{41}$.



Gráfica 37. Ajuste no lineal (en rojo) sobre las Δ SCD de O₄ calculadas de las 13 tomas grabadas el día 3 de mayo de 2016.

En la Tabla 11 se muestra el valor calculados de las constantes y su correlación del ajuste presentado en la Gráfica 37.

O ₄	Ajuste sobre las 13 tomas.
V[moléculas/cm ²]	4.45*10 ⁴²
a	0.14
b	0.08
c	0.35
correlación	0.42

Tabla 11. Valores de las constantes del ajuste para las 13 tomas de Δ SCD del O₄ calculadas a partir de los datos grabados 3 mayo de 2016.

Si se observan las correlaciones presentadas en la Tabla 4, Tabla 6, Tabla 8 y Tabla 10, correlaciones que indican la calidad del ajuste para toma individual de Δ SCDs de NO_2 , O_3 , vapor de agua y O_4 respectivamente, la mayor parte de los ajustes realizados en cada una de las tomas arroja valores cercanos o por encima de 0.5 lo cual se considera un buen ajuste, teniendo en cuenta que el modelo propuesto no considera efectos sumamente importantes como múltiples espacimientos, los efectos de los aerosoles, variabilidad de temperatura, presión, velocidad del viento y demás que ya fueron mencionados con anterioridad y hacen que la química de los gases atmosféricos y su medición sea un fenómeno tan complejo. Si se observa las Tabla 5, Tabla 7, Tabla 9 y Tabla 11 en las que se presenta la correlación para el conjunto de tomas, calculadas para una jornada de medición diaria, se observa que por lo general estas correlaciones son inferiores a las calculadas para cada toma de manera individual, probablemente esto se deba a que las tomas de manera vertical presentan desplazamientos debido a la variación de las concentraciones en el tiempo debido a las reacciones químicas en la atmósfera, pero también es importante mencionar que los datos poseen dispersión debido a errores sistemáticos, tales como la velocidad del viento, las nubes, la temperatura que afecta al espectrómetro, etc, que pueden aportar a esta variación y no se cuantifican en el experimento, así que no es posible definir con exactitud cuál es el aporte de cada evento.

A continuación en la Gráfica 38, Gráfica 39 y Gráfica 40 se presenta el promedio de concentraciones de Δ SCD de NO_2 , O_3 , H_2O y O_4 de dos horas de medición al día, para los meses de mayo, abril y marzo de 2016.

Así, para el mes de mayo como se observa en la Gráfica 38 (a), (b), (c) y (d) se registran concentraciones en un rango de $2 \cdot 10^{16}$ a $5.04 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para Δ SCD de Dióxido de Nitrógeno, $7.8 \cdot 10^{18}$ a $15.6 \cdot 10^{18}$ moléculas/ cm^2 para Δ SCD de Ozono troposférico, $3.2 \cdot 10^{21}$ a $5.5 \cdot 10^{21}$ para Δ SCD de vapor de agua y $4.2 \cdot 10^{42}$ a $1 \cdot 10^{43}$ moléculas²/ cm^5 para Δ SCD de O_4 .

Para el mes de abril como se observa en la Gráfica 39 (a), (b), (c) y (d) se registran concentraciones en un rango de $1.9 \cdot 10^{16}$ a $5.6 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para el Dióxido de Nitrógeno, $5.5 \cdot 10^{18}$ a $13.6 \cdot 10^{18}$ moléculas/ cm^2 para el Ozono troposférico, $3 \cdot 10^{21}$ a $5.8 \cdot 10^{21}$ para el vapor de agua y $4.6 \cdot 10^{42}$ a $9.6 \cdot 10^{42}$ moléculas²/ cm^5 para el O_4 .

