



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

Espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar
para la determinación en columna de CO en la
capa de mezcla de la Ciudad de México

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A:

Ivan Ortega Martínez

JURADO EXAMINADOR:

Michel Grutter de la Mora (Director de tesis)

Román Álvarez Bejar (Presidente)

Armando Leyva Contreras (Vocal)

Darrel Baumgardner Gibson (Suplente)

Wolfgang Stremme (Suplente)

UNAM
POSGRADO

Ciencias de la Tierra



Ciudad Universitaria, Octubre del 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Redactar esta parte es lo más difícil ya que no hay palabras que expliquen lo agradecido que estoy con todas las personas que contribuyeron de una u otra forma a la elaboración de esta tesis.

De manera muy especial quiero agradecer al Dr. Wolfgang Stremme, quien llevo a la UNAM para quedarse y mostrar su gran capacidad de trabajo. Gracias Wolf por estos dos años que compartimos, por tu grandes enseñanzas y por tu paciencia durante nuestro trabajo. Gracias, sobretodo por ser un gran amigo y espero seguir colaborando contigo.

Por permitirme incursionar a su grupo de trabajo le agradezco a mi asesor, Dr. Michel Grutter de la Mora, ya que gracias a él estoy fascinado con las técnicas de percepción remotas aplicadas a la atmósfera. Gracias, porque a pesar de que el primer año estuvimos alejados siempre estuviste pendiente de nuestro trabajo.

Le agradezco a mi comité tutorial formado por el Dr. Darrel Baumgardner, Dr. Armando Leyva, Dr. Román Álvarez, Dr. Michel Grutter y Dr. Wolfgang Stremme por haber revisado la tesis. Sus comentarios y sugerencias contribuyeron en gran medida a la finalización de este trabajo. Gracias también al Dr. Arón Jazcilevich, que aunque no formó parte del comité, me dio valiosas ideas y observaciones.

Mi más sincero agradecimiento a mis compañeros del laboratorio de espectroscopia de la atmósfera: Roberto, Diana, Arne, Arturo, Araceli y Alejandro. Especialmente a la Dra. Megan Melamed quien me dio muchos consejos al término de mi tesis y sobretodo porque se convirtió en una gran amiga.

Fokita sabes que no tengo palabras para esto y solo me gustaría agradecerte compartiendo una vida que ha empezado desde hace 3 años.

Agradezco al CONACYT por financiar mi estancia en el posgrado y al Posgrado en Ciencias de la Tierra por el apoyo económico proporcionado para presentar este trabajo en el Congreso de la Unión Europea de Geociencias en Viena, Austria y por el pago de la impresión de mi tesis. Espero se siga apoyando para que cada vez más jóvenes se acerquen a la investigación de esta manera.

*Con todo mi corazón, dedico este trabajo a
mis padres*

Índice general

Lista de figuras	v
Resumen	x
Introducción	xii
Objetivo	1
Metas	1
1. Elementos claves de la atmósfera terrestre	2
1.1. Composición y estructura de la atmósfera terrestre	2
1.2. La importancia del monóxido de carbono	6
1.3. Capa de mezcla en la Ciudad de México	9
2. Bases teóricas de espectroscopia FTIR	12
2.1. Radiación solar y lunar	12
2.2. Principios básicos de absorción de radiación en el infrarrojo	16
2.3. Transferencia de radiación en la atmósfera	18
2.4. Espectrómetro FTIR	26
2.5. El interferograma	27
2.6. Análisis y Transformada de Fourier	28
3. Método de inversión	31
3.1. Problemas de inversión en mediciones atmosféricas	32
3.2. Funciones con densidad de probabilidad	36

3.3.	Perfiles atmosféricos	39
3.4.	Algoritmo de recuperación	40
3.5.	Resolución y matriz de sensibilidad	42
3.6.	Caracterización y errores del método de inversión	44
3.7.	Descripción de los errores asociados al método de recuperación	46
4.	Desarrollo experimental	49
4.1.	Sitios de medición	49
4.2.	Instrumentación	50
4.3.	Operación del SIGIS	52
4.4.	Mediciones con el sol	54
4.5.	Mediciones con la luna	57
4.6.	Método de análisis de espectros	59
4.7.	Parámetros del modelo a seguir utilizados en SFIT2	59
4.8.	Modelo de Inversión	61
4.9.	Ventana espectral	62
4.10.	Optimización de la forma de línea del instrumento	65
4.11.	Evaluación experimental de la recuperación de la columna de CO	73
5.	Resultados	76
5.1.	Columna de CO medida arriba de la capa de mezcla	77
5.2.	Columna de CO en la Ciudad de México	81
5.3.	Efecto de fin de semana en la columna de CO	88
5.4.	Estimación de la Altura de Capa de Mezcla	93
6.	Conclusiones	100
	Bibliografía consultada	103
A.		114
A.1.	Estimación de error y diagnóstico de la recuperación	114
A.2.	Unidades comunes en constituyentes atmosféricos	117
A.3.	Química atmosférica del CO	119
A.4.	Artículos y carteles	122

Índice de figuras

1.	Estaciones de NDACC. Existen 13 sitios primarios (rojos) y alrededor de 40 complementarios (azules) en el mundo. En la zona sombreada, que incluye a México, no existe aún ningún sitio de medición.	XIV
1.1.	(a) Cantidad relativa de gases en la atmósfera. (b) capas de la atmósfera terrestre determinadas por un perfil de temperatura, tomada de un promedio en los tropicos. La línea discontinua tiene la intención de mostrar que la capa límite se encuentra entre la superficie y los primeros kilometros de la troposfera. Modificado de Velazco (2006).	3
1.2.	Perfil vertical de CO en una atmósfera estándar con diferentes fuentes de producción (azul) y destrucción (rojo). La sensibilidad vertical de diferentes técnicas de percepción remota se muestra de lado derecho. MW y TIR se refiere a radiación en microondas y emisión térmica en el infrarrojo respectivamente. Este trabajo esta enfocado en la capa de mezcla (0-4 km aproximadamente). Modificado de Clerbaux et al. (2008b).	7
2.1.	Intensidad de un cuerpo negro para varias temperaturas como función de la longitud de onda. Se muestra la radiación medida en el tope de la atmósfera según la OMM.	15
2.2.	Distribución de energía llegando a la tierra calculado por reflexión de la radiación solar (curva 1) y emisión de la luna a 300 K (curva 2). Modificado de Notholt (1994).	17
2.3.	Intensidades de radiación calculadas a partir del cuerpo negro para el sol (5800 K) y luna llena (380 K) y la comparación con la reflexión de radiación solar por la luna. Modificado de Notholt and Lehmann (2003).	17
2.4.	a) Diagrama de nivel energético para absorciones en una molécula lineal. b) Espectro de absorción característico de CO en el IR. transición P, cuando $\Delta j = -1$ y R cuando $\Delta j = +1$	19
2.5.	Principio fundamental de la ley de Beert-Lambert. Atenuación de la radiación inicial I_0 debido a la absorción de la especie i en el paso óptico z	21

2.6.	Geometría utilizada en espectroscopía de absorción solar.	21
2.7.	a) Perfil de línea por efecto de temperatura (efecto Doppler) y por efecto de presión (colisiones). b) Ancho de línea debido a presión	25
2.8.	Un ejemplo de ensanchamiento por presión, por efecto Doppler y la representación de la función de Voigt para la emisión de O ₃ . Modificado de Palm (2006)	25
2.9.	Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo para una radiación monocromática de longitud de onda λ	27
2.10.	Interferograma típico obtenido en espectroscopia de absorción solar.	28
2.11.	Interferogramas producidos por diferentes espectros, a) cuando existe una radiación monocromática, b) suma de dos fuentes monocromáticas, c) paquete de longitudes de onda centradas en 4 cm^{-1} y d) dos paquetes de longitudes de onda.	30
3.1.	(a) Problema con dos ecuaciones y dos incógnitas. Una solución es cuando las dos líneas se cruzan. (b) Dos cantidades desconocidas pero solo una medición.	33
3.2.	Problema sobreestimado. La tercer línea (discontinua) no nos dice nada que no sepamos de las otras dos. Si algo está mal con alguna de las líneas (punteada) entonces no existe una única solución.	34
3.3.	Dos ejemplos de funciones de densidad de probabilidad. (a) ejemplo donde x_i toma un valor entre A y B . (b) ejemplo de probabilidad Gaussiana, con un promedio \bar{x} y una desviación estándar σ	37
3.4.	Densidad de probabilidad Gaussiana para un vector $x = (x_1, x_2)$ con un promedio de $(0,0)$ y la matriz de covarianza es una matriz unitaria.	38
3.5.	Esquema del procedimiento general para la recuperación de un perfil vertical mediante el método de estimación óptima. La fórmula de recuperación sombreada en el ciclo se revisa en las siguientes secciones.	40
4.1.	Sitios de medición de espectroscopia FTIR: UNAM, rodeada de cinco estaciones de monitoreo de la RAMA (PLA, SUR, TAX, UIZ, PLA) y Altzomoni (ALTZ), entre los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatépetl.	50
4.2.	Esquema de los componentes del SIGIS.	51
4.3.	En la izquierda se muestra el SIGIS para las mediciones de espectroscopia de absorción solar en Altzomoni. Derecha-abajo se muestran las mediciones en la azotea del CCA. Derecha-arriba el esquema de los componentes del SIGIS y el <i>software</i> GeDetkt.	53
4.4.	Espectro solar típico obtenido en la UNAM (rojo) y espectro de malla (anaranjado). 55	55

4.5.	Espectro solar típico después de la primera y segunda corrección. El acercamiento en en la región de absorción del CO se muestra en la ventana de arriba.	56
4.6.	Espectro lunar en negro obtenido directamente después del primer paso y en anaranjado se muestra el espectro de fondo, que es la emisión térmica de la atmósfera y del instrumento, obtenido con el mismo ángulo de cenit y casi al mismo tiempo. .	58
4.7.	Espectro lunar corregido después del tercer paso y en el cuadro pequeño se muestra la región de absorción del CO.	58
4.8.	Perfil de CO <i>a priori</i> construido a partir de los datos de MOPITT y perfil recuperado en la Ciudad de México a partir de las mediciones en la azotea del CCA-UNAM.	63
4.9.	<i>Averaging kernel</i> obtenido con la optimización de los parámetros de entrada S_a y S_y que resultan del <i>a priori</i> y del ruido de la medición, respectivamente. La zona sombreada representa el rango de altura donde se encuentra la capa de mezcla en la Ciudad de México.	64
4.10.	(a) La señal de truncación boxcar. (b) Transformada de Fourier de la función boxcar que se extiende de -D a D.	67
4.11.	(a) Espectro solar medido (rojo) y simulado con SFIT2 (azul). (b) Residuo del espectro medido y simulado (RMS).	68
4.12.	(a) RMS para diferentes FOV de un espectro solar típico con un ángulo de cenit de 63.7° . (b) Columna vertical de CO con diferentes FOV.	70
4.13.	(a) Comparación del RMS obtenido usando el FOV optimizado de 41.5 mrad y el nominal de 35 mrad. (b) Columna vertical que resulta de CO con un FOV de 41.5 mrad y con el FOV nominal.	71
4.14.	(a) Líneas de absorción del CO puro medidas en el laboratorio. (b) Utilizando el FOV de 41.5 mrad y los espectros de CO puro se obtiene la simulación del ILS con el código LINEFIT y se compara con la función boxcar ideal.	72
4.15.	Experimento de calibración. Se realizó la inyección de 5 mL de gas CO puro en cada medición a una manguera de taygon que va directamente al telescopio previamente sellado.	73
4.16.	Arriba: Recuperación de la columna de CO durante la inyección de CO en un intervalo constante de tiempo. Abajo: Correlación entre la recuperación con SFIT2 y la columna inyectada.	75

5.1.	Columna de CO obtenida en Altzomoni mediante espectros de absorción solar (rojo) y lunar (azul) durante la campaña del 28 de noviembre al 2 de diciembre del 2007 (a) y del 14 al 18 de noviembre del 2008 (b). La línea discontinua representa el valor promedio en ambos casos junto con la desviación estándar entre las 9 y 12 horas con la barra de color.	78
5.2.	Columna de CO del día viernes 30 de noviembre del 2007 (arriba) y del lunes 17 de noviembre del 2008 (abajo) obtenidas mediante espectros de absorción solar en Altzomoni. La línea negra representa la tendencia como un valor promedio móvil de 51 puntos. Después del medio día la ACM llega a una altura mayor que Altzomoni.	80
5.3.	Serie en tiempo del promedio de la columna diaria de CO obtenida de octubre del 2007 a enero del 2009 mediante espectroscopia de absorción solar de las 9-12 horas (arriba) y lunar (abajo). La línea punteada representa la columna promedio de CO de fondo obtenida en Altzomoni.	82
5.4.	Promedios de la columna diaria de CO durante el día y la noche durante los días que se hicieron las mediciones de manera ininterrumpida.	83
5.5.	La tendencia anual de la columna de CO se muestra a partir de los valores promedio mensual junto con el error estándar de cada mes.	84
5.6.	Comparación del ciclo anual obtenido mediante espectroscopia FTIR y el ciclo anual medido por RAMA.	87
5.7.	(a) Columna de CO medida en cada uno de los días entre semana dentro del periodo de 10/2007-01/2009. (b) Promedio de la columna de CO representativa para los días entre semana. Se muestra el efecto del fin de semana y el máximo que ocurre los días viernes.	89
5.8.	Ciclo diurno de la columna de CO en diferentes días de la semana.	91
5.9.	Comparación del comportamiento de la columna de CO del día 25 de febrero del 2008 (arriba) y de la concentración medida en superficie (abajo) por estaciones RAMA.	92
5.10.	Comportamiento general de la columna de CO en función de la hora del día. La línea roja es la función suavizada representativa de la tendencia general.	93
5.11.	En la izquierda se muestra una foto viendo en dirección de la Ciudad de México desde Altzomoni, 28/11/07 y en la derecha el esquema usado para calcular la altura de capa de mezcla.	95
5.12.	mismo día que la figura 5.9 pero con la reconstrucción de la Altura de Capa de Mezcla (ACM).	96

5.13. Columna de CO durante el domingo 25 y el lunes 26 de noviembre del 2007 para la comparación del efecto de fin de semana.	97
5.14. Ejemplos de medición con FTIR y reconstrucción de ACM.	98
5.15. Comportamiento general de la capa de mezcla en función de la hora del día. La línea roja es la función suavizada representativa de la tendencia general.	99
A.1. Absorción de radiación por la columna de un gas atmosférico.	118
A.2. Reacciones importantes en la oxidación del CO.	121
A.3. Poster presentado en el congreso de la Unión Europea de Geociencias (EGU) en abril del 2009	123
A.4. Poster presentado en el congreso de la Unión Europea de Geociencias (EGU) en abril del 2009	124

Resumen

En las grandes ciudades es de vital importancia para la salud pública, evaluar y controlar la calidad del aire a través de la medición de los principales gases contaminantes que se encuentran en la atmósfera. Las mediciones en superficie desarrolladas actualmente pueden ser complementadas con técnicas de percepción remota que tienen la ventaja de medir perfiles verticales y cubrir grandes áreas, sin embargo, estas técnicas han sido poco utilizadas en la Ciudad de México. Este trabajo muestra cómo la implementación de la técnica de medición remota mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) puede ser de utilidad para evaluar la columna total de gases atmosféricos en la Ciudad de México.

Este estudio está basado en la determinación de la densidad de columna de monóxido de carbono durante el día y la noche mediante el análisis de espectros de absorción obtenidos a partir de mediciones con espectroscopia FTIR utilizando la radiación solar y lunar. Este trabajo consistió en la implementación de la técnica en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM, 19.33 °N, 99.18 °O, 2260 msnm) y las mediciones que cubren el periodo de octubre del 2007 a enero del 2009. Las mediciones obtenidas durante este tiempo se utilizaron para determinar por primera vez en una serie larga de tiempo, la tendencia diurna, semanal y anual de la densidad de columna total de monóxido de carbono (CO) en la capa de mezcla durante el día y la noche. Utilizando los resultados obtenidos de las mediciones de densidad de columna de CO en la Ciudad de México, en conjunto con los resultados adquiridos de la densidad de columna de CO de fondo medida durante dos pequeñas campañas en Altzomoni, en las faldas del volcán Iztaccíhuatl (19.12 °N, 98.65 °O, 4010 msnm) y las concentraciones de CO en superficie reportadas por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), se construyó un modelo simple de intercambio para obtener la evolución de la altura de capa de mezcla representativa en la Ciudad de México con un novedoso método y de bajo costo.

Los fundamentos teóricos del presente estudio se basan en la comprensión de la estructura de la atmósfera terrestre y de la capa de límite, estos se presentan en el capítulo 1. En el capítulo 2 se describe la teoría de espectroscopia de absorción de radiación en el infrarrojo de gases en la atmósfera, los componentes necesarios de un espectrómetro FTIR y el análisis matemático de la transformada de Fourier del interferograma para conocer los espectros en función del número de onda.

En el capítulo 3 se presenta el análisis de la teoría de inversión que utiliza álgebra de vectores y matrices para la determinación de un perfil vertical o de la columna total de un gas mediante espectros de absorción en la atmósfera. En el capítulo 4 se describe el desarrollo experimental utilizado para realizar las mediciones de espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar llevadas a cabo en la azotea del CCA–UNAM y se presenta la optimización de espectros, así como los principales parámetros de entrada para utilizar el código de simulación de mínimos cuadrados SFIT2 y la consecuente recuperación de la columna total de CO. En el capítulo 5, se presentan los resultados obtenidos y se describe el comportamiento diario, semanal y anual de la densidad de columna de CO. El valor promedio de la columna total de CO a una altura superior de 4010 msnm fue de $(0.84 \pm 0.05) \cdot 10^{18}$ *moléculas/cm²* sin ninguna variación significativa en un año. El ciclo anual de la columna de CO muestra un máximo en el mes de marzo, producido principalmente por la mayor actividad de incendios forestales alrededor de la Ciudad de México. Se determinó el efecto de fin de semana, ya que para un día entre semana, incluyendo sábado, la columna promedio en la Ciudad de México fue de $(2.87 \pm 0.13) \cdot 10^{18}$ *moléculas/cm²* y $(2.35 \pm 0.62) \cdot 10^{18}$ *moléculas/cm²* para el domingo, mostrando una disminución del 20 % en la emisión del CO debido a la menor actividad vehicular y de industria. El día con la mayor cantidad de CO fue el viernes, consistente con la mayor actividad de tráfico en la Ciudad. La columna de CO obtenida en este estudio muestra un diferente comportamiento diario al compararlo con la variación de la concentración medida en la superficie. La determinación de la altura de capa de mezcla se calcula aprovechando las mismas mediciones y muestra una evolución similar a la reportada por otros autores. Se espera seguir contando con el monitoreo rutinario, analizar otros gases y tener una estación de monitoreo de absorción solar que colabore con estaciones internacionales para la validación de mediciones con satélites, modelos de calidad del aire y para reducir las discrepancias en los inventarios de emisiones de la Ciudad de México.

Introducción

Desde la época de industrialización se ha emitido una gran cantidad de gases, alterando de manera significativa la composición de la atmósfera y modificando el confort natural del planeta Tierra; esto ha llevado a un disturbio global teniendo como consecuencias el calentamiento global planteado por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés, 2007) y la destrucción del ozono estratosférico (Molina and Rowland, 1974). A escala regional se han presentado serios episodios de contaminación a partir de gases dañinos para la salud, producción de lluvia ácida y cambios en la capacidad oxidante de la atmósfera, por mencionar algunos ejemplos (Molina and Molina, 2002).

Las fuentes de emisión que contribuyen al cambio global de la atmósfera pueden ser de manera natural, por ejemplo, la quema de biomasa (incendios forestales), las emisiones de volcanes, y emisiones antropogénicas, principalmente emisiones por fuentes móviles (transporte) e industria. Estos tipos de emisiones proveen una fuente abundante de aerosoles, gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), y numerosos gases químicamente activos, incluyendo el monóxido de carbono (CO) que contribuye a la producción de ozono troposférico (O_3) y que controla la concentración del radical hidróxilo ($\text{OH}\cdot$), que regula el tiempo de vida de la mayoría de los gases atmosféricos (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Diferentes técnicas *in situ* y de percepción remota permiten monitorear espacial y temporalmente los cambios en concentración de gases atmosféricos. Los componentes de un sistema de monitoreo *in situ* incluyen la recolección o muestreo en superficie de contaminantes atmosféricos y de fuentes específicas que se utilizan principalmente para determinar el cumplimiento de las normas de calidad del aire de una localidad. Este tipo de mediciones requiere de ciertas condiciones, las principales son que el sitio de estudio cuente con una serie larga de mediciones y que los problemas técnicos relacionados con la contaminación y transporte de muestras sean mínimas. Las mediciones en superficie son influenciadas principalmente por eventos meteorológicos y emisiones locales y no contienen información acerca de las capas superiores de la atmósfera.

Las técnicas de percepción remota aplicadas a la atmósfera son aquellas que aprovechan la interacción que existe entre la radiación electromagnética y los con-

stituyentes atmosféricos (gases, aerosoles, nubes, etc.), obteniendo información desde distancias relativamente grandes y sin estar en contacto físico con la muestra. Con las técnicas espectroscópicas se obtienen funciones complejas que al ser analizadas de manera correcta, se pueden medir directamente diferentes constituyentes atmosféricos en una sola medición, a diferencia de las técnicas *in situ* que miden solo un gas. Una de las grandes ventajas de mediciones remotas es que tiene la capacidad de medir perfiles verticales o columna total de gases atmosféricos (gases de efecto invernadero, gases traza, gases volcánicos, compuestos orgánicos volátiles, entre otros), obteniendo mayor información acerca de las capas superiores de la atmósfera. Los satélites, instrumentos de sondeo por detección de luz (LIDAR, por sus siglas en inglés), Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), operan con diferentes principios de medición (transmitancia, emisión térmica, dispersión, etc.) pero tienen en común el uso de radiación electromagnética de algún tipo (ultravioleta, infrarrojo, microondas, etc.). La aplicación de estos instrumentos exhibe la obtención de información de las capas superiores a diferentes alturas de la atmósfera, sin estar en contacto directo con la muestra y así comprender los procesos de distribución y transporte de contaminantes (Rinsland et al., 2000a; Senten et al., 2008; Pougatchev et al., 1998; Grutter et al., 2008b).

A nivel internacional ha existido gran interés en investigar la contribución de contaminantes atmosféricos por fuentes antropogénicas y naturales en la troposfera y estratosfera, así como en investigar la evolución y tendencia de estos constituyentes en series largas de tiempo. Con este fin, se creó la Red de Estaciones de Detección en Cambios en la Composición Atmosférica (NDACC¹, por sus siglas en inglés) que consta de una red mundial de observatorios, en donde el principal objetivo es monitorear la evolución y estructura de la composición atmosférica, así como proveer datos para la validación de modelos químicos de la atmósfera, datos de satélites y campañas de mediciones en varias latitudes y temporadas. Las técnicas de percepción remota que se trabajan en NDACC son: espectroscopia en el ultravioleta, sondas para medir O₃ y aerosoles, espectroscopia FTIR, LIDARes y satélites. En la figura 1 se muestra la localización de las estaciones de NDACC, donde destaca el hecho de que los sitios primarios (instrumentos con alta resolución y validados) se encuentran principalmente en latitudes altas del hemisferio norte.

¹Véase: <http://www.ndacc.org/>

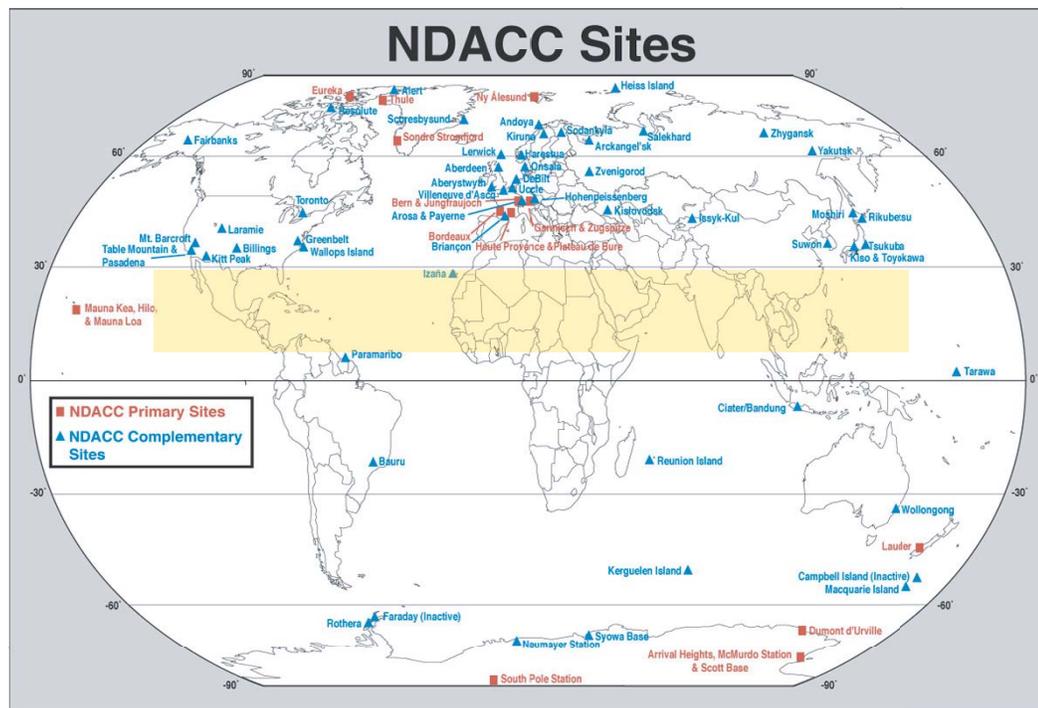


Figura 1: Estaciones de NDACC. Existen 13 sitios primarios (rojos) y alrededor de 40 complementarios (azules) en el mundo. En la zona sombreada, que incluye a México, no existe aún ningún sitio de medición.

La selección de la técnica o plataforma a ser utilizada depende del objetivo de estudio, por ejemplo, si se quiere medir las emisiones volcánicas se utiliza FTIR o DOAS ya que estas técnicas pueden detectar espectros de absorción y emisión característicos de SO_2 , HCl , HF y SiF_4 provenientes del interior de un volcán². Si se desea conocer la distribución de gases en la termosfera se suele utilizar satélites ya que en general son más sensibles a altitudes mayores de la atmósfera. Se debe considerar que la exactitud de las mediciones de perfiles verticales y horizontales, así como el periodo de mediciones depende del instrumento y de la técnica de observación. En el caso de mediciones ópticas, el rango espectral y la resolución son parámetros importantes a considerar. De manera particular, en este estudio se utiliza la técnica de espectroscopia FTIR, que en los últimos años ha demostrado ser una de las técnicas más adecuadas para hacer mediciones de gases traza en la atmósfera (O_3 , HNO_3 , HCl , HF , CO , N_2O , CH_4 , SO_2 , HCN , C_2H_6 y ClONO_2) ya que cuenta con la habilidad de

²Véase carteles en el apéndice A.4.

observar y hacer mediciones en un espectro en el infrarrojo, que contiene información de vibración-rotación de especies individuales y contar con periodos largos de mediciones (Gardiner et al., 2007).

En general, las técnicas de percepción remota no dan como resultado directo la concentración de un gas, sino que se obtienen funciones complejas que necesitan ser analizadas mediante un método de inversión para finalmente obtener el parámetro buscado. Para aplicar el método de inversión es necesario contar con conocimientos básicos de la estructura y composición de la atmósfera, conocer el principio físico de medición de la técnica (ecuación de transferencia de radiación) y aplicar la teoría de inversión mediante el desarrollo computacional para la recuperación final del producto deseado. En este trabajo, para la aplicación de espectroscopia de absorción FTIR en la Ciudad de México, se utilizó la radiación solar y lunar en donde mediante el procedimiento de análisis de espectros y el método de inversión se obtiene por primera vez la densidad de columna total del monóxido de carbono (CO) durante poco más de un año. Se eligió el CO ya que es un gas importante desde varios puntos de vista:

- Debido a sus características de absorción en el infrarrojo, es ideal para optimizar por primera vez en la Ciudad de México un sitio de monitoreo continuo utilizando el método FTIR de absorción solar y lunar con una resolución moderada de 0.5 cm^{-1} .
- Es emitido principalmente por fuentes móviles e industriales en la Ciudad de México, afectando de manera significativa la calidad del aire.
- En la Ciudad de México, segunda ciudad más contaminada del mundo, resulta imprescindible aplicar diferentes técnicas de medición de contaminantes primarios para estudiar el impacto en la salud humana y en el medio ambiente.
- Es una especie clave en la química troposférica por la reactividad que presenta con el radical OH.
- El CO es un muy buen trazador e indicador de contaminación por su relativamente largo tiempo de vida (≈ 2 meses). Al observar la tendencia del CO, se puede inferir cómo y cuándo la contaminación es transportada a la atmósfera.
- Las mediciones en columna de CO pueden ser utilizados para disminuir las discrepancias en los inventarios de emisiones en la Ciudad de México.

Al ser la primera vez que en la Ciudad de México se aplica la técnica de espectroscopia FTIR durante el día y la noche utilizando la radiación solar y lunar respectivamente, es importante presentar en este trabajo una descripción general, donde se incluyen la instalación del instrumento en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, CCA–UNAM, la optimización de las mediciones y la optimización del análisis de espectros en la región de absorción del CO. Además de la recuperación de la columna de CO, se muestra que los datos en superficie de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) complementan a este estudio para calcular y obtener la evolución de la altura de capa de mezcla en la ciudad.

Objetivo

Determinar mediante la espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar la tendencia diurna, semanal y anual de la densidad de la columna total de monóxido de carbono (CO) durante el día y la noche en la capa de mezcla de la Ciudad de México. Así mismo, complementar esta información con las mediciones de densidad de columna de fondo realizadas en Alzomoni, Municipio de Amecameca, Estado de Puebla (4010 msnm) y con mediciones en superficie reportadas por estaciones de la RAMA para obtener la tendencia de la altura de capa de mezcla (ACM) representativa en la Ciudad de México.

Metas

Con el fin de obtener la densidad de columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México y calcular la altura de capa de mezcla se establecieron las siguientes metas durante el desarrollo de este trabajo:

- Colocar una pequeña estación de monitoreo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, CCA–UNAM (2260 msnm) y optimizar la técnica de medición de espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar con un sistema de rastreo automático de manera continua.
- Optimizar el método de medición para obtener espectros con una resolución de 0.5 cm^{-1} en la región de absorción del monóxido de carbono (CO).
- Evaluar los parámetros más importantes del espectrómetro Bruker OPAG 22 para el posterior análisis de los espectros mediante el código de recuperación SFIT2.
- Realizar dos campañas de medición en Alzomoni, Municipio de Amecameca, Estado de Puebla (4010 msnm) para conocer la densidad y variabilidad de la columna total de monóxido de carbono (CO) arriba de la capa de mezcla.
- Estudiar las principales fuentes de error en la técnica de medición: errores aleatorios (nubes, problemas técnicos, temperatura, etc.) y errores sistemáticos (forma de línea del instrumento, ruido del instrumento, información *a priori*).

Capítulo 1

Elementos claves de la atmósfera terrestre

En este capítulo se presentan las principales propiedades de la atmósfera y se describe la estructura vertical de la atmósfera como parte fundamental para comprender la teoría de espectroscopia FTIR que se describe en los siguientes capítulos. En seguida se presentan las características generales del gas objetivo de este estudio, el monóxido de carbono, y se revisan los diferentes estudios y campañas relacionadas con los aspectos más importantes de la capa de mezcla y de las mediciones de CO en la Ciudad de México.

1.1. Composición y estructura de la atmósfera terrestre

La composición de la atmósfera es causa de la manera en que el planeta se formó hace 4600 millones de años y aunque los procesos exactos de formación de la atmósfera no son totalmente entendidos, se ha determinado que la atmósfera como la conocemos ha evolucionado de una atmósfera primaria formada principalmente de gases nobles seguido de una condensación de éstos y de su escape de la Tierra (Reyes Coca, 2001). Posteriormente, se formó una atmósfera secundaria proveniente de gases escapando del interior de la Tierra, pasando de una atmósfera sin oxígeno a una atmósfera con oxígeno. En el presente, la atmósfera está compuesta principalmente por tres tipos de constituyentes gaseosos:

1. Gases permanentes: nitrógeno (78.1 %), oxígeno (20.9 %) y gases nobles (0.9 %),

que en conjunto forman el 99.9% del volumen de la atmósfera.

2. Gases variables: son todos los demás gases presentes en la atmósfera, incluyendo los gases traza (CO , N_2O , NO_x , CH_4 , etc.) y los que tienen gran importancia en los distintos procesos meteorológicos como son el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2) y el ozono (O_3) (figura 1.1a).
3. Constituyentes no gaseosos: formados por aerosoles¹, como partículas volcánicas, polvos, humos, sales, etc.

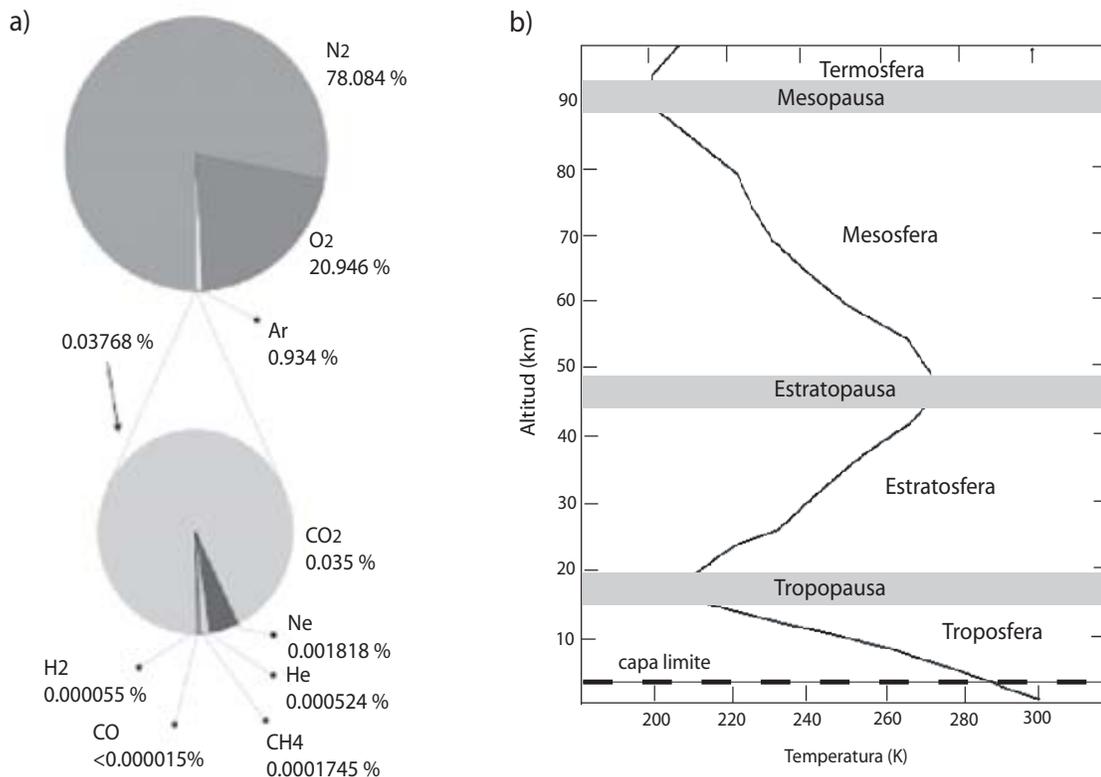


Figura 1.1: (a) Cantidad relativa de gases en la atmósfera. (b) capas de la atmósfera terrestre determinadas por un perfil de temperatura, tomada de un promedio en los tropicos. La linea discontinua tiene la intención de mostrar que la capa límite se encuentra entre la superficie y los primeros kilometros de la troposfera. Modificado de Velazco (2006).

¹El término aerosol se refiere a un coloide, es decir, a una solución de partículas (sólidas o líquidas) suspendidas en un gas o mezcla de gases.

A pesar de su despreciable cantidad, los gases traza y aerosoles son muy importantes en la química y física de la atmósfera. Ambos constituyen filtros para la radiación solar, impidiendo su arribo a la superficie de la tierra por absorción. Los gases traza indican la calidad del aire, regulan el tiempo de vida del radical hidróxilo ($\text{OH}\cdot$) modificando la capacidad oxidante presente en la atmósfera (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

La composición de la atmósfera terrestre y algunas de sus características tienen una variación con la altura. Se han identificado y caracterizado cinco capas de la atmósfera de acuerdo al perfil vertical de temperatura y en cada una existen moléculas con una composición química, una densidad y una dinámica diferentes. Cada una de las capas están limitadas por “pausas” cuando ocurre el máximo cambio (figura 1.1b). A continuación se resumen los principales aspectos de las cinco capas:

1. Troposfera. El término troposfera viene del griego *tropos* que significa girar ya que esta capa se caracteriza por los movimientos convectivos y de mezcla. Esta es la capa más cercana a la superficie y el límite superior varía en tiempo y espacio, dependiendo de la altitud y latitud, por ejemplo, llega a 7 km en los polos y hasta 17 km en el ecuador. En la parte baja de esta capa se localiza la capa límite planetaria que recibe las emisiones de la superficie terrestre (figura 1.1b). El límite superior se denomina tropopausa y puede presentarse como una inversión o una capa isotérmica. En esta capa la temperatura decrece con la altura y contiene el 75 % de la masa total de la atmósfera. Aquí se presentan los fenómenos meteorológicos de mayor importancia.
2. Estratosfera. La palabra estratosfera proviene del vocablo latín *stratum* que significa capa estratificada. Esta capa comienza desde la tropopausa hasta cerca de 50 km, contiene el 19 % de los gases atmosféricos, pero contiene 1000 veces menor cantidad de agua que la troposfera. La temperatura se incrementa con la altura, debido a la presencia de la capa de ozono que absorbe radiación ultravioleta transformándola posteriormente en emisión térmica. Aquí no se presentan procesos convectivos ya que es altamente estable a consecuencia de la estratificación vertical de las capas calientes arriba y capas frías abajo. El tope de la estratosfera (estratopausa) tiene una temperatura aproximada de 270 K, que es casi la misma que en la superficie de la tierra.

3. Mesosfera. El término mesosfera se deriva de la palabra griega *meso* que significa media. Esta capa comienza arriba de la estratosfera y termina a una altura de 80-85 km. El perfil de temperatura disminuye con la altura hasta un mínimo del orden de 180 K en la mesopausa.
4. Termosfera. Esta capa se extiende de los 80-85 km hasta aproximadamente 640 km. La temperatura se incrementa desde 180 K hasta los 1473 K debido a la capacidad del oxígeno atómico para absorber la radiación solar de alta energía. La densidad del aire es muy baja y está compuesta principalmente por moléculas de nitrógeno y oxígeno. En la capa baja de la termosfera, el CO₂ es fotolizado y se produce CO, resultando en concentraciones de más de 60 ppm, que es 1000 veces mayor que los valores en la troposfera.

Una característica importante de la atmósfera es el decaimiento exponencial de la presión con la altura. Esta característica es ilustrada por la ecuación de equilibrio hidrostático derivada del balance que existe entre la fuerza de gravedad y el gradiente de presión en un sistema en equilibrio, obteniendo:

$$\frac{\partial p(z)}{\partial z} = -\rho(z)g \quad (1.1)$$

donde $p(z)$ es la presión dependiente de la altura z , g es la aceleración de la gravedad y $\rho(z)$ es la densidad del aire a cierta altura. Para una densidad variable como en el caso de la atmósfera, se emplea la ecuación de estado del gas ideal:

$$\rho(z) = \frac{M_{air}p(z)}{RT(z)} \quad (1.2)$$

donde T es la temperatura termodinámica, $R=8.31J/molK$ es la constante universal de los gases y M_{air} es el promedio de la masa molecular del aire ($28.97 gmol^{-1}$). Combinando la ecuación 1.1 y 1.2 se obtiene:

$$\frac{dp(z)}{dz} = -\frac{M_{air}gp(z)}{RT(z)} \quad (1.3)$$

Esta ecuación se puede reescribir así:

$$\frac{d \ln p(z)}{dz} = -\frac{1}{H(z)} \quad (1.4)$$

donde $H(z)=RT(z)/M_{air}g$ es una característica de la longitud de escala en el decaimiento de la presión con la altura.

Si la temperatura es aproximadamente constante, se obtiene que la presión $p(z)$ decrece con la altura en forma exponencial:

$$p(z) = p_0 \exp(-z/H) \quad (1.5)$$

aquí p_0 es la presión de referencia a nivel del mar (1013 hPa) y la altura de escala $H=RT/M_{air}g$ tiene un valor de cerca de 8.44 km .

1.2. La importancia del monóxido de carbono

Los gases traza en la atmósfera contribuyen en menos del 1% de la composición atmosférica y a pesar de su baja concentración determinan las propiedades físicas y químicas de la atmósfera. Algunos de estos gases son gases de efecto invernadero o son elementos claves para la formación de éstos (IPCC, 2007). Periodos largos de mediciones de gases traza permiten comprender el comportamiento y evolución de las fuentes y sumideros, su comportamiento químico y su impacto en el sistema climático (Stephens et al., 2008a).

A nivel global, el CO es uno de los principales gases traza debido a que la capacidad oxidante de la troposfera depende de su comportamiento y variabilidad. El 75% de la destrucción global del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es por la reacción con el CO que produce un átomo de hidrógeno, el cual está involucrado con la producción del O_3 en la troposfera. También, el CO al reaccionar con el $\text{OH}\cdot$ afecta la concentración del CH_4 (Logan et al., 1981). El CO es un gas incoloro, inodoro y tóxico en altas concentraciones, por lo que esta sujeto a regulación nacional (INE²) e internacional (por ejemplo, EPA³).

La emisión de CO a la atmósfera baja y media (de la superficie terrestre hasta la estratosfera) se da principalmente por la combustión incompleta (sector transporte, actividades industriales y quema de biomasa), oxidación de CH_4 y Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC, por sus siglas en inglés), mientras que en la mesosfera y termosfera, el CO se produce principalmente por la fotólisis de CO_2 (figura 1.2). En la troposfera baja, donde el CO tiene una tiempo de vida de semanas a pocos meses, su medición permite la caracterización de fuentes de emisión y transporte atmosférico

²Instituto Nacional de Ecología. Véase: http://www.ine.gob.mx/dgicur/calair/val_normados

³Environmental Protection Agency. Véase: <http://www.epa.gov/air/urbanair/co/hlth1.html>

(Logan et al., 1981). En la troposfera alta, el CO puede ser transportado a través de la tropopausa, adicionando cierta cantidad a la estratosfera, donde el CO es producido por la oxidación de CH_4 y es convertido a CO_2 por la reacción con $\text{OH}\cdot$. Arriba de 50 km, en la mesosfera y termosfera la fotólisis de CO_2 es la principal fuente de CO^4 . A esas altitudes, el CO puede ser utilizado como trazador de procesos de transporte atmosférico, y en particular, transporte ascendente en verano en latitudes altas y transporte descendente en invierno (Solomon et al., 1985).

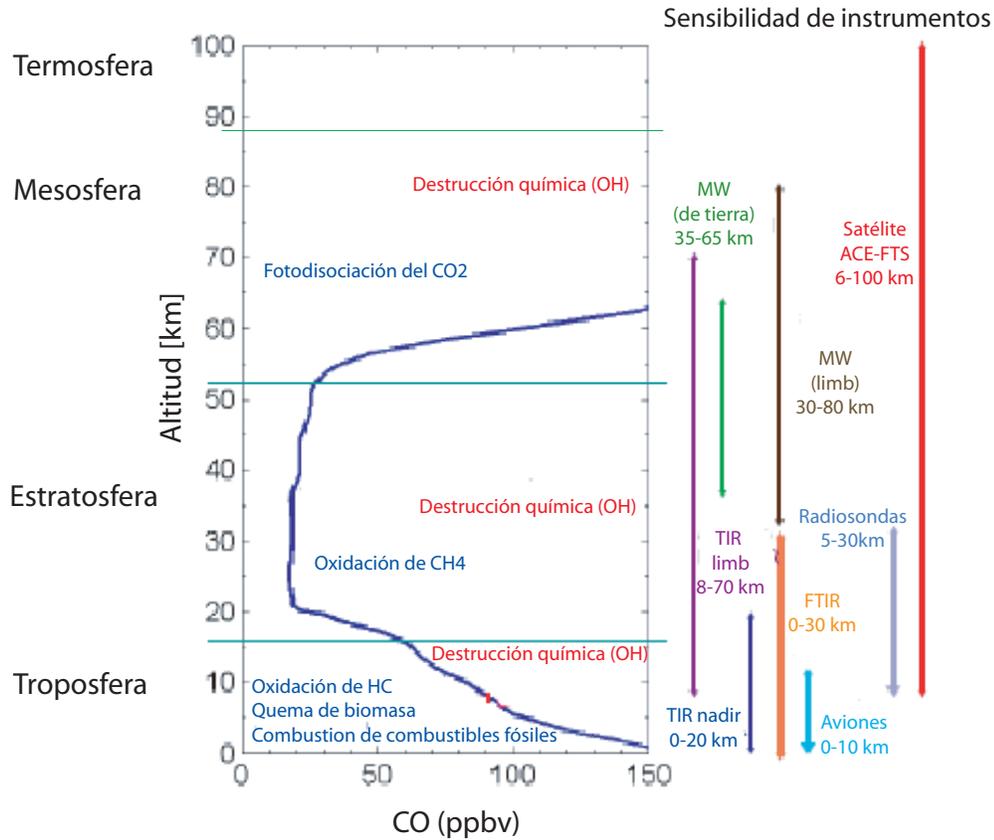


Figura 1.2: Perfil vertical de CO en una atmósfera estándar con diferentes fuentes de producción (azul) y destrucción (rojo). La sensibilidad vertical de diferentes técnicas de percepción remota se muestra de lado derecho. MW y TIR se refiere a radiación en microondas y emisión térmica en el infrarrojo respectivamente. Este trabajo está enfocado en la capa de mezcla (0-4 km aproximadamente). Modificado de Clerbaux et al. (2008b).