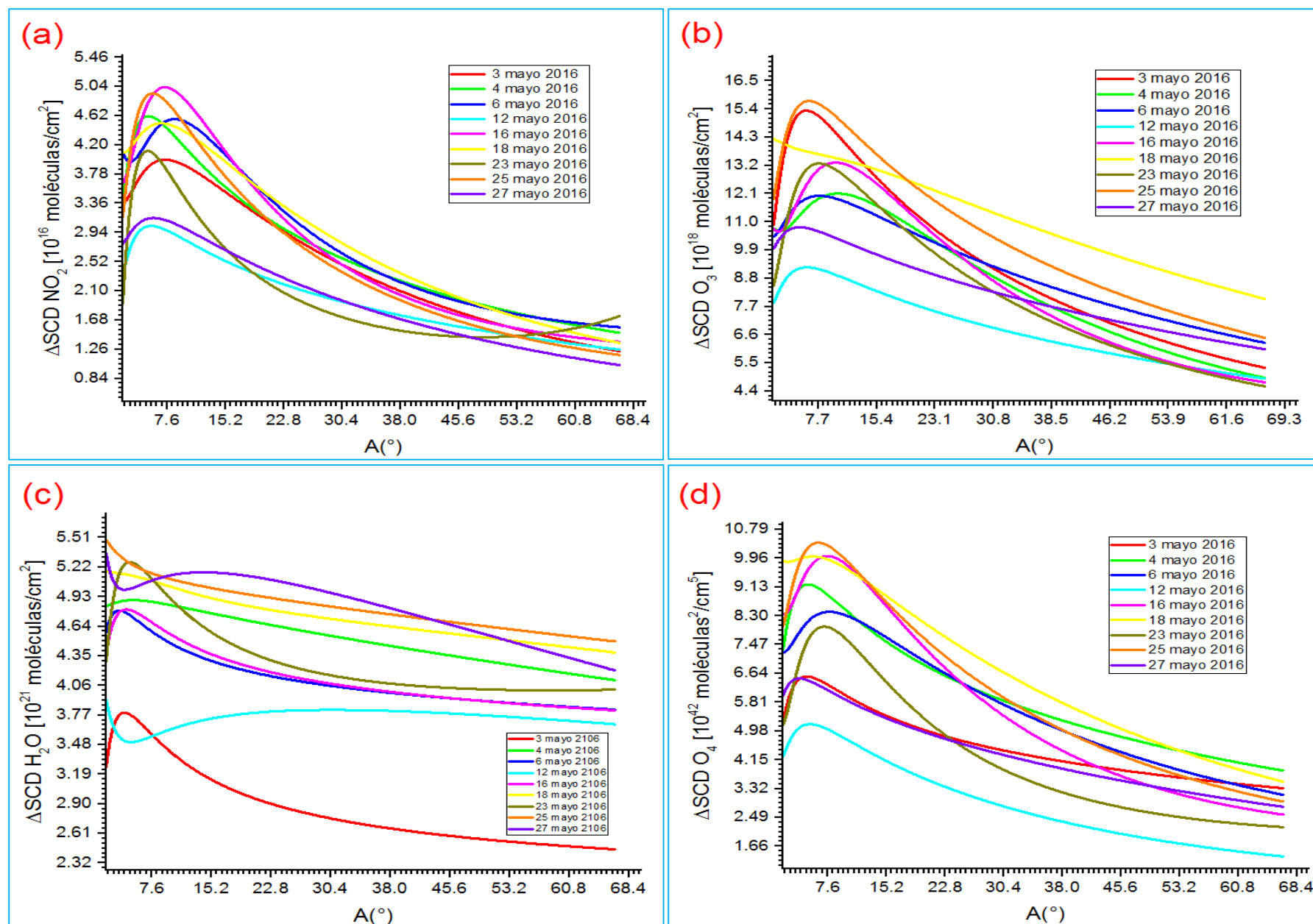
Para el mes de marzo como se observa en la Gráfica 40 (a), (b), (c) y (d) se registran concentraciones en un rango de $3 \cdot 10^{16}$ a $8 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para el Dióxido de Nitrógeno, $6 \cdot 10^{18}$ a $18 \cdot 10^{18}$ moléculas/ cm^2 para el Ozono troposférico, $2.76 \cdot 10^{21}$ a $6.5 \cdot 10^{21}$ para el vapor de agua y $4.8 \cdot 10^{42}$ a $13.3 \cdot 10^{42}$ moléculas²/ cm^5 para el O_4 .

En la literatura se reporta un rango de $8 \cdot 10^{15}$ a $3.8 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para Δ SCD de NO_2 medido el 29 de octubre de 2006 en la ciudad de Castel Porziano-Italia (Palazzi, 2008), en el mar del norte fueron reportadas concentraciones en el rango de $1 \cdot 10^{16}$ a $5 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para Δ SCD de NO_2 medido el 1 de octubre de 2000 (G. Hönninger, 2004), en Long Island (E.U) fueron reportadas concentraciones alrededor de $5 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 para Δ SCD de NO_2 y en Narraganset (Rhode Island E.U) se reportan concentraciones alrededor de $8 \cdot 10^{16}$ para Δ SCD de NO_2 medidos en julio de 2004 en la campaña de ICARTT 2004 (Sinreich, 2008), catalogadas en las investigaciones como

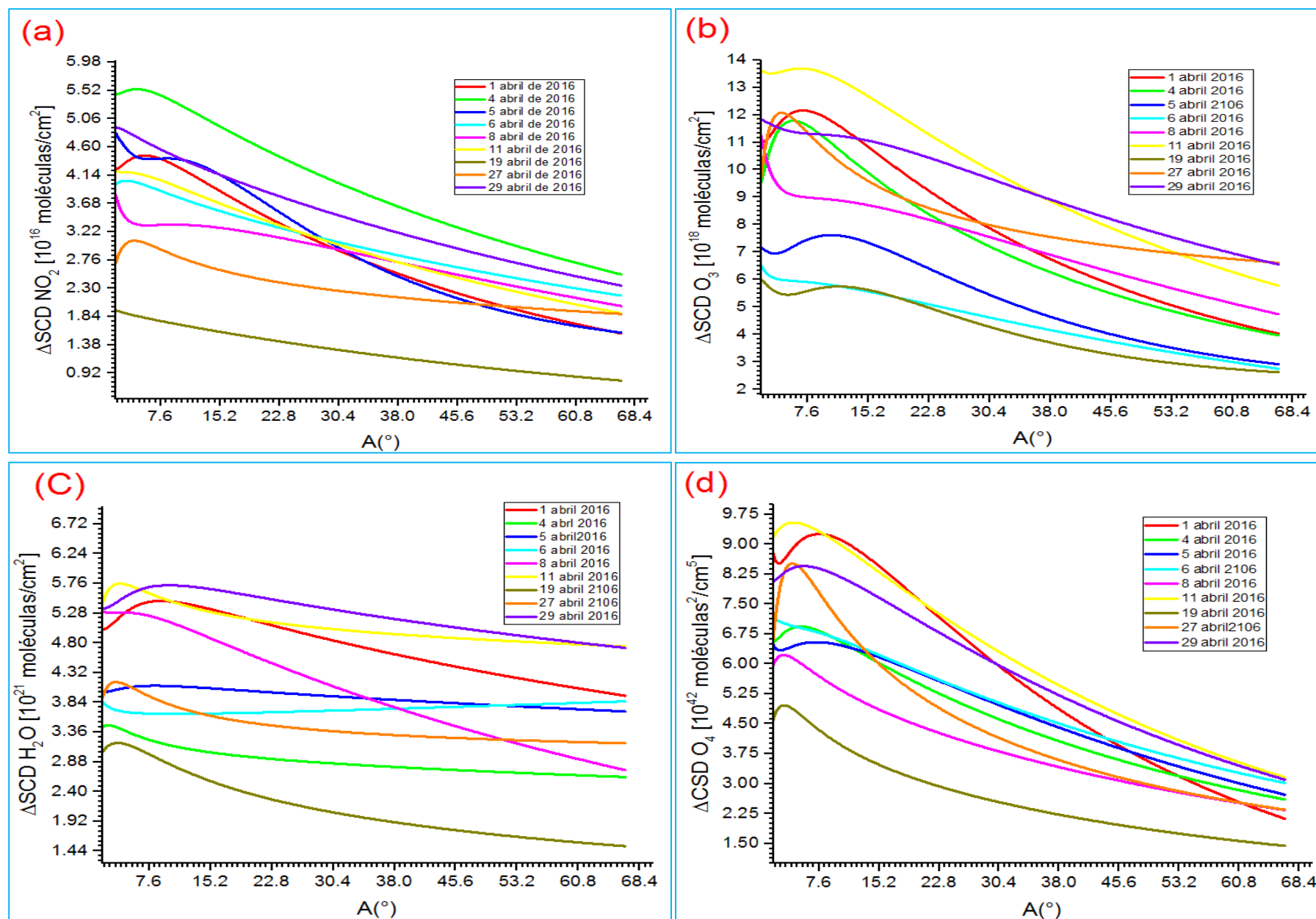
ciudades polucionadas principalmente debido a fuentes antropogénica como aeropuertos, automóviles, plantas de producción de energía eléctrica.

Rangos similares para el NO_2 se obtuvieron en las mediciones realizadas en esta investigación, niveles de concentración que posiblemente pueden atribuirse de manera inmediata a flujo vehicular, y posiblemente también a polución que es arrastra por las corrientes de vientos de zonas aledañas, para establecer con certeza esta última suposición se deberá medir en futuras campañas desde diferentes lugares, así como hacia diferentes direcciones, teniendo en cuenta la dirección de los vientos, para poder establecer el grado de polución para toda la ciudad de Cali, así como determinar de dónde viene la contaminación, como fluye en la ciudad y hacia dónde va.