⁴Véase reacciones importantes en el apéndice A.3.

Por más de una década ha existido un gran interés en investigar la contribución del CO a partir de fuentes antropogénicas y por quema de biomasa. Estos estudios se enfocan en la distribución, tendencia y variabilidad del CO a escala global a través de mediciones de percepción remota en tierra y recientemente con satélites, que permiten medir la columna total y el perfil vertical de CO (Rinsland et al., 2006; Yurganov et al., 2004; Pougatchev et al., 1998; Edwards et al., 2004; Senten et al., 2008). Como se mencionó antes, la sensibilidad vertical y exactitud de las diferentes técnicas remotas dependen del tipo de instrumento, de la geometría de observación, del rango espectral y de la resolución del instrumento. La mejor técnica remota para medir el CO en la atmósfera depende del objetivo, por ejemplo, para conocer la distribución vertical en la troposfera y estratosfera del CO, la espectroscopia FTIR de absorción solar y algunas técnicas de emisión térmica son las más apropiadas (ver lado derecho de la figura 1.2). Si el objetivo es estudiar el perfil de CO en la atmósfera superior, como en la mesosfera y termosfera se pueden utilizar satélites. Estudios recientes presentados por Halland et al. (2008) y Funke et al. (2009), presentan como el perfil vertical de CO recuperado de satélites puede ser usado como trazador y así identificar transporte vertical convectivo de la capa límite hacia la troposfera libre.

Desde que se comenzó a utilizar combustibles en el sector transporte, el CO ha jugado un papel muy importante en la química que se desarrolla en la troposfera y en la calidad del aire de las grandes ciudades, es por ello, que en las últimas décadas, la atmósfera de la Ciudad de México ha recibido gran atención científica. Al crecer la urbe aumentó el uso de combustibles fósiles en el sector transporte y por lo tanto un aumento en la contaminación del aire, principalmente por gases como CO, CO₂, O₃ y partículas como PM₁₀ y PM_{2.5}. Además las condiciones de altitud y latitud de la Ciudad de México permiten tener una atmósfera en donde se dan reacciones fotoquímicas rápidas. Debido a este aumento, se han realizado varias campañas de mediciones intensivas con la finalidad de caracterizar los principales aspectos de meteorología y de la composición química de la atmósfera, como son: MARI (Whiteman et al., 2000) , IMADA/AVER (Doran et al., 1998), MCMA-2003 (Molina et al., 2007), y MILAGRO⁵ en 2006 (Doran et al., 2007).

⁵Véase: <http://www.eol.ucar.edu/projects/milagro/>

A partir de 1986, la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA⁶) ha realizado mediciones en superficie, y como se muestra en Molina and Molina (2002) y en el *Inventario de Emisiones 2006* (SMA, 2006) se ha reducido la emisión de algunos contaminantes, incluyendo el CO. Sin embargo, todavía existen ciertas incertidumbres, por ejemplo, West et al. (2004) modelaron la fotoquímica de la Ciudad de México durante la campaña IMADA usando el *Inventario de Emisiones de 1998*, concluyendo que las emisiones de CO están subestimadas y necesitan ser escaladas por un factor de dos. Otro ejemplo de la inconsistencia de los datos reportados por los inventarios es cuando se analiza un día y se compara con los obtenidos en mediciones en superficie. El *Inventario de Emisiones 2006* reporta el día sábado como el día con la mayor cantidad de CO emitido a la atmósfera, sin embargo, concentraciones de la RAMA muestran que los sábados tienen niveles de concentración más bajos que los días de trabajo entre semana (Stephens et al., 2008b). Complementar la red de monitoreo de la RAMA con técnicas de espectroscopia de manera continua, como se muestra en este trabajo, da mayor información y abre la posibilidad de disminuir los errores en los inventarios de emisiones.

En la Ciudad de México se han llevado a cabo pequeñas campañas de medición con espectroscopía FTIR, por ejemplo en De Foy et al. (2007) se analiza la columna de CO durante abril del 2003 utilizando absorción solar, se muestra que los esquemas de dispersión vertical en modelos de calidad del aire tienen gran impacto y son necesarios para los inventarios de emisiones. Durante el 2006, en la campaña MILAGRO/INTEXB se realizaron mediciones similares con un espectrómetro FTIR de mayor resolución obteniendo un ciclo diurno de CO y se caracterizó la capa de mezcla con otros instrumentos (Shaw et al., 2007).

1.3. Capa de mezcla en la Ciudad de México

Como se vio en la sección 1.1, la troposfera se extiende de la superficie de la tierra a una altura promedio de 10 km. La troposfera puede ser dividida en dos partes: la capa límite cerca de la superficie y la troposfera libre. La capa límite es definida como la parte de la troposfera que es directamente influenciada por la presencia de la superficie terrestre y que responde a esta relación en una escala de tiempo de horas o menos. La troposfera libre es todo lo que existe entre la capa límite y la tropopausa.

⁶Véase: <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnrama2.htm>

Stull (1988) publicó un esquema que muestra la estructura que envuelve el ciclo diurno de la variación convectiva de la capa límite. Los tres mayores componentes de este esquema son la capa de mezcla, la capa residual que permanece durante la noche arriba de la nueva capa límite superficial recién formada y la capa límite estable. El término capa de mezcla es importante para una ciudad, ya que está asociado al intercambio y distribución vertical más o menos homogéneo de los constituyentes atmosféricos, como los gases y aerosoles que tienen su fuente de emisión principal en la superficie. La estructura térmica de la capa límite y la altura de capa de mezcla son cantidades esenciales cuando se toman decisiones en la calidad del aire y en la dispersión de contaminantes atmosféricos debido a que ellas determinan y limitan la velocidad y el rango de la dispersión de los contaminantes. La profundidad de la capa de mezcla es un factor crítico en la determinación de la concentración de gases y material particulado. Cuando la capa de mezcla se encuentra cerca de la superficie, como es el caso de la noche y la mañana, el material emitido de la superficie permanece cerca de la superficie y las concentraciones pueden llegar a grandes valores, particularmente cuando los vientos son ligeros (Shaw et al., 2007). Además, el conocimiento de la altura de capa de mezcla puede ser empleado para saber si las mediciones de satélites dan información de la calidad del aire cerca de la superficie (Emeis and Schafer, 2006).

Determinar la altura de la capa de mezcla es un trabajo difícil ya que en la mayor parte del mundo puede fácilmente alcanzar los 2000 m o más durante primavera y verano (Emeis and Schafer, 2006) por lo que se recurre a métodos de percepción remota para su medición. La capa de mezcla puede ser descrita por el promedio de la abundancia de un constituyente atmosférico, por ejemplo, aerosoles o por la dinámica atmosférica presente (Arya, 1988) y por lo tanto, no existe una única definición para esta cantidad. Las técnicas de percepción remota más comunes para la medición de la altura de estas capas son los LIDARes y SODARes que han sido descritos por Schafer et al. (2008), Emeis and Schafer (2006) y Wiegner et al. (2006). Estos instrumentos miden la dispersión vertical de aerosoles y de manera indirecta puede obtenerse la altura de estas capas. Si se usa el promedio de la distribución de aerosoles como trazador serán incluidas las capas residuales. Si la definición se basa en las propiedades de los aerosoles, como el coeficiente de extinción, ésta será mejor, sin embargo, también puede utilizarse el promedio de la concentración de vapor de agua, la temperatura de inversión o los parámetros de la turbulencia (Wiegner et al., 2006).

Durante la última década, se han realizado programas que incluyen campañas de medición para tratar de comprender la evolución y tendencia de la altura de capa de mezcla en la Ciudad de México. Uno de los primeros programas fue MARI (Whiteman et al., 2000), llevado a cabo durante los años de 1990-1993, en el que uno de los principales resultados fue que los flujos de escala sinóptica y regional tienen un fuerte efecto en la meteorología y en la contaminación del aire en la Ciudad de México. Otro programa fue IMADA-AVER llevado a cabo de febrero 23 al 22 de marzo de 1997, del cual se obtuvieron datos del patrón de aerosoles e información de la evolución vertical de temperatura y vientos en la Ciudad de México (Doran et al., 1998). Durante el programa MILAGRO realizado en el 2006 se realizaron mediciones de la altura de la capa de mezcla, utilizando radiosondeos, LIDARes y SODARes, teniendo días con altura de capa de mezcla arriba de los 3000 m (Shaw et al., 2007).

Como se muestra en Baars et al. (2008) y Emeis and Schafer (2006), actualmente para determinar la altura de capa de mezcla con exactitud generalmente se utilizan técnicas de percepción remota, sin embargo, este tipo de técnicas requiere de equipos costosos y su uso generalmente no se realiza de manera continua. Considerando estas desventajas, la necesidad de contar con métodos no costosos y en particular que puedan ser utilizados de manera continua, es evidente. En este trabajo se propone un novedoso método para determinar la altura de capa de mezcla con las mismas mediciones de columna de CO recuperadas en el CCA-UNAM haciendo algunos supuestos.

Capítulo 2

Bases teóricas de espectroscopia FTIR

Cualquier técnica de percepción remota aplicada a la atmósfera requiere del estudio y comprensión de la interacción entre la radiación electromagnética de algún tipo y las moléculas, los aerosoles o las nubes. En este capítulo se presenta cómo, a partir de la radiación en el infrarrojo proveniente del sol y la luna pueden obtenerse absorciones características de gases en la atmósfera, en particular del CO. A través de la ecuación de transferencia de radiación se explica la física que hay detrás de las mediciones y con la descripción interna del equipo de medición (espectrómetro) y del producto (interferograma) se llega a determinar el espectro de absorción que es analizado mediante el método de inversión que se discutirá en el capítulo 3 para conocer la columna total o perfil vertical del gas atmosférico por analizar.

2.1. Radiación solar y lunar

La radiación solar y lunar es la energía emitida por el sol y la luna, respectivamente, que se propaga en forma de ondas electromagnéticas. La temperatura de la parte más externa de la esfera solar, llamada fotosfera, es de aproximadamente 5800 K y su emisión se considera aproximadamente como un cuerpo negro. Por ello, la densidad de flujo de radiación solar puede ser calculada de acuerdo a la ley de Stefan-Boltzmann, que establece que esta densidad es proporcional a la temperatura de la fotosfera elevada a la cuarta potencia (Liou, 2002):

$$F_{sol} = \epsilon\sigma T^4 \quad (2.1)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) y ϵ es la emisividad (para un cuerpo negro, $\epsilon = 1$, pero en general $\epsilon < 1$). Dada la temperatura de la fotosfera ($\approx 5800 \text{ K}$), entonces la F_{sol} será de $64.16 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}$. De esta manera, multiplicando F_{sol} por el área total del sol, con radio $R=6.96 \times 10^8 \text{ m}$, se obtiene la potencia total radiada:

$$P_{sol} = (64.16 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2})4\pi(6.96 \times 10^8 \text{ m})^2 = 3.91 \times 10^{26} \text{ W} \quad (2.2)$$

Si se considera este último valor de P_{sol} , como la energía por segundo que emite el sol al espacio isotrópicamente a través de su superficie, entonces la densidad de flujo a través de otra superficie esférica, como la tierra, F_{ts} , considerando una distancia media de la tierra al sol de r , definida como una unidad astronómica, la resultante es un flujo de energía electromagnética de irradiancia, a la distancia media Tierra-Sol, conocido como la constante solar, cuyo valor será de:

$$F_{ts} = \frac{P_{sol}}{4\pi r^2} = \frac{3.91 \times 10^{26} \text{ W}}{4\pi(1.497 \times 10^{11} \text{ m})^2} = 1388 \text{ W/m}^2 \quad (2.3)$$

Por otra parte, la radiación total recibida en la tierra por parte de la luna depende de la suma de la radiación solar reflejada por la superficie lunar y la emisión térmica emitida por la misma luna (Shaw, 1999). El promedio de temperatura de la luna es también resultado del balance de energía que recibe del sol y la emisión térmica de la propia luna. La energía recibida en tierra depende de la distancia entre el sol y la luna y del albedo¹. Según Notholt and Lehmann (2003), el albedo de la luna es de 0.12 y la radiación solar reflejada por la superficie de la luna es aproximadamente 400 000 veces menor que la radiación directa del sol. Por lo tanto, la mayoría de la radiación solar que llega a la luna es absorbida. La luna por si misma es un emisor de radiación con una temperatura máxima de 380 K en su centro durante la luna llena y de 120 K durante la nueva luna (Notholt, 1994).

Para comparar el flujo de radiación de la luna con el sol, se calcula la densidad de flujo a través de la tierra por parte de la luna, F_{tl} , a una temperatura de 380 K, asumiendo que se comporta como cuerpo negro y con una emisividad igual a uno:

¹El término albedo se refiere a la fracción de energía que es reflejada. El albedo es 0 si toda la energía es absorbida y 1 si toda es reflejada.

$$F_{luna} = \epsilon\sigma T^4 = 1182.27Wm^{-2} \quad (2.4)$$

y la potencia total irradiada considerando que el radio promedio reportado de la luna es de 1.737×10^7 m:

$$P_{luna} = (1182.27Wm^{-2})4\pi(1.737 \times 10^7m)^2 = 4.483 \times 10^{18}W \quad (2.5)$$

El flujo que recibe la tierra en el tope de la atmósfera será de:

$$F_{tl} = \frac{P}{4\pi r^2} = \frac{4.483 \times 10^{18}W}{4\pi(3.84 \times 10^8m)^2} = 2.4193W/m^2 \quad (2.6)$$

Calculando la relación del flujo de radiación F_{ts} y F_{tl} :

$$F_{ts}/F_{tl} = \frac{1388W/m^2}{2.4193W/m^2} = 573.7 \quad (2.7)$$

Por lo tanto, el flujo de radiación total que recibe la tierra en el tope de la atmósfera debido al sol es aproximadamente 573 veces mayor que el de la luna. El valor de la relación 2.7 es importante debido a que es necesario conocer si se requiere algún tipo de modificación en el instrumento de medición para aumentar la señal de la luna o disminuir la del sol. Para el calculo de la ecuación 2.7 se hicieron algunas hipótesis, por ejemplo, que la luna se comporta como un cuerpo negro y que la distancia de la tierra-luna es un promedio debido a que la rotación de la luna es elíptica.

Aunque el valor de F_{st} y F_{lt} dan el valor total de energía emitida por el sol y la luna, respectivamente, es necesario conocer la distribución espectral de esta radiación, que puede ser clasificada en términos de la longitud de onda λ o de la frecuencia $\tilde{\nu}$. La conexión entre λ y $\tilde{\nu}$ está dada por:

$$\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}} \quad (2.8)$$

donde c es la velocidad de propagación de la radiación electromagnética ($c=2.998 \times 10^8$ ms^{-1} , en el vacío). Es común utilizar el número de onda para la radiación infrarroja, definida como:

$$\nu = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.9)$$

Para conocer teóricamente la distribución en el espectro electromagnético se puede utilizar la ley de Planck, que establece que el poder emisor espectral $B(\lambda)$ de un cuerpo negro a cualquier longitud de onda y temperatura está dado por:

$$B(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5(\exp^{hc/k_B\lambda T} - 1)} \quad (2.10)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, c es la velocidad de la luz, T es la temperatura absoluta del cuerpo emisor y h es la constante de Planck. En la figura 2.1 se muestra el espectro electromagnético de la energía radiada por un cuerpo negro a la temperatura de 5800 K, derivada de la ecuación 2.10 y se compara con el valor promedio de la radiación solar medida en el tope de la atmósfera según la Organización Meteorológica Mundial (OMM).

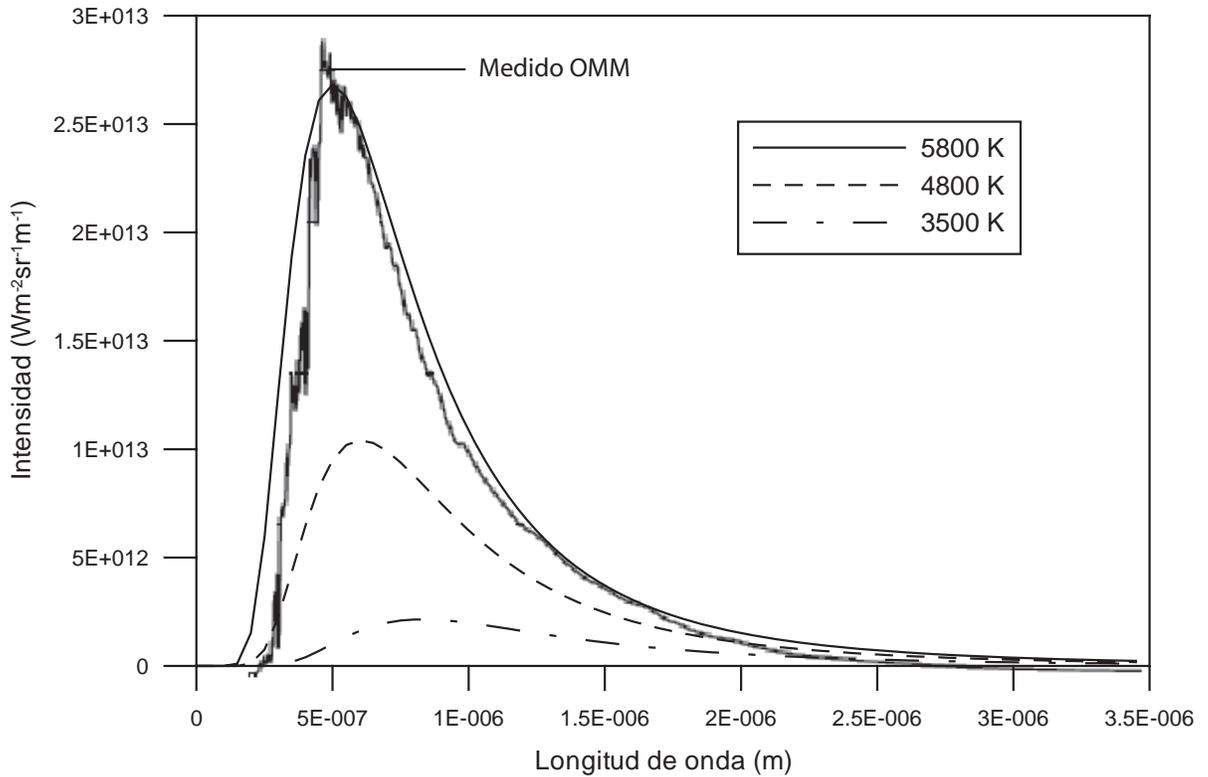


Figura 2.1: Intensidad de un cuerpo negro para varias temperaturas como función de la longitud de onda. Se muestra la radiación medida en el tope de la atmósfera según la OMM.

Existen factores geométricos que afectan los flujos de radiación solar, dentro de los cuales se encuentran:

- Movimiento de traslación de la Tierra alrededor del sol en una órbita elíptica.
- Inclinación del eje de rotación de la tierra respecto del plano de la eclíptica que contiene su órbita.
- Movimiento de rotación de la tierra sobre su eje.
- Posición geográfica del punto de observación sobre la tierra.
- Altitud del punto de observación respecto al nivel medio del mar.

La comparación entre la intensidad de radiación que llega a la tierra debido a la emisión térmica de la luna con 300 K y la reflexión de radiación solar por parte de la superficie lunar ha sido estimada por Notholt (1994) como se muestra en la figura 2.2. En la figura 2.3, Notholt and Lehmann (2003) comparan la intensidad de radiación del sol (5800 K), de la luna llena (380 K) y de la reflexión de radiación solar por la luna. La figura muestra que la emisión térmica de la luna hasta 3500 cm^{-1} predomina sobre la radiación del sol reflejada.

2.2. Principios básicos de absorción de radiación en el infrarrojo

Los métodos de percepción remota en el infrarrojo, visible o ultravioleta se basan en la obtención de espectros característicos en cada región, ya sea por emisión térmica de las moléculas o por absorción de radiación de las mismas. La espectroscopia de absorción en la atmósfera se basa en la interacción que existe entre la radiación electromagnética proveniente de una fuente sintética, como una lámpara, o de una fuente natural, como el sol o la luna con los gases atmosféricos (Grutter et al., 2007; Reyes et al., 2006; Grutter, 2003; Grutter et al., 2008a; Notholt, 1994).

La determinación de gases por espectroscopia infrarroja (IR) aprovecha el hecho de que las energías de transición de vibración y rotación de moléculas poliatómicas y moléculas diatómicas heteronucleares pertenecen a la región del IR y son activas en

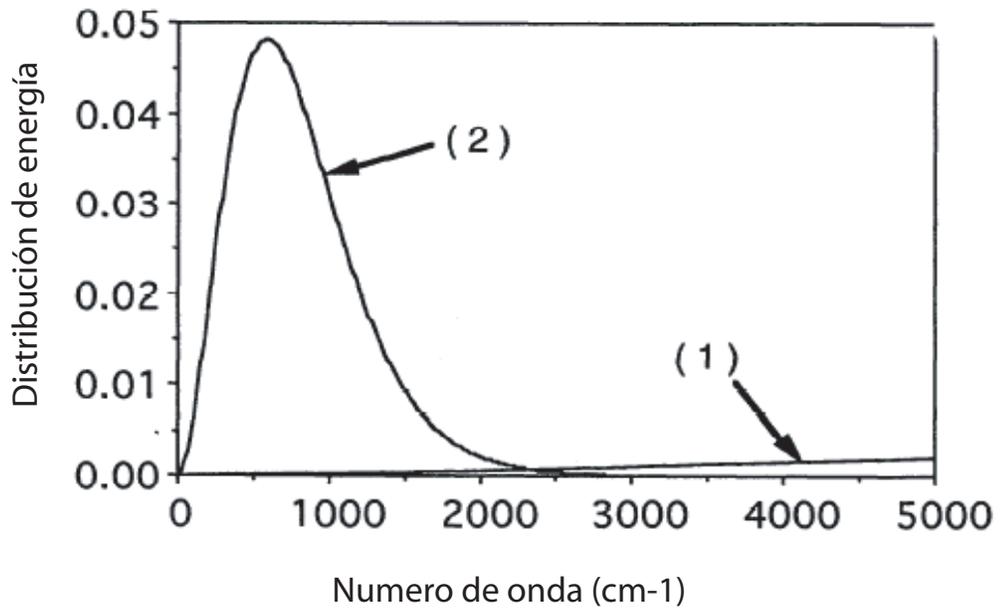


Figura 2.2: Distribución de energía llegando a la tierra calculado por reflexión de la radiación solar (curva 1) y emisión de la luna a 300 K (curva 2). Modificado de Notholt (1994).