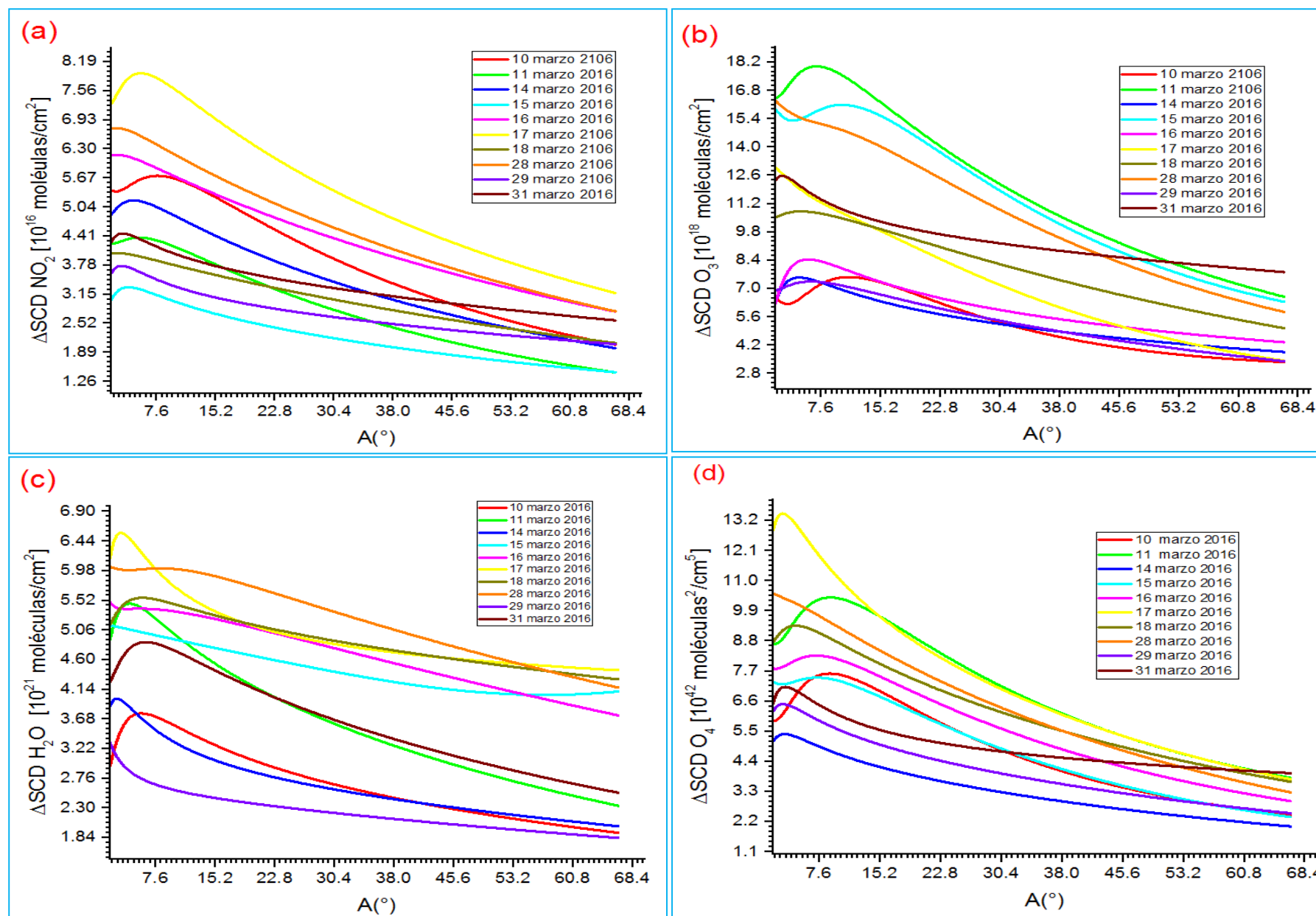
En la ciudad de Castel Porziano se registraron concentraciones ΔSCD de O_3 troposférico de entre $5 \cdot 10^{18}$ y $20 \cdot 10^{18}$ moléculas/ cm^2 (Palazzi, 2008) en horario de 9:00 a.m a 11:00 a.m, niveles similares a los registrado en la presente investigación.



Gráfica 38. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de mayo de 2016 de (a) $\Delta\text{SCD NO}_2$ (b) $\Delta\text{SCD O}_3$ (c) $\Delta\text{SCD H}_2\text{O}$ y (d) $\Delta\text{SCD O}_4$.



Gráfica 39. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de abril de 2016 de (a) $\Delta SCD \text{ NO}_2$ (b) $\Delta SCD \text{ O}_3$ (c) $\Delta SCD \text{ H}_2\text{O}$ y (d) $\Delta SCD \text{ O}_4$.