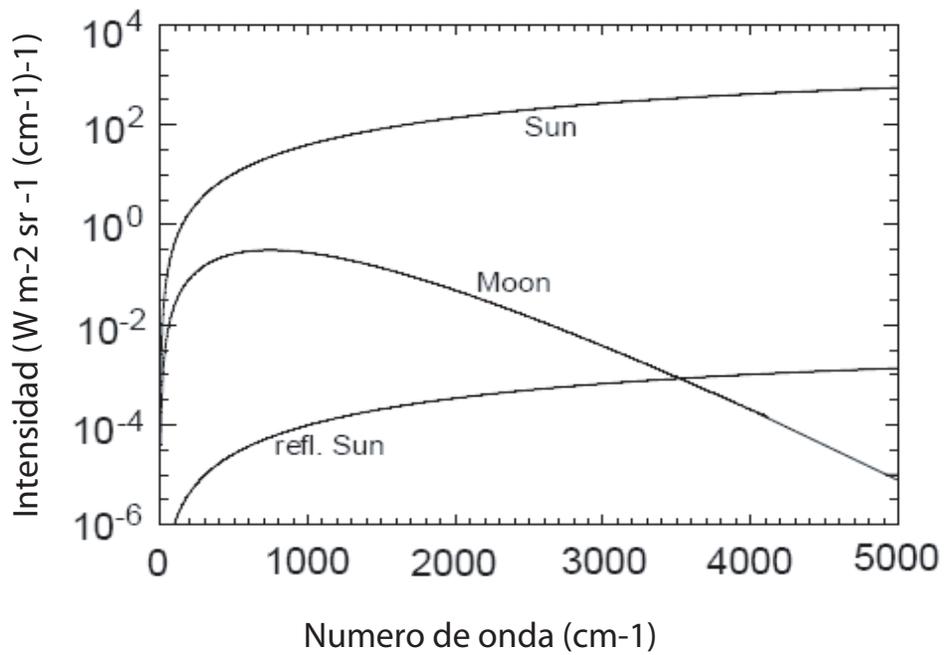


Figura 2.3: Intensidades de radiación calculadas a partir del cuerpo negro para el sol (5800 K) y luna llena (380 K) y la comparación con la reflexión de radiación solar por la luna. Modificado de Notholt and Lehmann (2003).

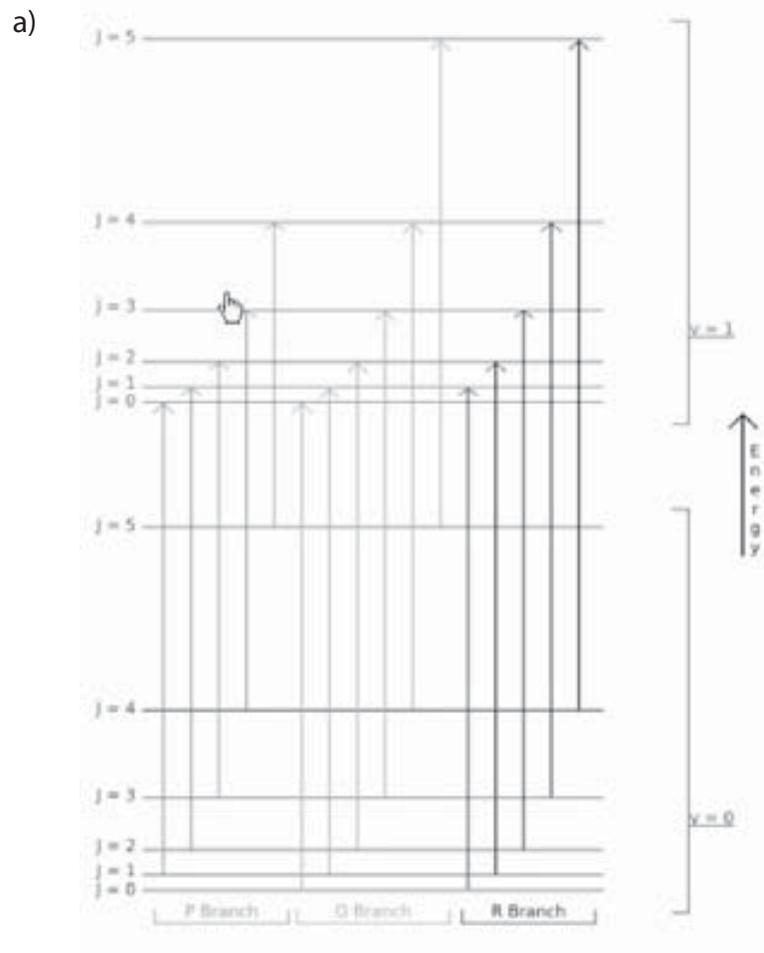
esta región, produciendo un espectro característico (Flores, 2003). En la región del IR medio que abarca de 700 a 3500 cm^{-1} , las moléculas como el H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , NO , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , $HCHO$, C_2H_6 , los compuestos orgánicos volátiles, entre otros, pueden ser medidas. Un gas es activo en el infrarrojo debido a que las moléculas tienen un momento dipolar permanente, por lo que, especies diatómicas heteronucleares (Cl_2 , N_2 , H_2 , O_2 , etc) y moléculas poliatómicas lineales simétricas ($S=C=S$, $H-C\equiv C-H$) no deberían en teoría ser detectables en el IR, sin embargo, esas moléculas pueden ser detectables si las concentraciones son altas debido a su muy débil dipolo magnético.

Una representación simple del diagrama energético de las transiciones vibracionales y rotacionales para moléculas lineales se muestran en la figura 2.4. Los niveles $v=0$, $v=1$, etc, son los niveles de energía vibracionales y los niveles $j=1$, $j=2$, etc, son los niveles de energía rotacional dentro de cada nivel de energía vibracional. El eje y representa la energía requerida para excitar estados vibracionales e incrementar el nivel de abajo hacia arriba en una absorción. La absorbancia típica de la molécula de CO se muestra en la parte de abajo de la figura 2.4, mostrando las absorciones tipo R y P (Herzberg, 1950).

La densidad de columna de un gas traza de la atmósfera puede ser conocido mediante el análisis del espectro característico de absorción en la región de las líneas de vibración-rotación. Además, con una resolución alta, la forma de línea de absorción de los gases traza en la atmósfera contiene información sobre el perfil vertical de concentración (por ejemplo, la razón de mezcla en función de la altitud). La razón de esto es que las formas de línea de absorción se modifican de acuerdo a la presión y temperatura como se muestra en la siguiente sección.

2.3. Transferencia de radiación en la atmósfera

La ecuación de transferencia de radiación (ETR) describe la conexión entre el estado de la atmósfera y el espectro obtenido en tierra mediante técnicas de espectroscopia como FTIR, DOAS, o desde el espacio mediante el uso de estas mismas técnicas a bordo de satélites. El cambio en la intensidad I , dependiente de la altura z y del número de onda ν , se describe con la forma diferencial de la ecuación de transferencia:



b) Monóxido de Carbono

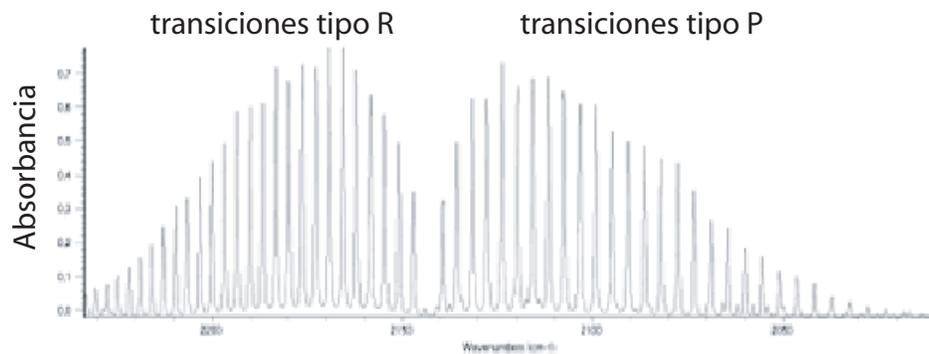


Figura 2.4: a) Diagrama de nivel energético para absorciones en una molécula lineal. b) Espectro de absorción característico de CO en el IR. transición P, cuando $\Delta j = -1$ y R cuando $\Delta j = +1$.

$$\frac{\partial I(v, z)}{\partial z} = E(v, z) - I(v, z)\alpha(v, z) \quad (2.11)$$

donde E es la emisión térmica y α es el coeficiente de absorción. Ambos términos (E y α) son proporcionales a la densidad del material que absorbe en el medio de propagación. La ETR 2.11 se aplica cuando existe emisión y absorción al mismo tiempo, como se presentan en emisión de turbinas de aviones usando espectroscopia FTIR (Flores, 2003) y en espectroscopia de microondas (Palm, 2006). Los términos de emisión y de absorción de la ecuación 2.11 deben incluir la dispersión, a menos que como en algunos casos se pueda considerar como inapreciable. Por ejemplo, si la región de interés es la de microondas y no hay lluvia o nieve, o si en la región del IR no existen nubes en el paso de observación. En la espectroscopia FTIR de absorción solar, la contribución de emisión térmica del sistema atmósfera-tierra es generalmente despreciable y la ecuación de transferencia de radiación se simplifica a:

$$\frac{\partial I(v, z)}{\partial z} = -I(v, z)\alpha(v, z) \quad (2.12)$$

En espectroscopia FTIR de trayectoria abierta (Grutter, 2003; Grutter and Flores-Jardines, 2004), la intensidad inicial y el coeficiente de absorción no son dependientes de la altura y la intensidad resultante puede ser obtenida integrando de ambos lados de la ecuación 2.12, obteniendo la ley de Beer-Lambert Bouguer (figura 2.5), donde la atenuación de la radiación monocromática disminuye de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{I}{I_0} = \exp^{-\alpha \Delta z} \quad (2.13)$$

Sin embargo, la geometría utilizada en este trabajo es más complicada, como se muestra en la figura 2.6. Esta geometría es afectada por varios factores como el ángulo cenital (factor geométrico que relaciona la longitud de paso inclinado por la que atraviesa la radiación y el ancho vertical que se tendría), el factor de masa de aire, los aerosoles y las nubes. Siguiendo la ecuación de transferencia 2.12, la intensidad solar en el infrarrojo medido en tierra puede escribirse como:

$$I(v, z, \theta) = I_{sol}(v) \exp \left(- \int_0^\infty \alpha(v, z) \frac{1}{\cos(\theta)} dz \right) \quad (2.14)$$

donde $\frac{1}{\cos(\theta)}$ es el factor geométrico dependiente del ángulo de cenit (θ) e $I_{sol}(v)$ es la intensidad de la radiación solar al tope de la atmósfera. El coeficiente de absorción es

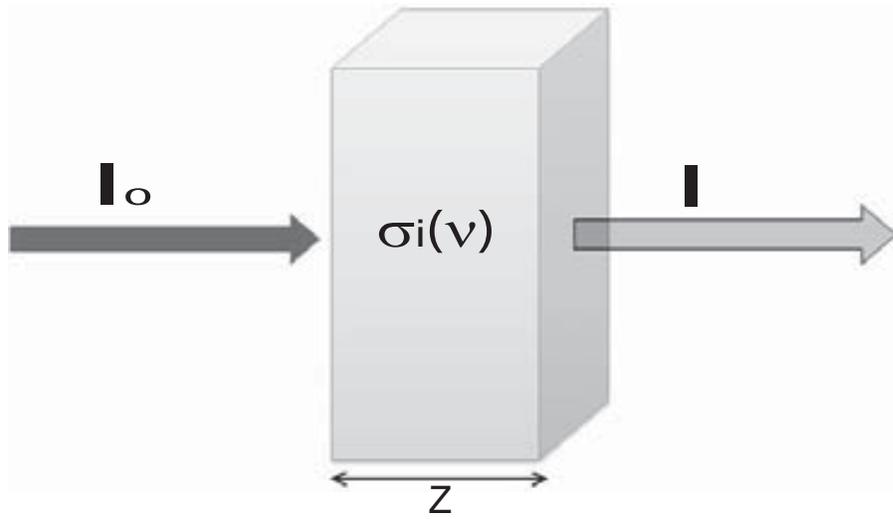


Figura 2.5: Principio fundamental de la ley de Beert-Lambert. Atenuación de la radiación inicial I_0 debido a la absorción de la especie i en el paso óptico z .

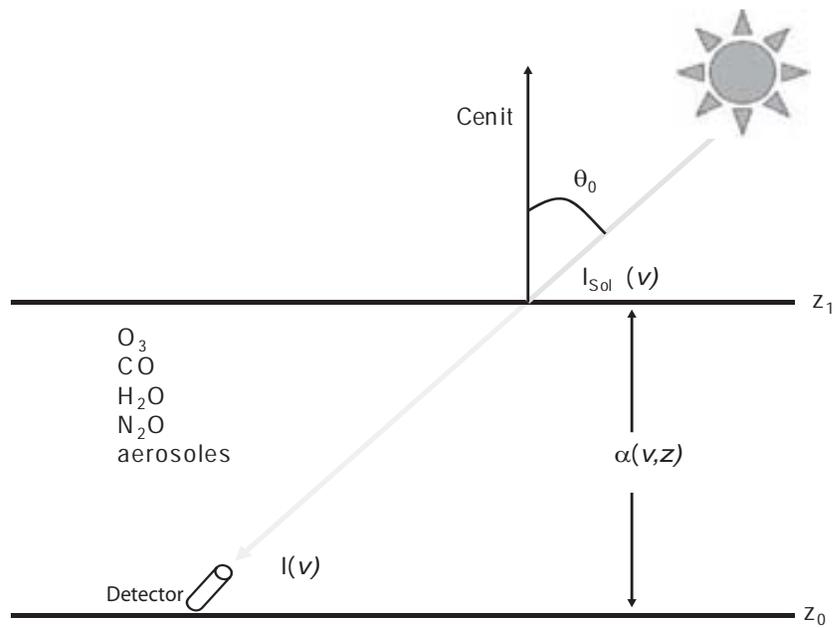


Figura 2.6: Geometría utilizada en espectroscopía de absorción solar.

la suma de las especies individuales que absorben en la región de interés, por ejemplo, CO, O₃, N₂O y H₂O.

$$\alpha(v) = \alpha_{CO}(v) + \alpha_{O_3}(v) + \alpha_{N_2O}(v) + \alpha_{H_2O}(v) \quad (2.15)$$

La ecuación de transferencia 2.14 es el modelo a seguir para describir la física de la medición y el mismo que utiliza el código de recuperación SFIT2 descrito más adelante en los capítulos 3 y 4.

Coeficiente de Absorción

En transferencia de radiación se utiliza el término de sección transversal para denotar la cantidad de energía removida por absorción y dispersión de la original y las unidades son análogas al área geométrica de la partícula (cm²), sin embargo, la sección transversal puede ser expresada en unidades de masa (cm²g⁻¹) y representa la suma de las secciones transversales de dispersión y absorción en unidad de masa, a lo que se le llama sección transversal de extinción. Además, cuando la extinción de sección transversal es multiplicada por la densidad (g cm⁻³), la cantidad es referida como el coeficiente de extinción y las unidades están dadas en (cm⁻¹). En el campo de transferencia de radiación en el infrarrojo la sección transversal por absorción en masa es simplemente referido como coeficiente de absorción.

Si la longitud de onda es grande comparada con las dimensiones moleculares, el coeficiente de absorción puede calcularse de acuerdo con Palm (2006) como:

$$\alpha(v) = n \sum_{ij} S_{ij}(T) F(v, v_{ij}) \quad (2.16)$$

donde n , es el número de moléculas en la unidad de volumen, $S_{ij}(T)$ es la fuerza o intensidad de la transición roto-vibracional del nivel i al j y F es el factor de forma que describe el mecanismo físico del ensanchamiento de las líneas. Según Janssen and Wilheit (1993) la intensidad de línea debido a la transición del estado molecular i con energía E_i , al estado j con energía E_j , se calcula a partir de:

$$S_{i,j} = \frac{8\pi^3 v_{ij} \mu_{i,j}^2 g_i}{3hcQ(T)} \left[\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) \right] \quad (2.17)$$

donde v_{ij} es la frecuencia de esta transición,

$$v_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (2.18)$$

aquí, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, $\mu_{i,j}$ es el elemento de la matriz para la transición electrónica de i a j , g_i es el peso estadístico para el nivel i y $Q(T)$ la función de partición interna, dependiente de la temperatura. La función de partición puede ser separada así:

$$Q(T) = Q_{rot}(T)Q_{vib}(T)Q_{elec}(T) \quad (2.19)$$

donde $Q_{rot}(T)$, $Q_{vib}(T)$ y $Q_{elec}(T)$ son las funciones de partición rotacional, vibracional y electrónica respectivamente. Para transiciones rotacionales la función de partición puede ser aproximada como:

$$\frac{Q_{rot}(T)}{Q_{rot}(T_0)} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^P \quad (2.20)$$

donde $P = 3/2$ para moléculas no lineales (O_3 , H_2O , NH_3) y $P = 1$ para lineales (O_2 , N_2O , CO). La transición vibracional con frecuencia fundamental w_v y modo vibracional v puede calcularse como:

$$Q_{vib}(T) = \left[1 - \exp\left(\frac{hw_v}{k_B T}\right)\right]^{d_v} \quad (2.21)$$

El término d_v es usualmente 1 al igual que la transición electrónica.

En la región del IR el factor de forma es determinado por dos factores principalmente: (1) ensanchamiento por efecto Doppler que resulta de la diferencia en velocidades por temperatura de átomos y moléculas, y (2) ensanchamiento por colisiones entre moléculas que absorben y las que no absorben. En la atmósfera alta se encuentra una combinación de colisiones y de efecto Doppler, mientras que en la baja atmósfera, por abajo de 20 km, las colisiones tienen mayor efecto debido al efecto de la presión.

La forma de línea debido a efecto Doppler, con una frecuencia de transición ν_0 y masa molecular m , se describe por medio de una distribución Gaussiana:

$$F_D(\nu, T) = \frac{1}{\pi^{1/2}\gamma_D(T)} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2\right] \quad (2.22)$$

donde ν_0 es el centro de la línea y el factor de ensanchamiento γ_D está definido como:

$$\gamma_D(T) = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2\pi RT}{m}} \quad (2.23)$$

aquí, R es la constante universal de los gases y m es la masa molecular por mol. El valor del factor de ensanchamiento de la ecuación 2.23 es esencialmente la velocidad térmica de la molécula de interés.

El ensanchamiento debido a la presión es causado por un decremento en el tiempo de vida del estado excitado de una molécula por colisiones. La forma de línea debida a colisiones por efecto de presión, puede ser descrita por medio de la siguiente ecuación:

$$F_P(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_P}{(v - v_0)^2 + \gamma_P^2} \quad (2.24)$$

donde γ_P es el parámetro de presión que describe el ancho de línea relacionado con el inverso de el tiempo promedio entre colisiones, t_c , como:

$$\gamma_P = \frac{1}{2\pi t_c} = \frac{PA_c}{\sqrt{mk_B T}} \quad (2.25)$$

donde A_c es el área de una molécula que está sujeta a colisiones y P es la presión del gas. El ancho debido al efecto de colisiones crece linealmente por la presión e inversamente por la raíz cuadrada de la temperatura. Por lo tanto, los cambios en presión en la atmósfera baja dominan el ancho en la forma de línea de absorción.

En la región por arriba de los 20 km, la forma de la línea es determinada por ambos procesos y es obtenida por la combinación del efecto Doppler y el efecto de presión. La convolución de $F_D \times F_P$ da como resultado la función de Voigt F_V :

$$F_V(v_0) = \int_{-\infty}^{\infty} F_P(v' - v_0) F_D(v') dv' \quad (2.26)$$

La representación gráfica de la forma de línea por efecto Doppler y por efecto de colisiones se muestra en la figura 2.7. Un ejemplo de perfil vertical del efecto Doppler y del efecto de presión, y el resultado de su combinación se muestra en la figura 2.8.

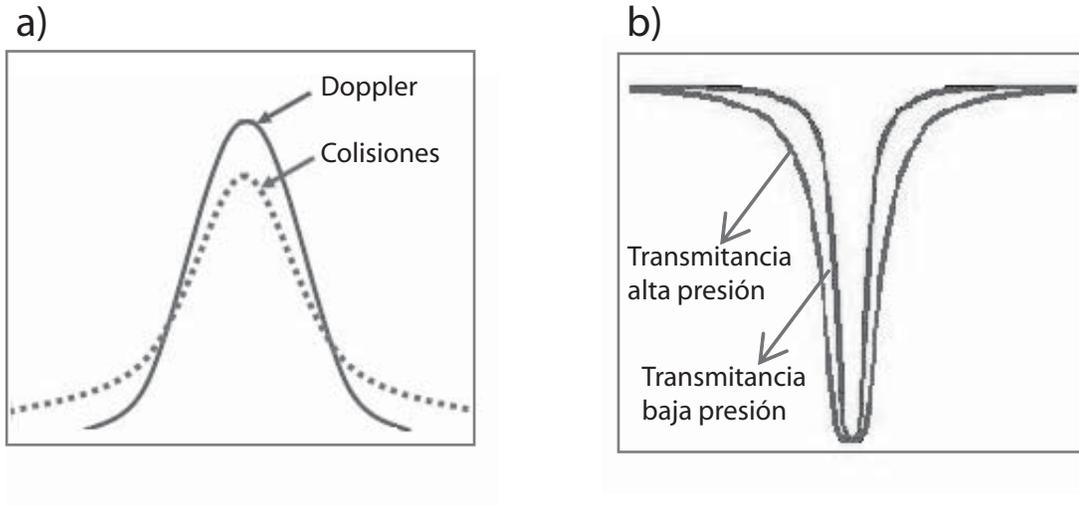


Figura 2.7: a) Perfil de línea por efecto de temperatura (efecto Doppler) y por efecto de presión (colisiones). b) Ancho de línea debido a presión .