Gráfica 40. Ajuste promedio para cada día medido en el mes de marzo de 2016 de (a) $\Delta\text{SCD NO}_2$ (b) $\Delta\text{SCD O}_3$ (c) $\Delta\text{SCD H}_2\text{O}$ y (d) $\Delta\text{SCD O}_4$.

En la ciudad de Mainz (Alemania) se registró en un rango de $1 \cdot 10^{43}$ a $5 \cdot 10^{43}$ molécula²/cm⁵ para Δ SCD de O₄ y un rango de $1 \cdot 10^{22}$ a $1 \cdot 10^{23}$ moléculas/cm² para Δ SCD de vapor de agua, medidos en los meses de marzo y abril de 2011 (T. Wagner y colaboradores, 2013); en la ciudad de Milán (Italia) se reportaron niveles de O₄ de entre $1 \cdot 10^{42}$ a $6 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵ (T. Wagner y colaboradores., 2004); en el MIT fueron registrados valores de Δ SCD de O₄ de entre $2 \cdot 10^{43}$ y $5 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm² y en Narragansett se registraron valores en rango de $1 \cdot 10^{43}$ a $5 \cdot 10^{43}$ moléculas²/cm⁵ (Sinreich, 2008).

Estos valores son superiores en casi un orden de magnitud con respecto a los registrados en esta investigación para el caso del O₄, y en el caso del vapor de agua los registrados en la literatura son de hasta dos órdenes de magnitud superior a los determinados en esta investigación. Es necesario medir en otros puntos de la ciudad para confirmar si los órdenes de magnitud para el O₄ y el vapor de agua obtenidos en esta investigación son los característicos de la ciudad de Cali.

13. CONCLUSIONES.

- Se logró identificar las especies químicas de Dióxido de Nitrógeno (NO_2), Ozono troposférico (O_3), Vapor de agua (H_2O) y O_4 , por medio de la técnica MAX-DOAS en los rangos espectrales de 589 a 632 nm, 603 a 640 nm, 608 a 680 nm y 557 a 610 nm, respectivamente. Todos estos rangos de longitud de onda en los que se ubican los fit escenarios pertenecen a la región del visible.
- Si una ventana espectral es la ideal para recuperar una especie química, las ΔSCDs calculadas presentan de manera clara la forma de la dependencia espacial ya descrita, y esta forma se mantiene para las restantes ΔSCDs calculadas de espectros recolectados en cualquier día (sin presencia de lluvia y preferiblemente soleado).
- Se encontró en el punto GPS con latitud: 3.374577 y longitud: -76.532796 en dirección noroeste, a una altura de 19 metros, ΔSCDs de NO_2 en el rango de $1.9 \cdot 10^{16}$ a $8 \cdot 10^{16}$ moléculas/ cm^2 , ΔSCDs de O_3 troposférico en el rango $5.5 \cdot 10^{18}$ a $1.8 \cdot 10^{19}$ moléculas/ cm^2 , ΔSCDs de vapor de agua en el rango de $2.76 \cdot 10^{21}$ a $6.5 \cdot 10^{21}$ moléculas/ cm^2 y ΔSCDs de O_4 en el rango de $4.2 \cdot 10^{42}$ a $1.36 \cdot 10^{43}$ moléculas²/ cm^5 . Comparando estos resultados con los reportados en otras ciudades del mundo este punto medido en la ciudad de Cali se puede clasificar como contaminado por presencia de Dióxido de Nitrógeno y Ozono.
- MAX-DOAS es una técnica que permite la detección, cuantificación y monitoreo de una variedad gases atmosféricos en la ciudad de Cali, en el rango del visible del espectro electromagnético.
- Con la curva propuesta para el ajuste de los datos es posible obtener una descripción cualitativa de la distribución espacial de las concentraciones, si se considera que el modelo no tiene en cuenta consideraciones muy importantes como múltiples esparcimientos, la influencia de los aerosoles en la intensidad de los espectros, capas heterogéneas y diferentes alturas en las que se pueden encontrar los gases.
- De los objetivos planteados inicialmente:

General: Desarrollar un equipo para mediciones tipo MAX-DOAS, que permita obtener las densidades de columnas de las trazas de Dióxido de Nitrógeno, Ozono troposférico y vapor agua.

Específicos:

- ✓ Describir la calibración y montaje del equipo, para obtener los espectros solares.
- ✓ Medir espectros solares en el campus Meléndez de la Universidad del Valle, en la terraza del Edificio 331, Espíritu Santo Potes, más conocido como torre de ingenierías.
- ✓ Procesar los datos en el paquete computacional libre DOASIS para calcular la densidad de columna del Dióxido de Nitrógeno, Ozono troposférico y vapor de agua.

Se logró cumplir la totalidad de los mismos.