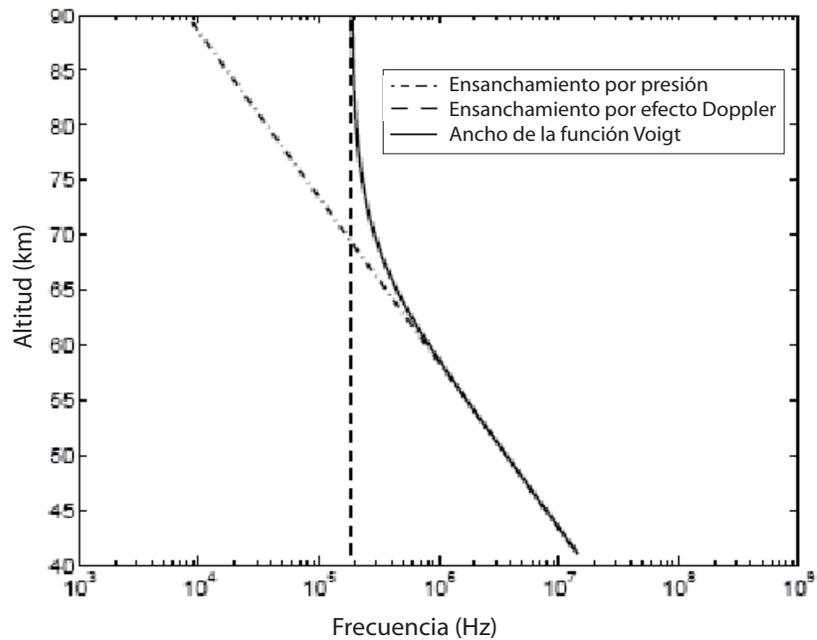


Figura 2.8: Un ejemplo de ensanchamiento por presión, por efecto Doppler y la representación de la función de Voigt para la emisión de O_3 . Modificado de Palm (2006)

Base de datos: HITRAN

Como se vio en la sección anterior, el cálculo del coeficiente de absorción es complicado y por lo general, para la cuantificación de gases en estaciones de monitoreo con espectroscopia FTIR se utiliza la base de datos de parámetros espectrales HITRAN² (*High Resolution Transmission*, por sus siglas en inglés) para conocer los coeficientes de absorción mencionados anteriormente. La compilación de datos en HITRAN se ha realizado desde 1986 (Rothman et al., 1998) y se sigue actualizando año con año (Rothman et al., 2003). La base de datos consiste de varios parámetros utilizados en la ecuación de transferencia radiativa, por ejemplo, parámetros espectrales en alta resolución de moléculas en el IR y UV en fase gas, coeficientes de absorción de 38 moléculas incluyendo isótopos e índices de refracción de aerosoles. Los parámetros para calcular la intensidad de la línea de la ecuación 2.17 en este trabajo han sido utilizando los tabulados en HITRAN2000 (Rothman et al., 2003) y (Massie and Goldman, 2003).

2.4. Espectrómetro FTIR

Un espectrómetro FTIR consta de dos elementos básicos: un interferómetro de Michelson y un detector (figura 2.9). El funcionamiento del interferómetro es el siguiente: un haz de radiación IR incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares entre sí de igual energía, uno de los cuales llega sobre un espejo móvil a una distancia OM y el otro sobre el espejo fijo a una distancia OS. Los haces son reflejados por ambos espejos de regreso hacia el divisor de haz donde se lleva a cabo interferencias después de haber recorrido caminos ópticos de diferentes longitudes. Después de la interferencia, el haz modulado con ayuda del espejo móvil llega al detector, el cual registra el patrón de interferencia en cada barrido del mismo.

Inicialmente el espejo móvil se encuentra a la misma distancia del divisor de haz que el espejo fijo y la interferencia de los haces es constructiva para todas las longitudes de onda. En esa posición, la diferencia en el paso óptico de los dos haces es cero, manifestándose como un máximo en la señal. La diferencia de los recorridos por las dos ondas en el interferómetro de la figura 2.9 es igual a $2(OM - OS)$. Esta diferencia δ se llama retardo o desfase. Se da una interferencia constructiva cuando δ es igual a

²Véase: <http://www.hitran.com/>

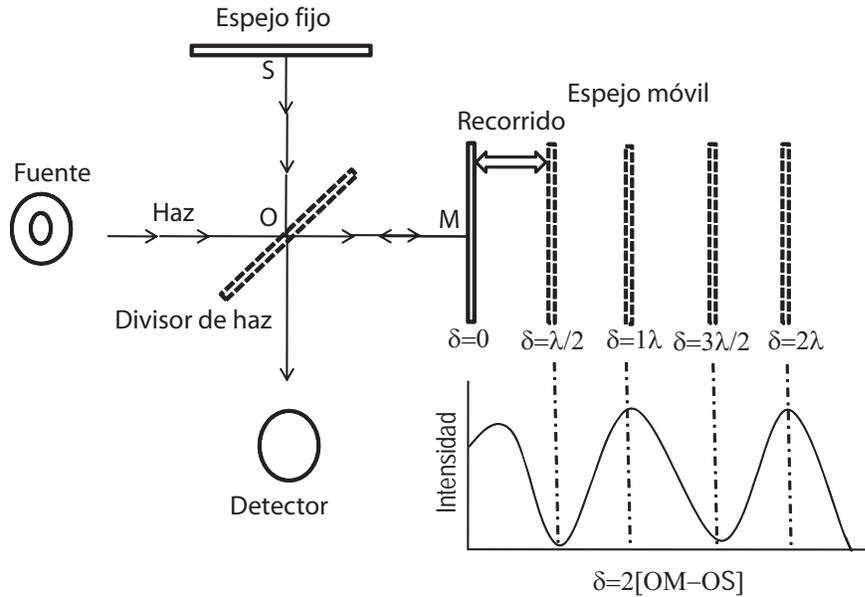


Figura 2.9: Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo para una radiación monocromática de longitud de onda λ .

un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de la luz. Se da un mínimo cuando δ es igual a un múltiplo impar de la semilongitud de onda ($\lambda/2$) de la luz. Si el espejo M se aleja del divisor de haz a una velocidad constante y el haz es monocromático, la luz que llega al detector pasa por una serie de máximos y mínimos, a medida que se alternan las interferencias constructivas y destructivas, obteniéndose una señal armónica, como la de la figura 2.9.

2.5. El interferograma

La representación de la intensidad de radiación que se obtiene en el detector en función del retardo, δ , se llama interferograma. Si la luz que procede de la fuente es monocromática, el interferograma es simplemente una onda coseno ideal:

$$I(\delta) = B(v)\cos(2\pi v\delta) \quad (2.27)$$

donde $I(\delta)$ es la intensidad de radiación que llega al detector y $B(v)$ es la misma intensidad pero en función del número de onda v . El interferograma de una fuente policromática puede ser considerado como la suma de todas las ondas coseno ideales

que son producidas por esta fuente. La expresión de intensidad de un interferograma de una fuente policromática como función del recorrido del espejo móvil δ es la integral de la ecuación 2.27 sobre toda las frecuencias ν y se describe como:

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^\infty B(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu\delta)]d\nu \quad (2.28)$$

La parte de la ecuación 2.28 que depende de δ es lo que se conoce como interferograma de una fuente policromática. En espectroscopia es común encontrar el interferograma como en la figura 2.10, donde se va colectando una señal en el detector en función de los puntos de datos.

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^\infty B(\nu)\cos(2\pi\nu\delta)d\nu \quad (2.29)$$

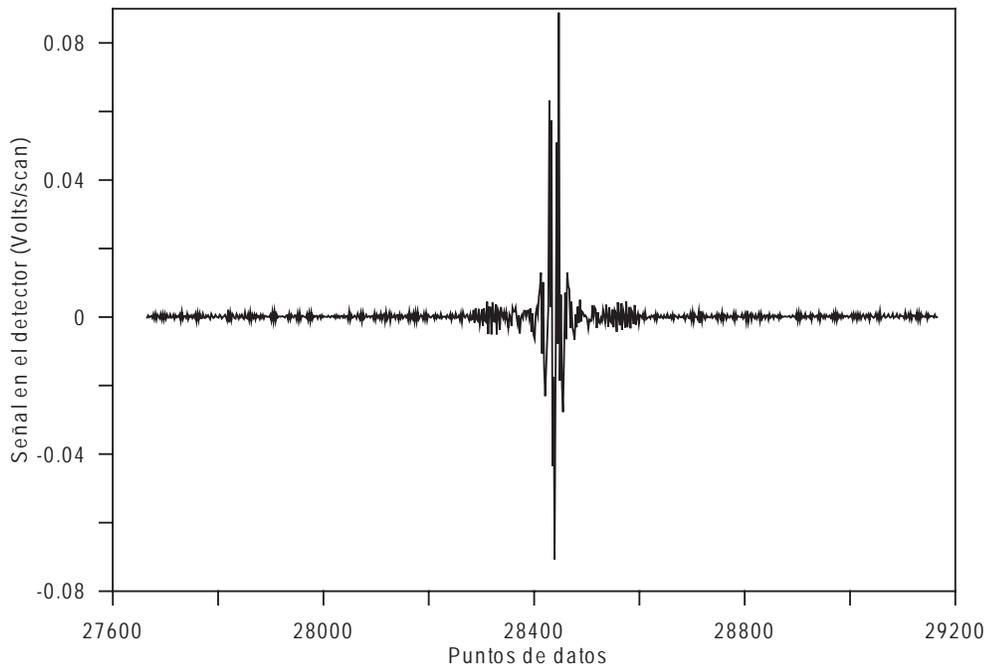


Figura 2.10: Interferograma típico obtenido en espectroscopia de absorción solar.

2.6. Análisis y Transformada de Fourier

El análisis de Fourier es una forma de descomponer una señal policromática en sus componentes de longitudes de onda. Ejemplos gráficos de la descomposición en

longitudes de onda se muestran en la figura 2.11. En el primer caso, 2.11a, se aprecia que un espectro con una longitud de onda monocromática de $v = 2 \text{ cm}^{-1}$ produce un interferograma (lado derecho) con una longitud de onda de $\lambda = 0.5 \text{ cm}$. La figura 2.11b muestra el interferograma que resulta de una fuente con dos ondas monocromáticas ($v_1 = 2 \text{ cm}^{-1}$ y $v_2 = 8 \text{ cm}^{-1}$). El interferograma en este caso es la suma de dos términos.

$$I(\delta) = B_1 \cos(2\pi v_1 \delta) + B_2 \cos(2\pi v_2 \delta) \quad (2.30)$$

El interferograma de la figura 2.11c es un caso menos trivial, en el que el espectro consta de un paquete de longitudes de onda centradas alrededor de $v = 4 \text{ cm}^{-1}$. El interferograma es la suma de las contribuciones de todas las longitudes de onda de la fuente. La serie de Fourier de la ecuación 2.29 puede expresarse en términos de exponencial compleja como:

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} B(v) \exp(i2\pi v \delta) dv \quad (2.31)$$

El objetivo de la transformada de Fourier es reconocer que un espectro policromático, $B(v)$, puede ser determinado a partir de una medición de $I(\lambda)$ mediante la transformada de Fourier de $I(\delta)$:

$$B(v) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \exp(i2\pi v \delta) d\delta \quad (2.32)$$

Análogamente $I(\delta)$ puede obtenerse cuando $B(v)$ está dado mediante la ecuación 2.29. La transformada de Fourier de los interferogramas de la figura 2.11 son los espectros a su lado izquierdo de cada interferograma. El interferograma de la figura 2.11d se obtiene a partir de dos paquetes de longitudes de onda del espectro de la izquierda y la transformada de Fourier de este interferograma, origina de nuevo el espectro de la izquierda.

La resolución del espectro (capacidad para distinguir picos próximos entre sí), es aproximadamente igual a $(1/\Delta_{max}) \text{ cm}^{-1}$, en donde Δ_{max} es el máximo posible en el retardo.

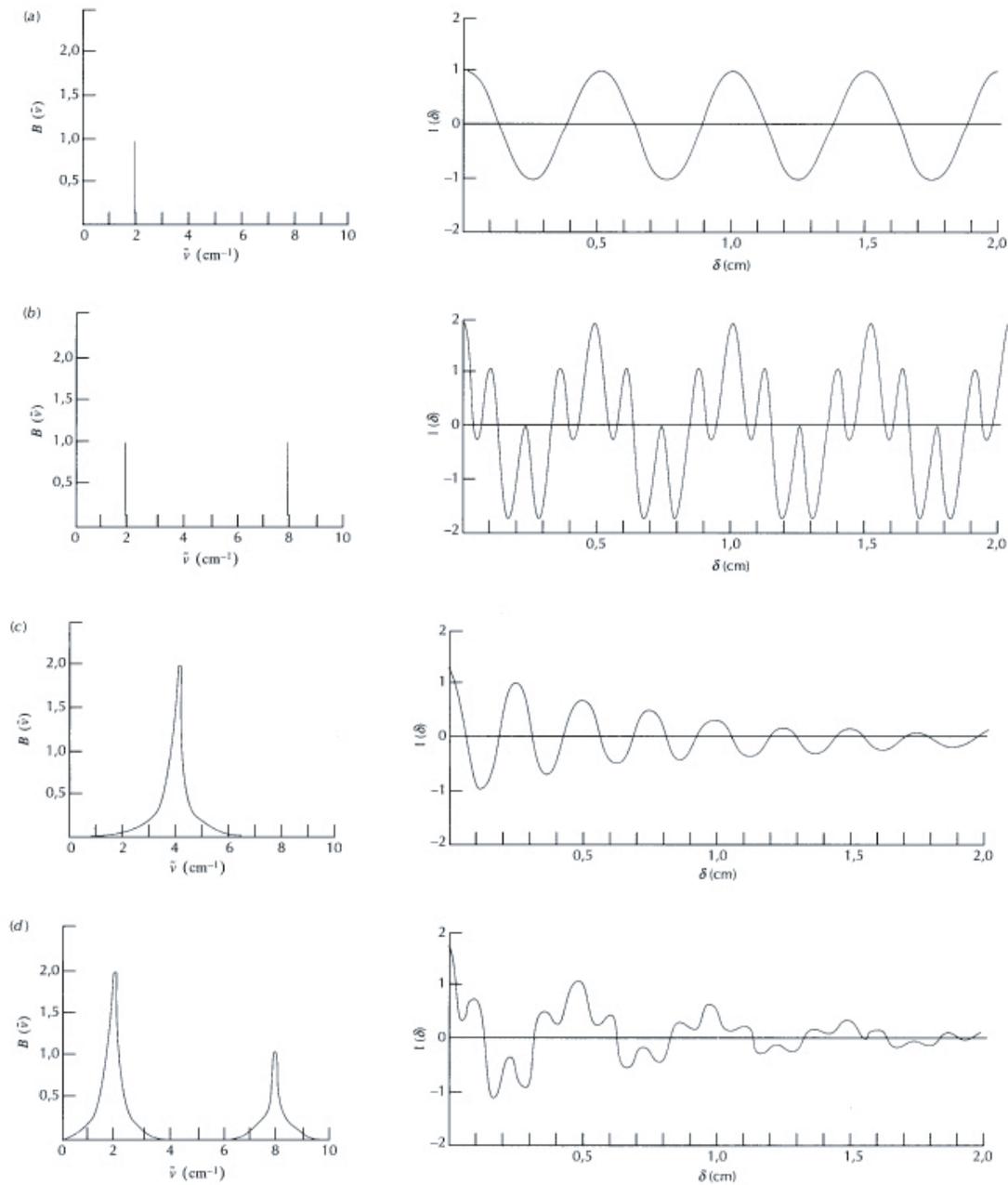


Figura 2.11: Interferogramas producidos por diferentes espectros, a) cuando existe una radiación monocromática, b) suma de dos fuentes monocromáticas, c) paquete de longitudes de onda centradas en 4 cm^{-1} y d) dos paquetes de longitudes de onda.

Capítulo 3

Método de inversión

Como se mencionó anteriormente, una gran variedad de instrumentos de percepción remota (LIDAR, DOAS, FTIR, satélites, etc.) se utilizan para determinar la composición química de la atmósfera usando diferentes principios de medición, como refracción, dispersión, emisión térmica y transmitancia, entre otros principios. En general, todas las técnicas miden radiación electromagnética de algún tipo y las señales medidas directamente son funciones complicadas en comparación con el parámetro que es requerido. Estos problemas de interpretación son conocidos como problemas de inversión.

Los problemas de inversión comenzaron al inicio de 1920, cuando se realizaron por primera vez mediciones de ozono estratosférico usando un espectrómetro UV¹. Con el avance de satélites y mediciones de percepción remota en tierra se fueron desarrollando rápidamente los métodos de inversión, como se muestra en Kaplan (1959) quien determinó la distribución vertical de la temperatura en la atmósfera mediante la emisión térmica que se obtenía con satélites. Posteriormente se fueron desarrollando métodos más sofisticados, como por ejemplo, Wark (1961) y Yamamoto (1961) que desarrollaron un método de inversión más desarrollado para la recuperación del perfil vertical de la temperatura a partir de observaciones satelitales.

Al resolver el problema de inversión se resuelve la pregunta de cómo encontrar la mejor representación del parámetro requerido a través de la medición. Asociados con el problema de inversión es importante describir y comprender la información medida

¹Véase: <http://ozone.gi.alaska.edu/index.html>

a través de un modelo a seguir, la relación entre la cantidad recuperada mediante el método de inversión y el verdadero estado de la atmósfera, el análisis de error asociado al método y la optimización del método.

El capítulo anterior trata de la ecuación de transferencia de radiación, que es llamado el modelo a seguir (mejor conocido en idioma inglés como *forward model*), que es la parte que contiene toda la física de la medición. En este capítulo se presenta el análisis matemático realizado para obtener un parámetro requerido a través de la medición mediante la teoría de inversión. El análisis desarrollado en este capítulo sigue el método de *estimación óptima* desarrollado por Rodgers (1976) y Rodgers (2000).

3.1. Problemas de inversión en mediciones atmosféricas

Para cada estado x hay una correspondiente medición ideal y , determinada por la física de la medición, descrito formalmente como:

$$y = F(x), \quad (3.1)$$

donde $F(x)$ es el modelo a seguir para representar la física de la medición. El problema de inversión consiste en obtener x a partir de y , que se puede escribir como:

$$x = R(y), \quad (3.2)$$

donde R es el método de inversión utilizado. El método que se utiliza a menudo en espectroscopia de absorción solar alrededor del mundo es la *teoría de estimación óptima* desarrollada por Rodgers (1976), que se aplica en este trabajo y se describe en este capítulo.

Si suponemos que el problema es lineal y de un solo parámetro entonces la ecuación 3.1 se escribe de la siguiente forma:

$$y - y_0 = k(x - x_0) \quad (3.3)$$

donde k es la constante de proporcionalidad entre la cantidad que se desea conocer y lo que se mide. La ecuación 3.1 se ha linealizado alrededor de x_0 que sería un valor típico de x y y_0 está dado por $y_0 = F(x_0)$. En este caso x puede ser conocido inmediatamente:

$$x - x_0 = k^{-1}(y - y_0) \quad (3.4)$$

En el caso anterior se han hecho algunas simplificaciones porque en realidad los instrumentos miden lo que existe entre la fuente de radiación y el instrumento, que generalmente es la atmósfera, por lo tanto, las cantidades que se miden y que se desean recuperar constan de más números, por ejemplo, si se tiene dos mediciones y se busca obtener dos cantidades el problema de inversión se ve como:

$$y_1 = k_{11}x_1 + k_{12}x_2 \quad (3.5)$$

$$y_2 = k_{21}x_1 + k_{22}x_2 \quad (3.6)$$

aquí se tienen dos ecuaciones simultáneas y dos variables que normalmente tienen una solución fácil de encontrar. Gráficamente la intersección de x_1 y x_2 corresponden a las mediciones y_1 y y_2 como se muestra en la figura 3.1a.

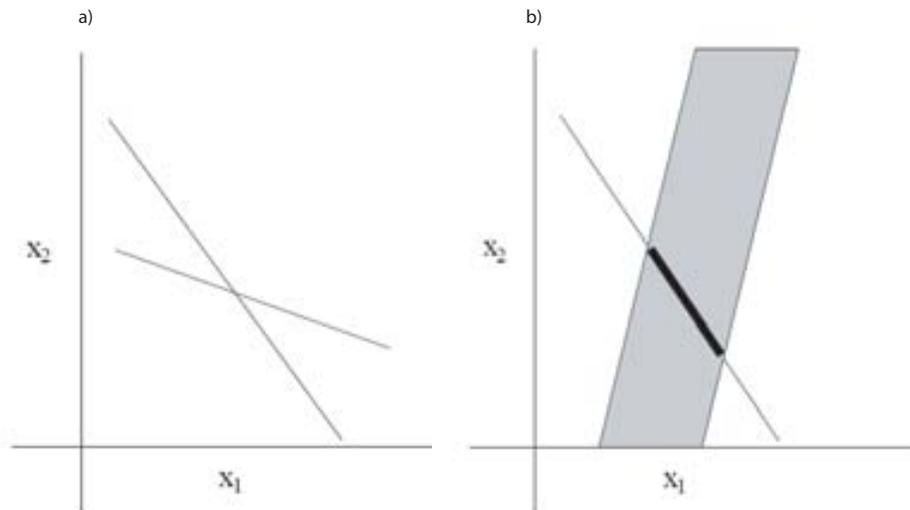


Figura 3.1: (a) Problema con dos ecuaciones y dos incógnitas. Una solución es cuando las dos líneas se cruzan. (b) Dos cantidades desconocidas pero solo una medición.

Sin embargo, supongamos que solamente tenemos una medición y requerimos que dos cantidades sean recuperadas, ahora no se tiene una única solución y se necesita forzar para que la solución quede en una región dada entre el plano (x_1, x_2) como se muestra en la figura 3.1b. En algunos casos se tienen más mediciones que cantidades desconocidas y este tipo de problema es conocido como sobredeterminado y se puede ejemplificar así:

$$y_1 = k_{11}x_1 + k_{12}x_2 \quad (3.7)$$

$$y_2 = k_{21}x_1 + k_{22}x_2 \quad (3.8)$$

$$y_3 = k_{31}x_1 + k_{32}x_2 \quad (3.9)$$

Gráficamente el problema se puede ver como en la figura 3.2 y no hay una única solución que esté de acuerdo con las tres mediciones, ya que existen errores en las mediciones y_i . El problema sobredeterminado se resuelve usualmente con mínimos cuadrados.

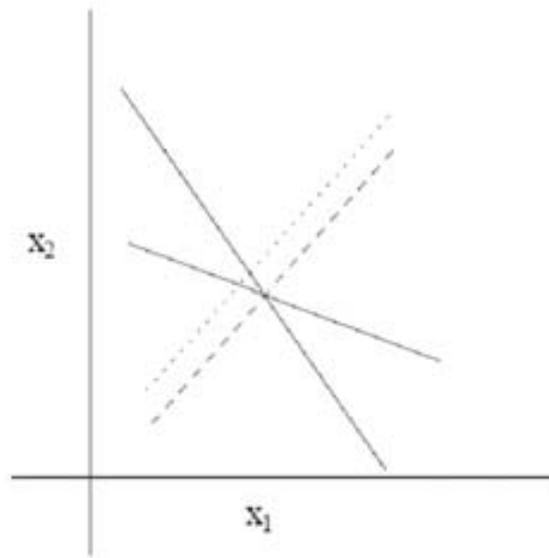


Figura 3.2: Problema sobreestimado. La tercer línea (discontinua) no nos dice nada que no sepamos de las otras dos. Si algo está mal con alguna de las líneas (punteada) entonces no existe una única solución.

Los pequeños ejemplos descritos en la parte anterior son sólo un bosquejo de lo complicado que puede ser un problema de inversión a medida que se hace mayor el

número de mediciones y de los parámetros de recuperación. Dado que el problema de recuperación es complejo, es necesario que la teoría se desarrolle en términos de algebra de vectores y matrices. En la teoría descrita en este capítulo, las matrices se representan con letras mayúscula en negritas, los vectores con letras minúsculas en negritas y los escalares con cursiva. Para examinar la información contenida en mediciones indirectas, consideraremos el vector de medición \mathbf{y} de longitud m conteniendo la señal del espectro, y el desconocido estado de la atmósfera por determinar será el vector \mathbf{x} , con n elementos o niveles, $x_1, x_2 \dots x_n$.