14. PERSPECTIVAS.

- Implementar control de temperatura podría reducir los errores en las mediciones, y aún más si el espectrómetro está expuesto de manera directa al sol.
- Para los gases que poseen picos de absorción por debajo de los 400 nm, como el NO₂, es necesario disponer un espectrómetro que cubra específicamente esta zona con una buena resolución, para hacer más sencilla su detección.
- Contar con telescopios y espectrómetros contruidos para las zonas del UV, visible y NIR. Esta inversión en hardware facilitaría la recuperación de los gases pues se podría realizar una mejor discriminación de estos.
- Por la alta nubosidad de la ciudad de Cali, el espectro de referencia de Fraunhofer debe ser el mejor de un conjunto de medidas tomados 15 minutos antes y después del mediodía y en lo posible a cada día asignarle su propio ERF.
- Se recomienda realizar toma de medidas en un lugar más alto.
- Disponer de estaciones de monitoreo meteorológico cercana a equipo MAX-DOAS.

15. BIBLIOGRAFIA.

- H.K Roscoe and others. (2010). Intercomparison of slant column measurements of NO₂ and O₄ by MAX-DOAS and visible séctrometers. *Atmospheric Measurements Techniques.*, 1629-1646.
- Ocean Optics a company of Group Halma. (2012). *SpectraSuite (Spectrometer Operation Software). Installation and Operation Manual*. FL, USA: Ocean Optics, Inc.
- T. Wagner y colaboradores. (2004). MAX-DOAS O₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols. Principles and information content. *Journal of Geophysical Research.*, Vol. 19.
- Alvarado, L. M. (2011). *Determinación de niveles de formaldehidodo en San Salvador con espectroscopia de absorción diferencial (DOAS)*. San Salvador: Universidad de El Salvador.
- Angström, A. (1929). On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation and on Dust in the Air.11. *Geografiska annaler*, 156-166.
- Beirle S., S. H. (2013). Linearisation of the effects of spectral shift and stretch in DOAS analisys. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 661-675.
- Centro de Laseres Pulsados CLPU. (2013). Recuperado el 27 de 03 de 2017, de Centro de Laseres Pulsados CLPU: <http://www.clpu.es/divulgacion/bits/que-son-la-emision-espontanea-la-emision-estimulada-y-la-inversion-de-poblacion>
- Craig J. Sansonetti, M. L. (1996). Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps. *Applied Optics*, Vol. 35, No. 1.
- Crutzen, P. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric Ozono content. *Quarterly Jurnal of the Royal Meteorological Society*. Vol. 96, 320-325.
- Crutzen, P. (1974). Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. *Tellus*. Vol. 26, 47-57.
- D. Perner, U. Platt. (1979). Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophysical Research Letters*, Vol. 6, No. 12, ISSN 1944-8007., 917-920.
- D.J. Ross, R. S. (2012). Mie scattering by soft core-shell particles and its applications to allipsometric light scattering. *Physics Review E*, E 85 056710.
- DAGMA. (Mayo 2016). *Boletin Mensual de Caliad del Aire de Santiago de Cali*. Santiago de Cali (Valle): DAGMA (Departamento Administrativo de Gestión del Medio Ambiente).
- Demtröder, W. (2010). *Atoms, molecules and photons. An introduction to Atomic-. moelcular- and quantum physics. Second edition*. Heidelberg: Springer.

- Demtröder, W. (2010). *Atoms, molecules and photons. An introduction to Atomic-, molecular- and quantum physics. Second edition.* Heidelberg: Springer.
- Dix., B. (2007). *Doctoral Dissertation: Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases on Long-Distance Flights.* Heidelberg (Germany): University Heidelberg.
- Filsinger, N. B. (s.f.). *Mini MAX-DOAS - an Introduction.* Heidelberg.: Institute of Environmental Physics. University of Heidelberg.
- Frank, H. (1991). *Diploma thesis: Ein Strahlungstransportmodell zur Interpretation von spektroskopischen Spurenstoffmessungen in der Erdatmosphäre.* Heidelberg: Universität de Heidelberg.
- G. Hönninger, C. v. (2004). Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 231-245.
- G.M B. Dobson y D.N Harrison. (1926). Measurements of the Amount of Ozone in the Earth's Atmosphere and Its Relationship to Other Geophysical Conditions. *Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 110*, 660-693.
- Garzón G y colaboradores. (2008). Estrategias de Medición de Gases Volcánicos en Colombia Utilizan Sensores Ópticos Remotos. *Biotua*.
- H. Irie and others. (2011). Eight-component retrievals from ground-based MAX-DOAS observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol.4 1027-1044.
- Held I. M. and Soden B. J. (2000). Water Vapor Feedback and global warming. *Annual Review of Environment and Resources*, 441-475.
- Hönninger, G. (2002). *Halogen Oxide Studies in the Dissertation Doctoral: Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS.* Heidelberg: University of Heidelberg.
- Hulst, H. V. (1980). Multiple Light Scattering, Tables, Formulas and Applications. Vol. 1 and 2. *Academic Press*, London.
- I. Ortega and others. (2015). The CU 2-D-MAX-DOAS instrument-Part 1: Retrieval of 3-D distributions of NO₂ and azimuth-dependent OVOC ratios. *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 8 2371-2395.
- J. Arellano, A. K. (2016). The MAX-DOAS network in Mexico City to measure atmospheric pollutants. *Atmósfera*. 29(2), 157-167.
- J. Burrows, P. U. (2011). *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space.* Springer.
- J. Burrows, U. P. (2011). Tropospheric Remote Sensing from Space. Vol. 1. En U. P. J. Burrows, *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space* (págs. 1-66). Springer.