Por ejemplo, las ecuaciones simultáneas 3.7–3.9 se pueden escribir así:

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x} \quad (3.10)$$

donde \mathbf{K} es una matriz de $m \times n$. Si $m < n$, entonces existen infinidad de soluciones. Para obtener una de esas soluciones es usual construir una matriz \mathbf{D} de $n \times m$ para lo cual $\mathbf{D}\mathbf{K}=\mathbf{I}$, si se multiplica la ecuación anterior por \mathbf{K}^T (transpuesta de \mathbf{K}) tenemos $\mathbf{D}\mathbf{K}\mathbf{K}^T=\mathbf{K}^T$. Ahora $\mathbf{K}\mathbf{K}^T$ es una matriz de $m \times m$ y se puede escribir $\mathbf{D}=\mathbf{K}^T(\mathbf{K}\mathbf{K}^T)^{-1}$.

Si $m > n$ se tiene la situación opuesta, ahora existen más ecuaciones que cantidades desconocidas y podra no existir una solución que satisfaga todas estas. No hay un \mathbf{x} en donde se pueda conocer exactamente $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}$. En esta situación, es común encontrar una \mathbf{x} que haga $\mathbf{K}\mathbf{x}$ lo más cercano posible a \mathbf{y} . Esto se puede representar como:

$$\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x} \quad (3.11)$$

y resolverlo como un problema de mínimos cuadrados, en donde, se busca minimizar el cuadrado del término 3.11, de la siguiente forma:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x})^T(\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}) \quad (3.12)$$

Expandiendo esta última expresión da como resultado la llamada función *penalty*:

$$\mathbf{C} = \mathbf{y}^T\mathbf{y} + \mathbf{x}^T\mathbf{K}^T\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y}^T\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{x}^T\mathbf{K}^T\mathbf{y} \quad (3.13)$$

Para encontrar el \mathbf{x} que minimice \mathbf{C} , se hace exactamente lo mismo que si \mathbf{x} fuera un escalar y se deriva con respecto a \mathbf{x} . La única diferencia es que $\frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{x}}$ es un vector

con elementos $\frac{dC}{dx_i}$. El resultado de hacer esto da como resultado:

$$\frac{dC}{dx} = 2\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{x} - \mathbf{y}^T \mathbf{K} - \mathbf{K}^T \mathbf{y} \quad (3.14)$$

Igualando a cero la ecuación 3.14 da $\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{x} = \mathbf{K}^T \mathbf{y}$ y por lo tanto:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{y} \quad (3.15)$$

3.2. Funciones con densidad de probabilidad

Todos los problemas de inversión están asociados a errores experimentales y además no se realizan una sola vez, sino que existen varias mediciones (n_m) durante un tiempo, por lo tanto, se necesita un formalismo en el que se expresen las incertidumbres de medición. A continuación se define el promedio y la dispersión de las mediciones alrededor del promedio (varianza) con la ecuaciones 3.16 y 3.17 respectivamente:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} x_i \quad (3.16)$$

$$v(x) = \frac{1}{n_m} \sum_{k=1}^{n_m} (x_k - \bar{x})^2 \quad (3.17)$$

Algunas de las mediciones en ciencias atmosféricas son escalares, por ejemplo, temperatura y algunos son vectores como el viento, por lo tanto, es necesario definir la dispersión de un vector \mathbf{v} con la matriz de covarianza \mathbf{S} como:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}})(\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}})^T \quad (3.18)$$

Las diagonales de los elementos de \mathbf{S}_{ii} son las varianzas de los elementos individuales de \mathbf{v} , mientras que los elementos fuera de las diagonales \mathbf{S}_{ij} es la covarianza de \mathbf{v}_i y \mathbf{v}_j . Las ecuaciones 3.16–3.18 nos dicen cómo calcular el promedio y las variaciones de las mediciones, pero para saber qué tan bueno es el resultado, la teoría de estimación óptima desarrollada para resolver el problema de inversión es descrita en términos de funciones de densidad de probabilidad (fdp).

Se define la fdp $P(x)$ para la variable x . $P(x)$ es una función de x y nos dice que la probabilidad de que una muestra x_i se encuentre entre x y $x + dx$ es $P(x)dx$. La probabilidad de que x_i se encuentre entre dos valores a y b está dada por $\int_a^b P(x)dx$.

Muchas variables pueden ser bien representadas con una probabilidad Gaussiana. Esta tiene la forma:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.19)$$

La figura 3.3 muestra dos ejemplos de fdp. En ambos casos, la probabilidad que x_i se encuentre entre a y b está dada por el área sombreada y el área total de cada curva debe ser 1.

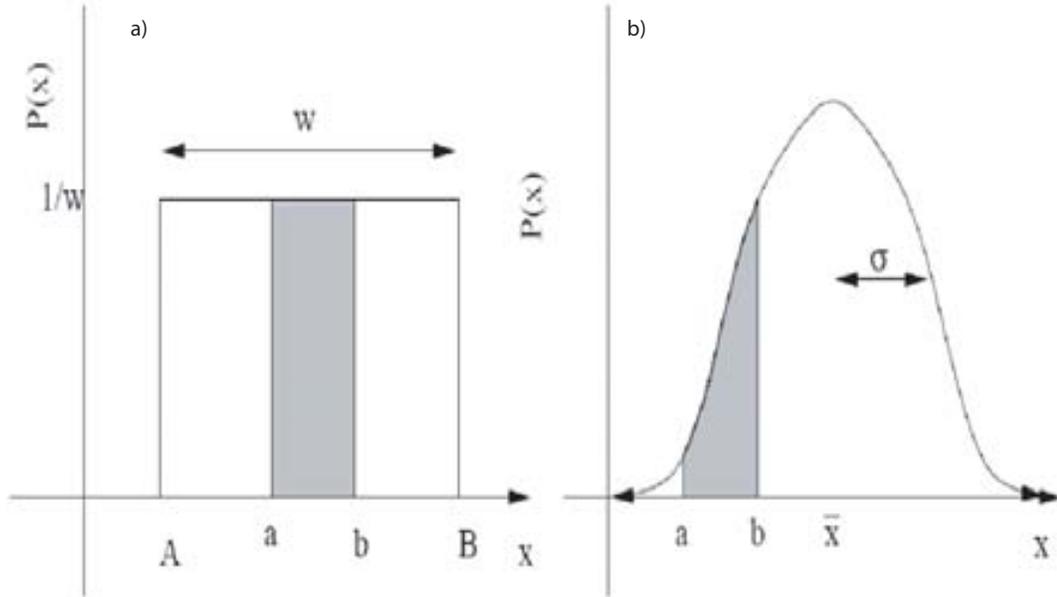


Figura 3.3: Dos ejemplos de funciones de densidad de probabilidad. (a) ejemplo donde x_i toma un valor entre A y B . (b) ejemplo de probabilidad Gaussiana, con un promedio \bar{x} y una desviación estándar σ .

El concepto de fdp puede ser extendido cuando las mediciones se representan mediante vectores, por facilidad consideremos que \mathbf{y} tenga dos componentes y_1 y y_2 . Podemos definir $P(\mathbf{y})$ como la probabilidad de que \mathbf{y} se encuentre entre y_1 y $y_1 + dy_1$ y entre y_2 y $y_2 + dy_2$. La distribución Gaussiana para un vector (figura 3.4) tiene la forma:

$$P(\mathbf{y}) = \frac{1}{(2\pi)^{(n/2)}|\mathbf{S}|^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}})^T \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}}) \right] \quad (3.20)$$

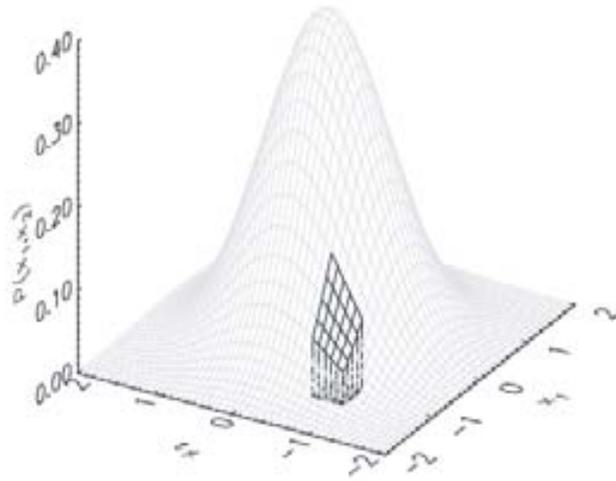


Figura 3.4: Densidad de probabilidad Gaussiana para un vector $x = (x_1, x_2)$ con un promedio de $(0,0)$ y la matriz de covarianza es una matriz unitaria.

donde $|\mathbf{S}|$ es el determinante de la covarianza \mathbf{S} . El objetivo de las fdp es que ayuden a realizar una conexión entre lo que se conoce antes de la medición y lo que se quiere después de la medición. Se usa la notación de $P(\mathbf{y})$ cuando la probabilidad de la medición \mathbf{y} es verdadera y se define la probabilidad conjunta de dos proposiciones \mathbf{y} y de la cantidad que se desea conocer \mathbf{x} como $P(\mathbf{y}, \mathbf{x})$, y esta representa la probabilidad de que \mathbf{y} y \mathbf{x} sean verdaderos. Para representar la probabilidad de que \mathbf{y} es verdadero asumiendo que sólo se conoce \mathbf{x} , se escribe la probabilidad condicional escrita como $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})$. Una importante relación de estado es:

$$P(\mathbf{y}, \mathbf{x}) = P(\mathbf{y}|\mathbf{x})P(\mathbf{x}) \quad (3.21)$$

La fdp 3.21 es la probabilidad de que \mathbf{y} y \mathbf{x} son verdaderos, esto es igual a la probabilidad de que \mathbf{y} es verdadero dado \mathbf{x} multiplicado por la probabilidad que \mathbf{x} es verdadero. De esta forma se obtiene:

$$P(\mathbf{x}|\mathbf{y})P(\mathbf{y}) = P(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = P(\mathbf{y}, \mathbf{x}) = P(\mathbf{y}|\mathbf{x})P(\mathbf{x}) \quad (3.22)$$

y por lo tanto:

$$P(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \frac{P(\mathbf{y}|\mathbf{x})P(\mathbf{x})}{P(\mathbf{y})} \quad (3.23)$$

$P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ es el teorema de *Bayes* y describe el conocimiento de \mathbf{y} que podría ser obtenido si el estado fuera \mathbf{x} . Para describir $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ es necesario el modelo a seguir, que en la fdp 3.23 es $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})$, $P(\mathbf{x})$ puede ser expresada como la cantidad antes de la medición (información *a priori*) o $(x, x + dx)$. El método de inversión mostrado en este capítulo utiliza el teorema de *Bayes*, donde se busca el máximo en las figuras 3.3 y 3.4 con la mejor información disponible descrita con funciones Gaussianas.

3.3. Perfiles atmosféricos

Los problemas de percepción remota aplicados a la atmósfera son reconocidos por ser capaces de realizar una medición vertical de algún tipo, por ejemplo, temperatura, velocidad del viento, razón de mezcla de gases, aerosoles, etc, y por lo tanto serán en esencia, más difíciles que la recuperación de una sola cantidad (ejemplo, la recuperación de temperatura en la superficie). En general, con este tipo de técnicas se realizan un gran número de mediciones en una atmósfera tridimensional y el número de ecuaciones simultáneas que se tendrán, es igual al número de elementos en \mathbf{y} , que serán igual a m y que depende generalmente del instrumento de medición. El número de variables desconocidas, n , es el número de elementos que queremos conocer en \mathbf{x} . Como se revisó en la sección 3.1 se tienen tres opciones:

- $m = n$. Esto hace que la solución sea con ecuaciones simultáneas.
- $m > n$. Esto da más ecuaciones que cantidades desconocidas y se trata de encontrar la mejor solución mediante mínimos cuadrados.
- $m < n$. Esto da menos ecuaciones que cantidades desconocidas.

Para tratar de resolver cada uno de los casos anteriores se necesita un caso de estudio, por ejemplo, se considera un instrumento de medición y se construye una matriz \mathbf{K} para este instrumento, después se utiliza un perfil *a priori* \mathbf{x}_a para calcular alguna medición imaginaria $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}_a + \Sigma$, donde Σ es el ruido en la medición. Σ es una muestra de una variable aleatoria, ya que será diferente en cada tiempo que se hace el cálculo y se obtendrá una matriz de covarianza \mathbf{S} . Una vez obtenida la “medición” se intenta realizar la recuperación del perfil de \mathbf{x} a partir de ésta. La figura 3.5 muestra este ciclo que se aplica para cualquier recuperación de perfil en percepción remota por el método de estimación óptima.

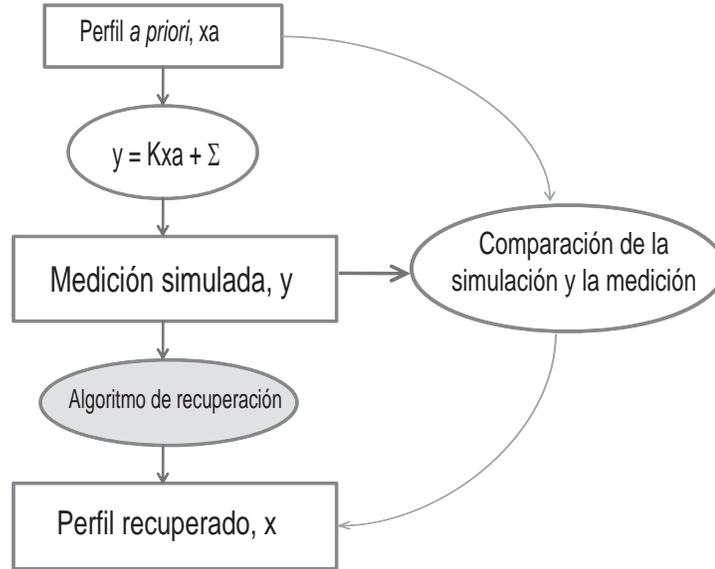


Figura 3.5: Esquema del procedimiento general para la recuperación de un perfil vertical mediante el método de estimación óptima. La fórmula de recuperación sombreada en el ciclo se revisa en las siguientes secciones.

3.4. Algoritmo de recuperación

En las secciones anteriores se ha trabajado con la cantidad que se desea estimar \mathbf{x} , linealmente relacionada con la cantidad que se mide \mathbf{y} , por lo que se puede escribir $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}$. Sin embargo, generalmente esto no es verdadero y \mathbf{y} está relacionada con una función más compleja, F , tal como se presentó en el capítulo 2. La función $\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x})$ puede ser linealizada en una serie de Taylor de la siguiente manera:

$$\mathbf{y} \approx \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \approx \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (3.24)$$

donde la matriz \mathbf{K} tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{K}_{ij} = \frac{\partial \mathbf{F}_i(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_j} \quad (3.25)$$

Los problemas de percepción remota se clasifican en cuatro grupos, dependiendo del tipo de $\mathbf{F}(\mathbf{x})$:

- *Lineal.* $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}$ es una buena aproximación.
- *Cercanamente lineal.* $\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) \approx \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ es una buena aproximación mientras \mathbf{x}_0 es suficientemente sensible.

- *Moderadamente no lineal.* Se utilizan soluciones iterativas para encontrar \mathbf{x} , pero una vez encontrado se necesitan comprender los errores asociados a la matriz de covarianza \mathbf{S} .
- *No lineal.* Son difíciles de resolver y se tratan de linealizar, pero cada problema de este tipo es diferente. Se tratan de evitar el uso de instrumentos de medición de este tipo.

En espectroscopia de absorción son más utilizados el segundo y tercer caso para resolver el problema de inversión, y como hemos visto, se utiliza ahora una combinación de dos diferentes estimaciones: una solución que contiene toda la información de la medición (modelo a seguir) y una información *a priori* \mathbf{x}_a (la cual especifica lo que conocemos antes de la medición). Considerando la matriz de covarianza de la medición \mathbf{S}_y y de la información *a priori* \mathbf{S}_a , ahora la función *penalty* que se necesita minimizar es la siguiente²:

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}))^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})) \quad (3.26)$$

El segundo término de la ecuación 3.26 hace que el problema sea no lineal si $\mathbf{y} \approx \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$. Para el caso cercanamente lineal se sustituye $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ con $\mathbf{F}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ y tenemos:

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + (\mathbf{y} - \mathbf{y}_0 - \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0))^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{y}_0 - \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)) \quad (3.27)$$

donde se ha escrito $\mathbf{y}_0 = \mathbf{F}(\mathbf{x}_0)$. Diferenciando \mathbf{C} con respecto a \mathbf{x} , igualando a cero y despejando \mathbf{x} se obtiene:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{y}_0 - \mathbf{K}(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_0)) \quad (3.28)$$

donde \mathbf{x}_a contiene la información *a priori* del estado atmosférico, \mathbf{y}_0 es la función de transferencia de radiación, \mathbf{K} es la matriz de $m \times n$ y representa la sensibilidad del modelo a seguir al estado de la atmósfera, $\partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{x}$. \mathbf{S}_y es la matriz de covarianza de la medición y \mathbf{S}_a^{-1} es el inverso de la matriz de covarianza del *a priori*.

Si se aplica la ecuación 3.28 a un problema moderadamente no lineal, entonces no se minimizará \mathbf{C} . Sin embargo, será en muchos casos un resultado donde se obtiene

²Minimizar $\mathbf{C}(\mathbf{x})$, es equivalente a buscar el máximo en la función 3.23

\mathbf{C} más pequeño que $\mathbf{C}(\mathbf{x}_0)$. Por lo tanto, podemos tener esta respuesta y utilizarla como un nuevo \mathbf{x}_0 , y volver a calcular \mathbf{y} y \mathbf{K} , y de nuevo aplicar la fórmula. Si se repite este proceso varias veces, la respuesta será un valor que minimice \mathbf{C} cada vez más. En este caso el proceso iterativo tiene una solución llamada Gauss-Newton o método inverso de Hessian de la siguiente forma:

$$\mathbf{x}_{(i+1)} = \mathbf{x}_{(i)} + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_{(i)}) [\mathbf{K}_{(i)}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_{(i)})) - \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_{(i)} - \mathbf{x}_a)] \quad (3.29)$$

El valor inicial \mathbf{x}_0 puede ser cualquiera y no debería tener ningún efecto en la solución. Es común pero no obligatorio utilizar el perfil *a priori* \mathbf{x}_a como valor inicial. Un buen valor inicial es importante ya que se reduce el número de iteraciones que se requieren para encontrar la solución que minimice \mathbf{C} .

3.5. Resolución y matriz de sensibilidad

En la sección anterior se describe la mejor forma de cómo estimar la recuperación de \mathbf{x} , pero también es necesario conocer qué tan buena es la estimación. Como vimos antes, la medición \mathbf{y} está relacionada con \mathbf{x} con la ecuación $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x} + \Sigma$, donde el error experimental Σ debería ser un vector del ruido del instrumento con promedio cero y covarianza \mathbf{S}_y . La mejor representación del estado \mathbf{x} está dado por:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}_a) \quad (3.30)$$

y la matriz de covarianza está dada por:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \quad (3.31)$$

La información más simple de \mathbf{S} está contenida en sus diagonales, ya que son las varianzas de los elementos del perfil de \mathbf{x} y se puede tomar la raíz cuadrada de estos para encontrar las desviaciones estándar de \mathbf{x} . La matriz de covarianza del perfil recuperado nos dice qué tan preciso es la recuperación del perfil.

Ahora, para considerar qué tan semejante es el perfil recuperado (\mathbf{x}) y el verdadero estado de la atmósfera (\mathbf{x}_t) se requiere el uso de matriz de sensibilidad, mejor conocido en idioma inglés como *Averaging Kernels* (\mathbf{AK}). La sensibilidad de un instrumento de percepción remota en la recuperación de perfiles verticales de gases atmosféricos

es dependiente de la altura (Eskes and Boersma, 2003) y el análisis de cada espectro en la obtención del perfil vertical o de la columna total es sensible a la cantidad de gas en cada altitud. Esa relación está dada por el \mathbf{AK} , que es proporcional a la sensibilidad del perfil de medición y provee la relación entre la cantidad recuperada y la verdadera cantidad que se encuentra en la atmósfera en función de la altura de la atmósfera. La disponibilidad de información obtenida del \mathbf{AK} como parte de los productos de recuperación en el método de inversión de cualquier gas es importante para la interpretación de los resultados y para la validación de satélites o modelos químicos y de transporte (Rodgers and Connor, 2003). Si la ecuación 3.30 la reducimos en:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_a + \mathbf{G}(\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}_a) \quad (3.32)$$

donde \mathbf{G} es la matriz ganancia:

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \quad (3.33)$$

simplificando más la ecuación 3.32 se obtiene:

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}_a = \mathbf{G}[\mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \Sigma] = \mathbf{A}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{G} \quad (3.34)$$

donde $\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{x}}{d\mathbf{x}_a}$, es la matriz de sensibilidad o *Averaging Kernel*.

Para el análisis de un perfil vertical el averaging kernel es una matriz. Las filas de \mathbf{A} son llamadas *Averaging Kernels* y se puede pensar que son funciones de suavización que al graficar la fila j se tendrá un pico que será un indicador de la sensibilidad vertical del instrumento. Para la columna de un gas en la atmósfera, el averaging kernel (\mathbf{a}_{col}) es un vector que se define como la relación entre la columna de un gas que se obtiene en la recuperación (∂col_{rec}) y la columna verdadera en la atmósfera (∂col_{ver}) en una capa (1):

$$\mathbf{a}_{col} = [\mathbf{G}\mathbf{K}_x]_l = \frac{\partial col_{rec}}{\partial col_{ver}} \quad (3.35)$$

3.6. Caracterización y errores del método de inversión

El vector \mathbf{y} es determinado por la física de la medición y es descrito por el modelo a seguir, que es una función evaluada en el desconocido estado \mathbf{x} . Además de la ecuación 3.1, la relación entre el vector estado \mathbf{x} y el vector de medición \mathbf{y} se puede escribir como:

$$\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \Sigma \quad (3.36)$$

donde el vector \mathbf{b} son todos los parámetros que tienen influencia en la física de la medición, por ejemplo, función de línea del instrumento, geometría de la medición, presencia de otros gases, aerosoles, líneas espectrales solares, etc. El vector Σ incluye las fuentes de error, generalmente debidas a errores aleatorios (ruido de la medición) de dimensión m . La recuperación de \mathbf{x} es el resultado de utilizar algún método de inversión R :

$$\hat{\mathbf{x}} = R(\mathbf{y}, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{x}_a) \quad (3.37)$$

donde el circunflex en $\hat{\mathbf{x}}$ indica una cantidad que se estima sea la mejor representación del verdadero estado de la atmósfera, $\hat{\mathbf{b}}$ es la mejor estimación de los parámetros del modelo a seguir y \mathbf{x}_a es la mejor información *a priori* conocida antes de la recuperación.

Relacionando el método de recuperación con el estado de la atmósfera, es decir, sustituyendo la ecuación 3.1 en la ecuación 3.37, obtenemos:

$$\hat{\mathbf{x}} = R(\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \Sigma, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{x}_a) \quad (3.38)$$

La ecuación 3.38 se le llama ecuación de transferencia del método de recuperación (ETMR) la cual describe totalmente el sistema de operación, incluyendo el instrumento de medición y el método de recuperación. Comprendiendo las propiedades de la función de transferencia, es posible analizar las principales fuentes de error incluyendo el ruido en la medición, los errores en los parámetros del modelo a seguir y la caracterización del sistema de observación, es decir, la sensibilidad de la recuperación.

Linealización de la ETMR

Como se vio en el capítulo 2, la ecuación de transferencia de radiación es compleja y por lo tanto el modelo a seguir tiene incertidumbres, por ejemplo, en el tratamiento de nubes, en la dispersión, en los coeficientes de absorción, etc. Por lo tanto, el modelo a seguir, \mathbf{F} , está asociado a errores que se describen en la siguiente ecuación:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \simeq \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') \quad (3.39)$$

donde ahora \mathbf{b} ha sido separado en \mathbf{b} y en los parámetros que han sido ignorados en la construcción del modelo a seguir (\mathbf{b}'). Para obtener una comprensión básica de la función de transferencia se linealiza con respecto a varios parámetros involucrados, pero primero reemplazamos la ecuación 3.39 en la función de transferencia 3.38 de la siguiente manera:

$$\hat{\mathbf{x}} = R(\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \Delta\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \Sigma, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{x}_a) \quad (3.40)$$

donde $\Delta\mathbf{f}$ es el error en el modelo a seguir.

$$\Delta\mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') - \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \quad (3.41)$$

Ahora linearizando el modelo a seguir en $\mathbf{x}=\mathbf{x}_a$ y $\mathbf{b}=\hat{\mathbf{b}}$:

$$\hat{\mathbf{x}} = R(\mathbf{F}(\mathbf{x}_a, \hat{\mathbf{b}}) + \mathbf{K}_x(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) + \Delta\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \Sigma, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{x}_a) \quad (3.42)$$

donde la matriz \mathbf{K}_x es la matriz de $m \times n$ y representa la sensibilidad del modelo a seguir $\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}$ y \mathbf{K}_b es la sensibilidad de los parámetros al modelo a seguir $\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{b}$. Ahora linearizando el método de inversión con respecto a el primer argumento \mathbf{y}

$$\hat{\mathbf{x}} = R[\mathbf{F}(\mathbf{x}_a, \hat{\mathbf{b}}), \mathbf{b}', \mathbf{x}_a] + \mathbf{G}[\mathbf{K}_x(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) + \Delta\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \Sigma] \quad (3.43)$$

donde $\mathbf{G}=\partial\mathbf{R}/\partial\mathbf{y}$ es la sensibilidad de la recuperación a la medición. Substrayendo el *a priori* $\hat{\mathbf{x}}_a$ en ambos lados de la ecuación 3.43 se obtiene:

$$\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{x}}_a = \underbrace{\mathbf{A}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)}_1 + \underbrace{R[\mathbf{F}(\mathbf{x}_a, \hat{\mathbf{b}}), \mathbf{b}', \mathbf{x}_a] - \mathbf{x}_a}_2 + \underbrace{\mathbf{G}\Sigma_y}_3 \quad (3.44)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{K}_x = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}_t} \quad (3.45)$$

$$\Sigma_y = \mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) + \Delta \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \Sigma \quad (3.46)$$

donde \mathbf{A} es el averaging kernel y Σ_y es el error total debido a las mediciones (ruido de la medición).

Para una recuperación de columna total, el *a priori column* (col_a) desde la capa i hasta n es:

$$col_a = \sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_a)_i \quad (3.47)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 3.44 describe la relación entre la cantidad recuperada y el verdadero estado de la atmósfera a través de la matriz \mathbf{A} . Esta relación está usualmente relacionada con el error de suavización (mejor conocido como smoothing error en inglés) y considera lo que el instrumento no es capaz de medir. El segundo término de la derecha describe el margen de error debido a los parámetros del modelo a seguir y al perfil *a priori* considerado. El último término tiene una relación con las fuentes de error por las mismas mediciones (ruido de la medición). En la siguiente sección se describe la forma de cómo calcular estos tipos de errores.

3.7. Descripción de los errores asociados al método de recuperación

Los errores son tradicionalmente clasificados como sistemáticos o aleatorios, de acuerdo a si son constantes entre mediciones consecutivas o varían entre cada medición. En la práctica, la distinción es difícil de hacer porque los errores pueden tener variabilidad en el tiempo y un error aleatorio en una escala puede ser sistemático y en otra no. El ruido de la medición es normalmente aleatorio y algunos parámetros como los datos espectroscópicos pueden ser sistemáticos ya que no cambian con el tiempo y otros, como los parámetros de calibración, pueden variar día a día. A continuación se revisan los principales errores en la espectroscopia FTIR aplicada a la atmósfera.

Una expresión para el error en la recuperación de $\hat{\mathbf{x}}$ puede ser obtenida de un arreglo de las ecuaciones 3.44 y 3.46:

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} = (\mathbf{A} - \mathbf{I})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \mathbf{G}\mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) + \mathbf{G}\Delta\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{b}') + \mathbf{G}\Sigma \quad (3.48)$$

Para el análisis del error, tres componentes son considerados:

1. *Error de suavización.* Para estimar este error es necesario conocer el verdadero estado de la atmósfera que normalmente no es conocido y por lo tanto es necesario una descripción de la estadística que es calculada a partir de \mathbf{x}_a y \mathbf{S}_a . El promedio de $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(\bar{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a)$ es cero si se escoge a $\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a$. La covarianza del error de suavización alrededor de $\bar{\mathbf{x}}$ es:

$$\mathbf{S}_s = (\mathbf{A} - \mathbf{I})\mathbf{S}_y(\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \quad (3.49)$$

Donde \mathbf{I} es la matriz de identidad y \mathbf{S}_y es la covarianza del conjunto de estados alrededor del promedio del estado. Entonces para estimar la covarianza del error de suavización, es necesario conocer la matriz de covarianza de un real estado de la atmósfera (\mathbf{S}_y) donde algunas veces no es conocido y por lo tanto la estimación de este tipo de error no es bueno.

2. *Errores en los parámetros del modelo a seguir.* El error en la recuperación debido a parámetros en el modelo a seguir es $\mathbf{G}\mathbf{K}_b(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})$ y es en teoría fácil de evaluar si se han estimado apropiadamente los parámetros del modelo a seguir. La evaluación de \mathbf{G} y \mathbf{K}_b puede hacerse evaluando las derivadas algebraicamente o por perturbación del método de inversión y los parámetros del modelo a seguir respectivamente. Si hay muchas incertidumbres en \mathbf{b} , el error será mayor. Existen dos posibilidades para estimar este error:

- (1) Hacer una mejor medición de laboratorio de los parámetros del modelo a seguir (principalmente la función de línea del instrumento, perfil vertical de temperatura y actualizar las bases de datos con los coeficientes de absorción).
- (2) Considerar la recuperación de las mediciones y a partir de éstas evaluar el error.

La covarianza del segundo método esta dada por:

$$\mathbf{S}_f = \mathbf{G}\mathbf{K}_b\mathbf{S}_b\mathbf{K}_b^T\mathbf{G}^T \quad (3.50)$$

donde $\mathbf{S}_b = (\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})(\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})^T$ es la matriz de covarianza de \mathbf{b} . \mathbf{b} contiene errores aleatorios y sistemáticos y es posible evaluarlos separadamente como se muestra en el capítulo 4.

3. *Error en el ruido de la recuperación.* El ruido de la recuperación está dado por $\mathbf{G}\epsilon$ y es usualmente el componente más fácil de evaluar. La covarianza del ruido de la recuperación está dado por:

$$\mathbf{S}_m = \mathbf{G}\mathbf{S}_g\mathbf{G}^T \quad (3.51)$$

En realidad, los diferentes tipos de errores descritos hasta aquí se han desarrollado de forma teórica y en general la mayoría de ellos siguen en estudio alrededor del mundo. No existe una forma rápida de evaluar los errores en espectroscopia FTIR de absorción solar ya que en muchas ocasiones no es posible conocer todas las matrices de covarianza de los parámetros de entrada (*a priori*, parámetros del modelo a seguir). En el apéndice de este trabajo se muestra una forma de evaluar los errores considerados más importantes durante el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

Las características topográficas de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) permiten tener grandes episodios de contaminación atmosférica que dependen de las emisiones provocadas por el consumo de energía de más de 20 millones de habitantes. El 57 % de la demanda energética en la ZMVM está dada por el sector transporte, que contribuye con más de 3.8 millones de vehículos a la emisión de los principales contaminantes atmosféricos (CO , NO_x , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , COV , SO_2), que también son emitidos por fuentes industriales y biogénicas alrededor del valle de la Ciudad (SMA, 2006; Jazcilevich et al., 2003). La ubicación en conjunto con las condiciones climáticas, hacen que la ZMVM sea un lugar ideal para realizar mediciones de espectroscopia de absorción solar y lunar en casi todo el año. En este capítulo se describe la realización de las mediciones, el procedimiento de análisis, el equipo de medición y la optimización en la recuperación de la columna total de CO .

4.1. Sitios de medición

En la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, CCA–UNAM (19.33 °N, 99.18 °O, **2260 msnm**) se instaló el espectrómetro FTIR desde octubre del 2007, donde se han realizado mediciones de absorción en el IR durante el día y la noche utilizando la radiación del sol y de la luna, respectivamente. Para poder conocer la densidad de la columna de CO representativa por encima de la capa de mezcla de la Ciudad de México se hicieron dos campañas de medición en Alzomoni (19.12 °N, 98.65 °O, **4010 msnm**), un sitio ubicado a 60 km al Sureste de la Ciudad sobre las faldas del volcán Iztaccíhuatl en un ambiente relativamente “limpio” (figura 4.1).

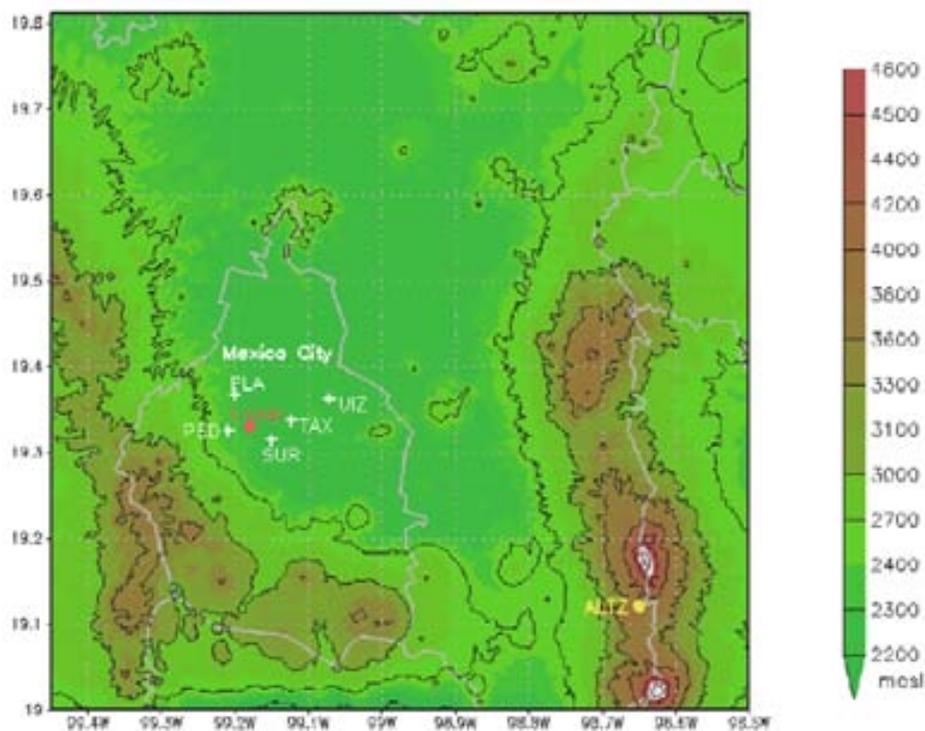


Figura 4.1: Sitios de medición de espectroscopia FTIR: UNAM, rodeada de cinco estaciones de monitoreo de la RAMA (PLA, SUR, TAX, UIZ, PLA) y Altzomoni (ALTZ), entre los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatepetl.

4.2. Instrumentación

Los espectros con una resolución de 0.5 cm^{-1} se midieron con un espectrómetro FTIR Bruker modelo OPAG 22¹. El espectrómetro está acoplado a un Sistema de Visualización de gases en el infrarrojo (SIGIS, por sus siglas en inglés) que inicialmente fue desarrollado para realizar determinaciones de gases tóxicos (Harig et al., 2007, 2002) y ha sido aplicado también para detección de emisiones de plantas industriales (Grutter et al., 2008a), emisiones de aviones (Flores-Jardines et al.) y volcanes² (Grutter et al., 2008b; Ortega et al., 2009).

¹Véase <http://www.brukeroptics.com/opag.html>

²Véase carteles en el apéndice A.4.

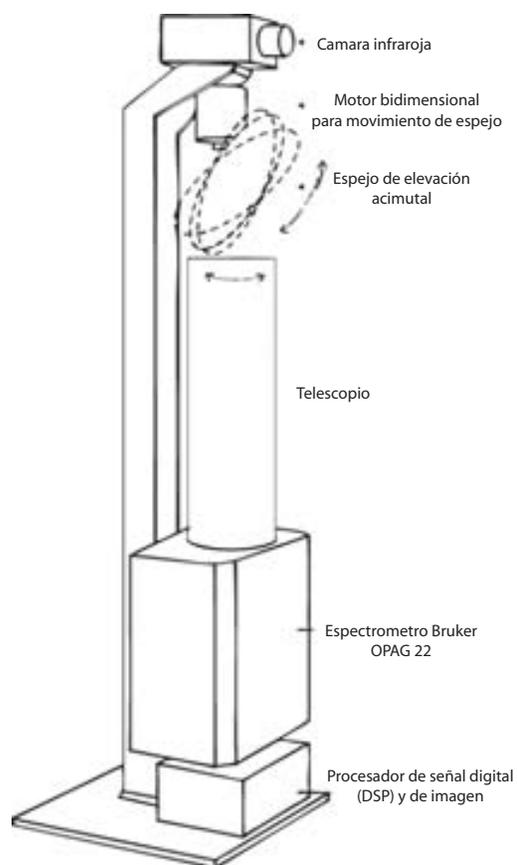


Figura 4.2: Esquema de los componentes del SIGIS.

El espectrómetro Bruker OPAG 22 cuenta con un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr) y un detector de alta sensibilidad (Mercurio-Cadmio-Telurio, MCT) en un rango de operación de 680 a 6000 cm^{-1} y con un paso óptico máximo del interferómetro de 1.8 cm obteniendo una resolución máxima de 0.5 cm^{-1} . El campo de visión (FOV, por sus siglas en inglés) del espectrómetro es de 35 mrad , pero debido al uso del telescopio e imperfecciones en la óptica, el campo de visión puede ser modificado y por lo tanto incierto, como se explica con detalle en la sección 4.10.

El SIGIS cuenta con un telescopio, un espejo de escaneo automático controlado por dos motores para el movimiento bidimensional y que sirve como el reflector de

la radiación solar y lunar hacia el telescopio y posteriormente hacia el espectrómetro (figura 4.2). Es posible tener una visualización de las mediciones ya que el SIGIS cuenta con una cámara de video que es calibrada para las mediciones con emisión en el IR y que aparecen con colores falsos. La cámara al igual que el espectrómetro son controlados por un procesador de señal digital que envía la información, video y espectros, a una interfase escrita en C++ llamada *GeDetekt*. El SIGIS ha sido descrito a detalle por Harig et al. (2007).

4.3. Operación del SIGIS

El sistema de escaneo automático con el que cuenta el SIGIS permite obtener información de la emisión térmica de diferentes fuentes de emisión, como se ha aplicado en: industrias, aviones, gases tóxicos, volcanes y por primera vez se utiliza el SIGIS para medir absorciones utilizando la radiación del sol y de la luna con el fin de cuantificar gases atmosféricos.

A través del programa *GeDetekt* se realiza el escaneo a baja resolución (20 cm^{-1}) en una región bidimensional seleccionada previamente por el operador, posteriormente el sistema automáticamente hace un barrido y localiza el punto con la mayor intensidad de radiación. Ya localizada el área con la fuente de radiación más intensa, se realiza otro barrido con un área mucho menor y se comienza el escaneo automático con una modalidad del programa *GeDetekt* llamada “hot-spot”, el cual mide la radiación en la posición del pixel con la más alta intensidad obteniendo los interferogramas con la mayor resolución espectral (0.5 cm^{-1}). La trayectoria del sol o la luna es seguida automáticamente por el SIGIS y a lo largo del día es cambiado de posición de manera frecuente, dependiendo de las condiciones de nubosidad.

Las opciones de optimización con las que cuenta el programa para obtener mejoras en la región de absorción del CO ($2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$), son la del intervalo de sensibilidad de la visualización del punto con mayor intensidad. En el caso de absorción solar, se utiliza una región arriba de 2000 cm^{-1} y para la luna una menor región ($2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) debido a la menor intensidad de radiación de la luna. Generalmente, la posición del sol y la luna cambian aproximadamente 5 mrad cada 2 minutos, por lo tanto, las mediciones durante el día y la noche se hacen entre este tiempo para hacer

eficiente el siguiente escaneo. Ésto es posible ya que como se menciona en la sección 4.10, el FOV del instrumento es mayor de 5 mrad. Durante cada medición se obtiene un interferograma, una foto al inicio de la medición y una al final donde es posible apreciar las condiciones generales, como nubes y fallas en el escaneo de la posición del sol (figura 4.3).

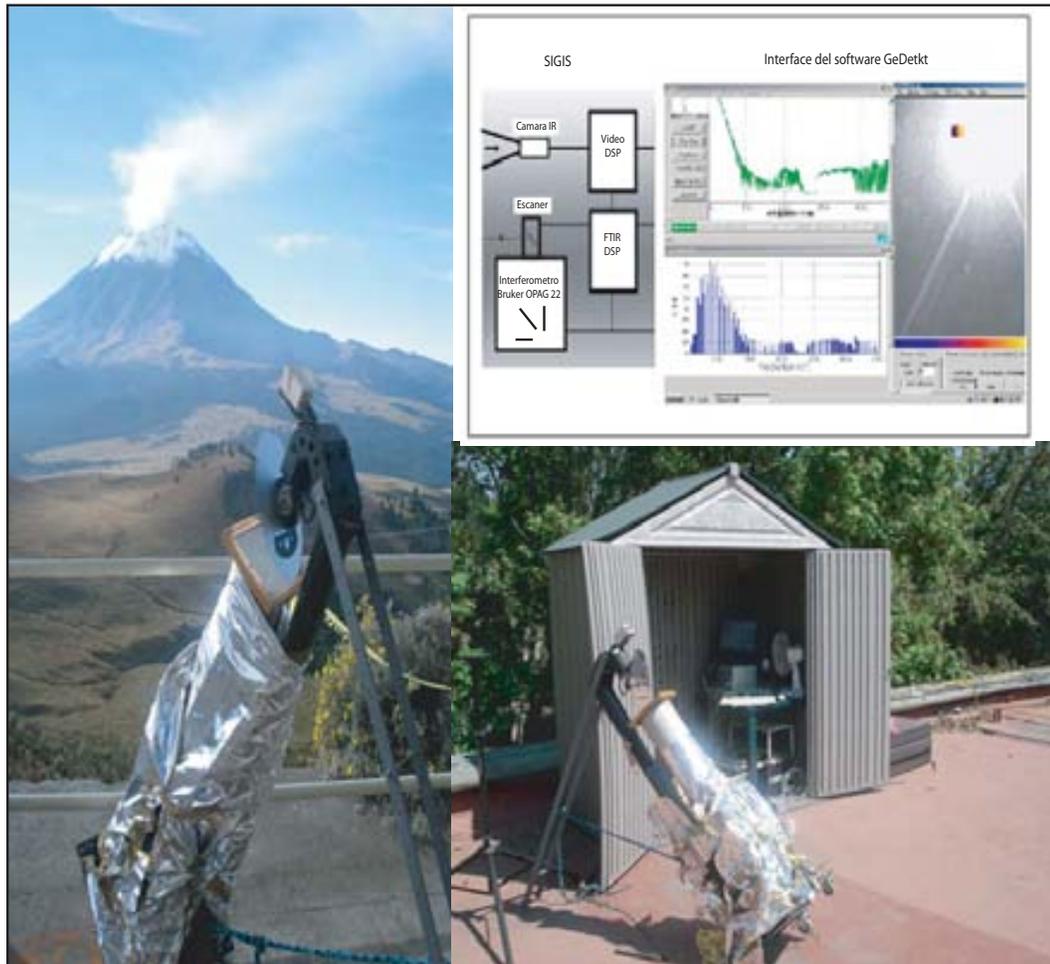


Figura 4.3: En la izquierda se muestra el SIGIS para las mediciones de espectroscopia de absorción solar en Alzomoni. Derecha-abajo se muestran las mediciones en la azotea del CCA. Derecha-arriba el esquema de los componentes del SIGIS y el *software* GeDetkt.

4.4. Mediciones con el sol

Los días ideales para realizar mediciones durante el día son aquellos donde no se tienen una gran cantidad de nubes, por lo tanto, entre los meses de enero a mayo existen las mejores condiciones. Sin embargo, no se tienen problemas en medir con pocas nubes sólo que se cuentan con una menor cantidad de espectros. Se comienzan las mediciones durante la mañana y se terminan en cuanto el FOV del instrumento no pueda visualizar al sol, aproximadamente a las 5-6 p.m. Si no surge ningún problema de tipo técnico, se cambia la posición del SIGIS en una o dos veces al día, sin embargo, esto es dependiente de las condiciones, además de que la rotación del espejo es de 180° y permite seguir sin ningún problema la radiación más intensa durante el día, aunque sin tener al sol en la fotografía en cada medición después de que sale de la visión de la cámara. El número de mediciones en el pixel con la mayor intensidad de radiación es de 60, que se promedian para obtener un interferograma cada 2 minutos aproximadamente. Después de tener localizado el punto con mayor intensidad, el escaneo y la localización del sol se lleva a cabo de manera automática y eficiente. Como se verá más adelante, se realizan correcciones durante los días que hay nubes o cuando se realizan mediciones sin estar en el punto con mayor intensidad.