- J. Burrows, U. Platt, P. Borrell. (2011). Tropospheric Remote Sensing from Space. Vol. 1. En U. P. J. Burrows, *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space* (págs. 1-66). Springer.
- Jeong Soon Lee, Y. J. (2005). Simultaneous measurements of atmospheric pollutants and visibility with long-path DOAS system in urban areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 104, 281-293.
- Johnston., R. L. (November 1982). Seasonal Variations in Stratospheric NO₂ at 45°S. *Geophysical Research Letters*, Vol. 9, No. 11, DOI: 10.1029/GL009i011p01255, 1255-1258.
- Kern C. (2014). *F18/FP38 Atmospheric Trace Gases. Institut für Umweltphysik Universität Heidelberg Germany Document*.
- Kern, c. (2014). *F18/FP38 Atmospheric Trace Gases. Institut für Umweltphysik Universität Heidelberg Germany Document*.
- Kern, C. (2014). *FP18/FP38 Atmospheric Trace Gases*. Heidelberg (Germany): Institute of Environmental Physics. University of Heidelberg.
- Kramida, A. R. (2016). *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3)*, [Online]. Recuperado el 15 de August de 2016, de NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]: <http://physics.nist.gov/asd>
- Kraus, S. (2006). *DOASIS A Framework Design for DOAS*. Mannheim: Shaker Verlag.
- Leighton, P. A. (1961). *Photochemistry of Air Pollution*. New York: Academic Press.
- Let it Grow. Despierta tu cultivo*. (2015). Recuperado el 26 de 03 de 2017, de Let it Grow. Despierta tu cultivo: <http://www.leditgrow.cl/fotosintesis/>
- M. Gil, M. Y. (1996). Contribución de la espectroscopia de absorción diferencial al estudio de la estratosfera terrestre. *Física de la Tierra*, Num. 9, 123-149.
- M. Vountas, V. R. (1998). Ring Effect: Impact of Rotational Raman Scattering on Radiative Transfer in Earth's Atmosphere. *Elsevier Science.*, Vol. 60, pp. 943-961.
- Marcano, J. E. (2007). *Los contaminantes atmosféricos*. Recuperado el 26 de 03 de 2017, de Los contaminantes atmosféricos: <http://www.jmarcano.com/recursos/contamin/catmosf2.html#primarios>
- Nicolet., M. (1984). On the Molecular Scattering in the Terrestrial Atmosphere: An Empirical Formula for its Calculation in the Homosphere 32(11). *Planetary and Space Science*, 1467-1468.
- Noxon, J. (1975). Nitrogen Dioxide in the Stratosphere and Troposphere Measured by Ground Based Absorption Spectroscopy. *Science*. Vol. 189, DOI: 10.1126/science.189.4202.547, 547-549.

- Ocean Optics. (1989-2017). *Ocean Optics: HOME > PRODUCT DETAILS > USB4000 OPTICAL BENCH OPTIONS*. Recuperado el 30 de 03 de 2017, de <https://oceanoptics.com/product-details/usb4000-optical-bench-options/#3>
- Ocean Optics a Halma Company. (2016). *USB4000 Data Sheet*. FL, USA: Ocean Optics.
- Palazzi, E. (2008). *Retrieval of trace gases vertical profile in the lower atmosphere combining Differential Optical Absorption Spectroscopy with radiative transfer models*. Bologna: Università degli Studi di Bologna.
- Penndorf, R. (1957). Tables of the refractive index for standard air and the Rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0.2 and 20.0 μ and their application to atmospheric optics Vol. 47(2). *Journal of the Optical Society of America*, 176-182.
- Platt U., Perner D. and Patz H.W. . (1979). Simultaneous Measurement of Atmospheric CH₂, O₃ and NO₂ by Differential Optical Absorption. *Journal Geophys*, 6329-63335.
- Prevención y control de contaminación de aire*. (s.f.). Recuperado el 16 de noviembre de 2016, de https://sites.google.com/site/prevctrlycontaire/_/rsrc/1379645184435/2-meteorologia-de-la-contaminacion-atmosferica/2-1-definicion-y-division-de-la-atmosfera-2-2-turbulencia-2-3-estabilidad-2-4-efectos-de-terreno/capas%20de%20la%20atmosfera.jpg.1379645184
- Rayleigh, L. (1899). On the transmission of light through an atmosphere containing many small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. Vol. 47, . *Philosophical Magazine Series 5*, 447–454.
- Rousel, M. R. (2009). *Molecular energy levels*. Calgary (Canada): Department of Chemistry and Biochemistry. University of Lethbridge.
- Secretaría de Ambiente y desarrollo sustentable de la Nación. (2007). *Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. Presidencia de la nación Argentina*. Recuperado el 6 de junio de 2016, de Programa ozono Argentina. Los 20 años del protocolo de Montreal, historia y trabajos realizados: <http://www.ambiente.gov.ar/default.asp?IdArticulo=4194>
- Secretaría de Ambiente y desarrollo sustentable de la Nación. (2007). *Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. Presidencia de la nación Argentina*. Recuperado el 6 de junio de 2016, de Programa ozono Argentina. Los 20 años del protocolo de Montreal, historia y trabajos realizados: <http://www.ambiente.gov.ar/default.asp?IdArticulo=4194>
- Sinreich, R. (2008). *Doctoral Dissertation: Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements in Polluted Environments*. Heidelberg: Dissertation submitted to the Combined Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics of the Ruperto-Carola University of Heidelberg, Germany for the degree of Doctor of Natural Sciences.

- Solomon S., S. A. (1987). On the interpretación de zenith sky absorption measurements. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 92, pag. 8311-8319.
- Susan Solomon, A. L. (1987). On the interpretation of zenith sky absorption measurements. Vol. 92. *Journal of Geophysical Research* , 8311-8319.
- T. Wagner y colaboradores. (2010). Mobile MAX-DOAS observations of tropospheric trace gases. *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 3, pag. 129-140.
- T. Wagner y colaboradores. (2013). MAX-DOAS observations of the total atmospheric water vapour column and comparison with independent observations. *Atmospheric Measurement Techniques.*, 131-149.
- TOSHIBA CORPORATION. (2001). *TOSHIBA CCD LINEAR IMAGE SENSOR CCD(Charge Coupled Device) TCD1304AP*. TOSHIBA CORPORATION.
- U. Platt, J. S. (2008). 2.5 Oxides of Nitrogen in the Atmosphere. En J. S. U. Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications* (págs. 38-41). Springer.
- U. Platt, J. Statuz. (2008). 2.1.1 Trace Species in the Atmosphaera. En J. S. Ulrich Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Aplicacions* (págs. 9-10). Springer.
- U. Platt, J. Stutz. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Aplicacions*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Ulrich P., S. J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Pinciples and Aplicacion*. Heidelberg: Springer.
- Ulrich Platt, J. S. (2008). Radiation Transport in the Atmosphere. En *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications*. Springer.
- Ulrich Platt, D. P. (1978). Simultaneous Measurement of Atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Reaserch Atmospheres* 84(C10), 6329-6335.
- Ulrich Platt, J. S. (2008). 2.1.1 Trace Species in the Atmosphaera. En J. S. Ulrich Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Aplicacions* (págs. 9-10). Springer.
- Ulrich Platt, J. S. (2008). Interaction of Molecular with Radiation. En J. S. Ulrich Platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy*. Springer.
- Ulrich Platt, J. S. (2008). Quantification of Gas Abundances. En J. S. Ulrich Platt, *Differential Optical Absortion Spectroscopy. Principles and Aplicacion*. (págs. 10-14). Springer.
- Ulrich platt, J. S. (2008). Scattered ligh DOAS Measurements. En J. S. Ulrich platt, *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Aplicacions* (págs. 332-336). Springer2.

W. Chehade and others. (2012). Temperature Dependent Ozone Absorption Cross Section Spectra Measured with the GOME-2 FM3 Spectrometer and First Application in Satellite Retrieval. *Manuscript prepared for J. Name* (pág. 27). Bremen (Alemania): Institute of Environmental Physics (IUP), University of Bremen.

Wiscombe, W. (1980). Improved Mie scattering algorithms. 19(9). *Applied Optics*, 1505-1509.