Al inicio de las mediciones, existía el problema que el detector MCT tenía saturaciones debidas a la intensidad de la luz proveniente del sol y se opto por colocar un filtro para disminuir esta intensidad, este filtro consiste en una malla de metal colocada arriba del telescopio (ver malla arriba del telescopio en la figura 4.3). Una desventaja al colocar el filtro de este tipo es la emisión termica de la malla que se da principalmente en la región de $800-2000\text{ cm}^{-1}$ dependiendo de la temperatura. Para disminuir este error se realiza una corrección de malla como se describe a continuación.

Obtención y corrección de espectros de absorción solar

Una vez optimizada la técnica de adquisición, se tratan de realizar mediciones de manera ininterrumpida y se obtiene una base de datos de acuerdo a la hora y el día. Estos datos consisten en un interferograma por medición y dos fotografías, una al inicio de la medición y otra al final. El tamaño de cada medición es de 2.80 MB y debido a lo masivo de la información, es importante recopilar los datos en un servidor con suficiente capacidad para almacenar los interferogramas y hacer el análisis

de recuperación que se muestra en este capítulo. Los interferogramas son procesados mediante un programa escrito en IDL para calcular la transformada de Fourier y obtener el espectro característico en función del número de onda. Además de obtener el espectro se obtiene información útil para realizar las siguientes correcciones:

1. Primera corrección: La **emisión térmica de la malla** es dependiente de la temperatura y domina el espectro entre 800 a 2100 cm^{-1} , por lo tanto, es necesario hacer correcciones en la región de absorción del CO. Se realizó un experimento en el laboratorio donde se obtienen espectros de emisión de la malla y se crea una base de datos de emisión térmica de malla a diferentes temperaturas. Se calcula un coeficiente de correlación entre el espectro medido y la base de datos de emisión térmica de la malla en la región de 620-700 y 1500-1650 cm^{-1} , donde el vapor de agua y el dióxido de carbono absorben totalmente la luz del sol. Se escoge el espectro de malla con el coeficiente de correlación más alto y se sustrae al espectro medido. En la figura 4.4 se muestra un espectro típico de absorción (rojo) y el espectro de malla que mayor correlación tiene (anaranjado).

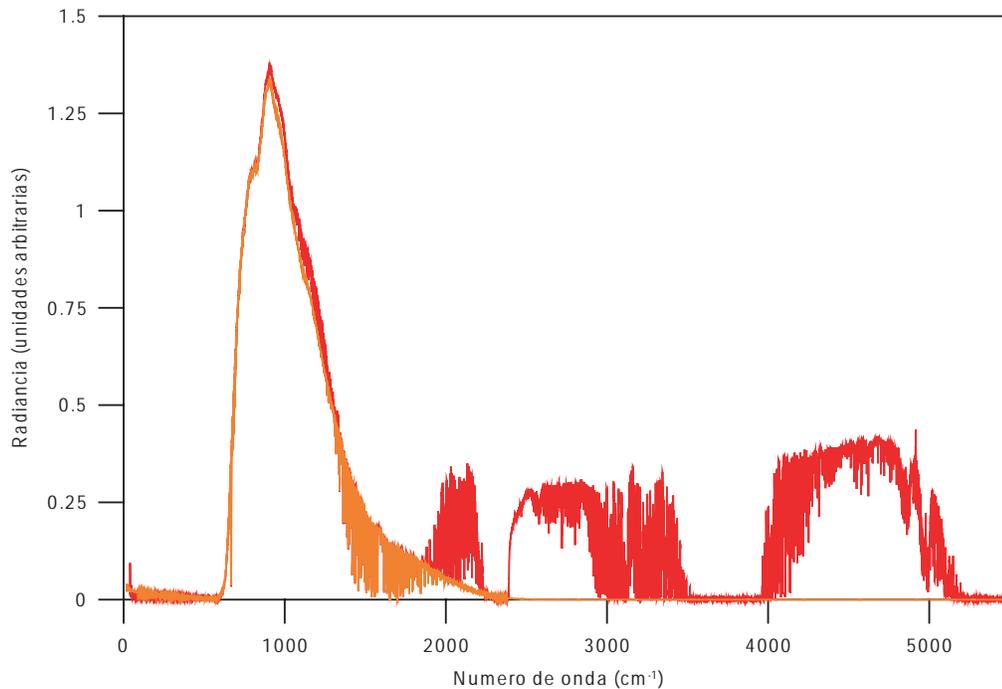


Figura 4.4: Espectro solar típico obtenido en la UNAM (rojo) y espectro de malla (anaranjado).

- Segunda corrección: Para ser consistentes en todos los casos, se corrige la posición en las unidades relativas de intensidad para no tener intensidades por abajo de cero. Para esto, se escala el espectro medido utilizando un polinomio de grado 6. En la figura 4.5 se muestra un ejemplo de un espectro después de la primera y segunda corrección.

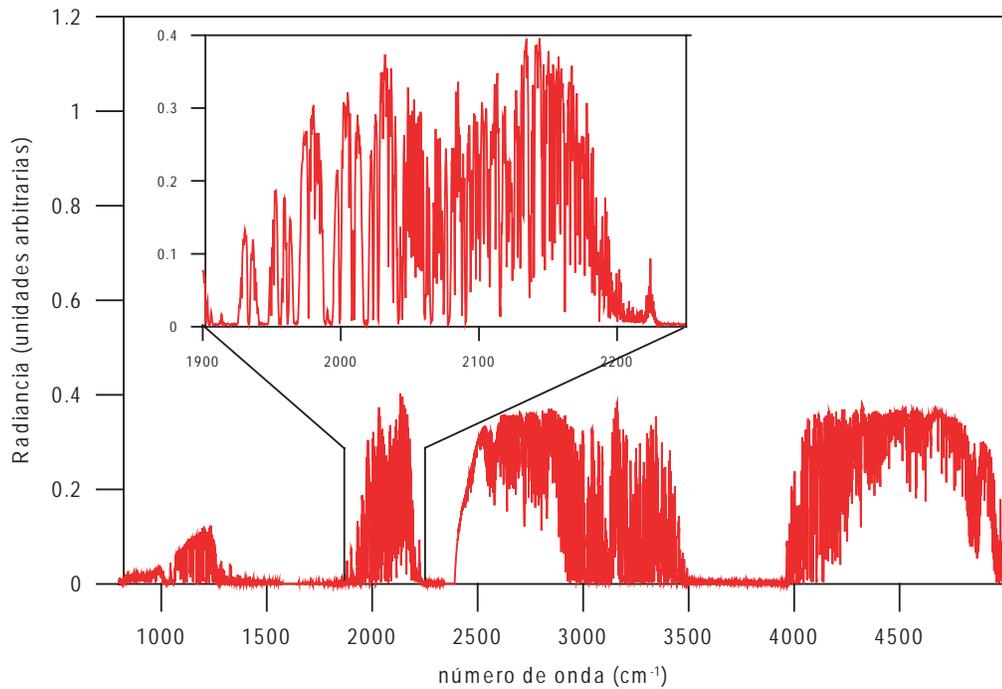


Figura 4.5: Espectro solar típico después de la primera y segunda corrección. El acercamiento en la región de absorción del CO se muestra en la ventana de arriba.

- Tercera corrección: Para empezar el análisis de recuperación de la densidad de columna de CO, es necesario realizar un control de calidad y escoger aquellos que podrán ser usados para el análisis. Esto sirve, por ejemplo, para discriminar las mediciones en las que hay nubes, el SIGIS no mide, el SIGIS se para o mide donde no hay sol o cuando el SIGIS se satura, etc. Los parámetros para hacer este control de calidad son principalmente enfocados en la región de absorción del CO e incluyen una intensidad del sol escogida de manera arbitraria.

4.5. Mediciones con la luna

Aproximadamente 4 días anteriores y posteriores a la luna llena y con noches despejadas son ideales para obtener mediciones, ya que la mayor radiación proveniente de la luna es por la propia emisión de la luna que tiene al estar iluminada (aproximadamente 380 K) y no por la reflexión de la luz del sol Notholt (1994). En este caso no se utiliza un filtro y el detector funciona bastante bien, sin embargo, la propia emisión de la atmósfera y del instrumento no son despreciables por lo que se necesitan realizar mediciones de fondo. Durante la noche se obtiene un interferograma cada 5 mediciones en un tiempo aproximado de 15 segundos. La medición de fondo se intenta hacer cada hora en la misma dirección que la luna para obtener el mismo ángulo de cenit, pero a un lado de ella. Antes de realizar el análisis de espectros, se realizan los siguientes pasos de procesamiento de datos:

1. El primer paso es separar todos los interferogramas de mediciones de fondo y juntarlos en una carpeta. Por lo general en cada medición de fondo hay entre 8 y 12 interferogramas y para aumentar la relación señal-ruido, se promedian los interferogramas con la misma hora de medición, obteniéndose así un interferograma de fondo. Posteriormente cada interferograma de fondo es procesado realizando la transformada de Fourier, obteniendo el espectro característico con información que será de utilidad posteriormente, como la hora de medición, e intensidad de la medición de fondo.
2. Se calcula la transformada de Fourier a cada interferograma obtenido con la absorción lunar, obteniendo un espectro de absorción lunar y al igual que las mediciones de fondo, se promedian por cada diez espectros para aumenar la señal-ruido y obtener un espectro final que será el que se utiliza más adelante. Un espectro típico de absorción utilizando la luna llena y la emisión térmica de fondo se muestran en la figura 4.6.
3. Para cada espectro medido con la luna obtenida en el punto de arriba, existe uno de fondo cercano a la hora de medición, el cual es substraído obteniendo un espectro corregido en la región de absorción del CO como se muestra en la figura 4.7.

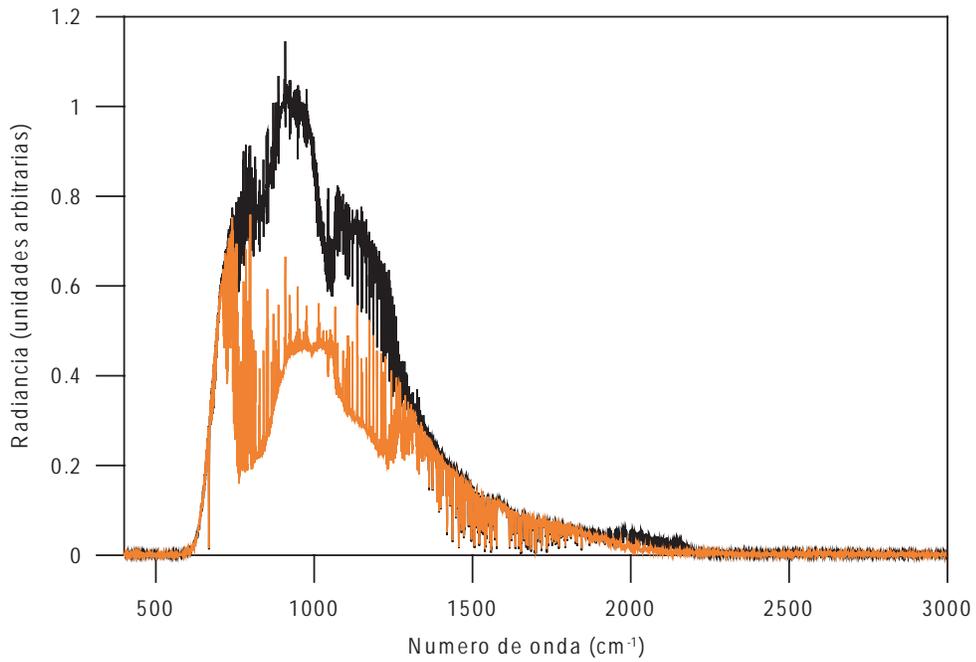


Figura 4.6: Espectro lunar en negro obtenido directamente después del primer paso y en anaranjado se muestra el espectro de fondo, que es la emisión térmica de la atmósfera y del instrumento, obtenido con el mismo ángulo de cenit y casi al mismo tiempo.

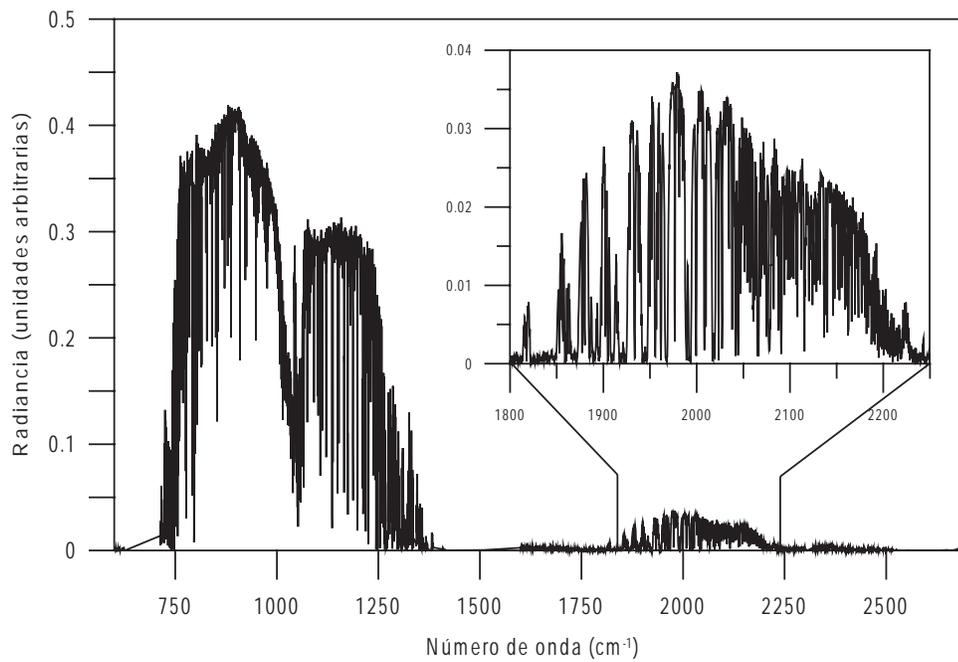


Figura 4.7: Espectro lunar corregido después del tercer paso y en el cuadro pequeño se muestra la región de absorción del CO.

4.6. Método de análisis de espectros

Para la obtención de la columna vertical de CO se han analizado los espectros de absorción solar y lunar corregidos mediante el código SFIT2 (versión 3.91), desarrollado conjuntamente entre la NASA, Langley Research Center, el National Center for Atmospheric Research (NCAR) y el National Institute of Water and Atmosphere Research (NIWA) en Lauder, Nueva Zelanda (Rinsland, 1998). Este algoritmo de transferencia de radiación y recuperación de gases ha sido desarrollado para el análisis de espectros de absorción en estaciones de la NDACC con una alta resolución espectral, y como veremos en la sección de resultados, funciona bastante bien a mediana resolución. El uso de SFIT2 para el análisis de espectroscopia solar en el IR con SFIT2 ha sido reportado por numerosos artículos, entre los más importantes para el caso de estudio que se presenta aquí se encuentran Clerbaux et al. (2008a), Barret et al. (2003), Rinsland et al. (2000b), Senten et al. (2008), Velazco et al. (2005), Gardiner et al. (2007), Sussmann and Buchwitz (2005), Yurganov et al. (2004), Pougatchev et al. (1998), entre otros. SFIT2 es utilizado para la obtención del perfil vertical y columna vertical total de diferentes gases (CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, N₂O, O₃, COH₂, SO₂, entre otros) que son utilizados para la validación de satélites o modelos de calidad del aire y para la comparación de algunos otros algoritmos de recuperación (Hase et al., 2003).

SFIT2 contiene todos los componentes necesarios para la recuperación del perfil vertical y de la columna vertical de CO a partir de espectros obtenidos en tierra en la región de absorción solar, es decir, contiene algoritmos para contemplar los efectos ópticos atmosféricos, modelo de transferencia de radiación (capítulo 2), utiliza datos característicos del instrumento (principalmente la función de línea del instrumento, ILS), absorciones del CO solar y el método de inversión revisado en el capítulo 3.

4.7. Parámetros del modelo a seguir utilizados en SFIT2

Aunque en este trabajo se obtiene como resultado final la columna total de CO, debido a la mediana resolución espectral de nuestro experimento, el SFIT2 obtiene la recuperación del perfil vertical en cada una de las 29 capas que son definidas en este trabajo. La longitud vertical de cada capa varía, comenzando en la superficie de

la Ciudad de México (2.260 km) y hasta la altura de 100 km como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.1: Lista de las capas (km) usadas en el análisis con SFIT2

2.260, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500,
5.000, 5.500, 6.000, 6.500, 7.000, 7.500,
8.000, 8.500, 9.000, 10.00, 11.00, 12.00,
13.00, 14.00, 15.00, 16.00, 17.00, 19.00,
22.00, 26.00, 41.00, 61.00, 70.00, 100.0,

Para considerar los factores ópticos en la atmósfera, SFIT2 cuenta con un modelo llamado RAYTRACE para calcular el factor de masa de aire y generar la densidad efectiva de temperatura y presión para cada una de las 29 capas. Para esto es necesario contar con el perfil vertical de temperatura y presión, estos fueron adquiridos por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) en la Ciudad de México dos veces al día. Los radiosondeos se llevan a cabo a las 00 y 12 horas (UT) desde la altura de la Ciudad de México a 30 km y de ahí es conectado a una atmósfera estándar hasta los 100 km que es utilizado en el algoritmo de SFIT2.

Los datos de densidad de temperatura y presión efectiva calculada con el modelo RAYTRACE son utilizados para contemplar los parámetros espectrales vistos en la sección 2.3 y que se encuentran en la base de datos de HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005). La intensidad de la línea es calculada de acuerdo a las funciones de partición rotacional y vibracional del CO.

Las líneas adicionales de CO observada en el espectro de absorción debido a la disociación del CO con una alta temperatura del sol son tomadas en cuenta yq que se traslapan con las líneas de absorción solar. SFIT2 asume una sola capa a 4500 K para calcular las líneas de CO solares con la fórmula empírica de Minnaert (Rinsland et al., 1982) dada por:

$$\frac{1}{R_v} = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{K_v U} \quad (4.1)$$

donde R_v es la intensidad residual (fracción continua de radiación solar absorbida),

R_c es la intensidad residual limitada, K_v es el coeficiente de absorción monocromático a un número de onda v , y U es la abundancia de CO en el sol; para estos datos se utilizan el modelo de integración solar descrito por Hase et al.

4.8. Modelo de Inversión

El modelo de inversión utilizado en SFIT2 asume la teoría de estimación óptima presentada en el capítulo 3. El método de estimación requiere la especificación de los siguientes parámetros de entrada: (1) el vector *a priori*, \mathbf{x}_a , es decir, la razón de mezcla en cada una de las 29 capas en el modelo atmosférico; (2) la covarianza de \mathbf{x}_a , es decir, \mathbf{S}_a , y (3) la covarianza de los errores en las mediciones, \mathbf{S}_y . Como se revisó en el capítulo 3, el problema de inversión está limitado a resolverse por mínimos cuadrados, en donde se busca minimizar la siguiente expresión:

$$\|y - F(x)\|_{\mathbf{S}_y^{-1}}^2 + \|x - x_a\|_{\mathbf{S}_a^{-1}}^2 \quad (4.2)$$

En la versión SFIT2 (rdrv.3.90) es posible utilizar una matriz de regularización $\mathbf{R} = \mathbf{S}_a^{-1}$ y sustituir a \mathbf{S}_a^{-1} por \mathbf{R} , donde \mathbf{R} tiene la propiedad de cambiar libre y empíricamente en la ecuación 4.2 sugerido por (Steck, 2002) y (von Clarmann, 2001). La expresión 4.2 entonces se ve de la siguiente manera:

$$[y - F(x)]^T \mathbf{S}_y^{-1} [y - F(x)] + (x - x_a)^T \mathbf{R} (x - x_a) \quad (4.3)$$

La no linealidad de la ecuación de transferencia, $\mathbf{F}(\mathbf{x})$, hace que requiera ser minimizada por una iteración de Gauss-Newton, tal como lo hace el algoritmo de SFIT2:

$$x_{i+1} = x_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{R})^{-1} \cdot [\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} [y - F(x_i)] - \mathbf{R}(x_i - x_a)] \quad (4.4)$$

donde \mathbf{K} , como vimos en el capítulo 3, es el jacobiano de \mathbf{F} con respecto a \mathbf{x} .

Como podemos ver en la ecuación 4.2, existen dos términos de importancia para obtener un buen resultado, uno es la información del *a priori* \mathbf{S}_a y otro la información del ruido de la medición \mathbf{S}_y . En la práctica, el verdadero estado *a priori* de la atmósfera \mathbf{x}_a y su covarianza \mathbf{S}_a no es conocido, en la teoría de estimación óptima la selección del perfil de \mathbf{x}_a está basada en la mejor información disponible y la \mathbf{S}_a

es ajustada empíricamente. El perfil *a priori* de la razón de mezcla para el CO fue obtenido a partir de los datos del satélite MOPITT³ y el \mathbf{S}_a se restringe a que cambie únicamente en la capa de mezcla debido a la fuerte variación de CO en esta capa, como se puede apreciar en la figura 4.8. La principal ventaja de utilizar \mathbf{R} está destinada a tener la mejor estimación para un solo estado de la atmósfera y reducir el problema de incertidumbre del *a priori* para un posterior análisis (Steck and von Clarmann, 2001). Para iniciar el método de inversión, SFIT2 utiliza la matriz \mathbf{S}_y donde los elementos de las diagonales de \mathbf{S}_y^{-1} tienen el valor automático en SFIT2, correspondiente a la relación señal–ruido al cuadrado (SNR^2) del instrumento (SNR, por sus siglas en inglés). Las diagonales de S_y asumen que el error en cada longitud de onda es independiente.

La sensibilidad de la recuperación del perfil vertical o de la columna total de gases atmosféricos en función de la altura depende de los parámetros de entrada y de los objetivos particulares de estudio. La matriz de sensibilidad (*Averaging Kernel*) revisada en la sección 3.5 es la relación entre la cantidad recuperada y la verdadera cantidad que se encuentra en la atmósfera en función de la altura de la atmósfera. En este trabajo, el principal objetivo es estudiar la variabilidad de la columna de CO recuperada en los primeros kilómetros de la atmósfera terrestre y para corroborar que la sensibilidad de la recuperación es correcta en función de los parámetros de entrada, se calcula el *Averaging Kernel* con la ecuación vista en la sección 3.5. En la figura 4.9 se muestra la sensibilidad en función de la altura y en los primeros kilómetros, la sensibilidad tiene un valor aproximado de uno, que significa una buena sensibilidad en la zona sombreada y que representa el rango en el que varía la capa de mezcla en la Ciudad de México.

4.9. Ventana espectral

Para el análisis mediante espectroscopia en el IR por transformada de Fourier es común utilizar las llamadas micro-ventanas identificando las absorciones de gases más adecuadas. Las ventanas se eligen dependiendo de la resolución del instrumento, del gas de interés y de las interferencias presentes en ese rango espectral. Una ventana óptima es la que minimiza el error completo durante la recuperación de la columna (von Clarmann and Echle, 1998). La selección de la ventana espectral de 2110 a 2160

³Perfiles de CO disponibles en: <http://web.eos.ucar.edu/mopitt>

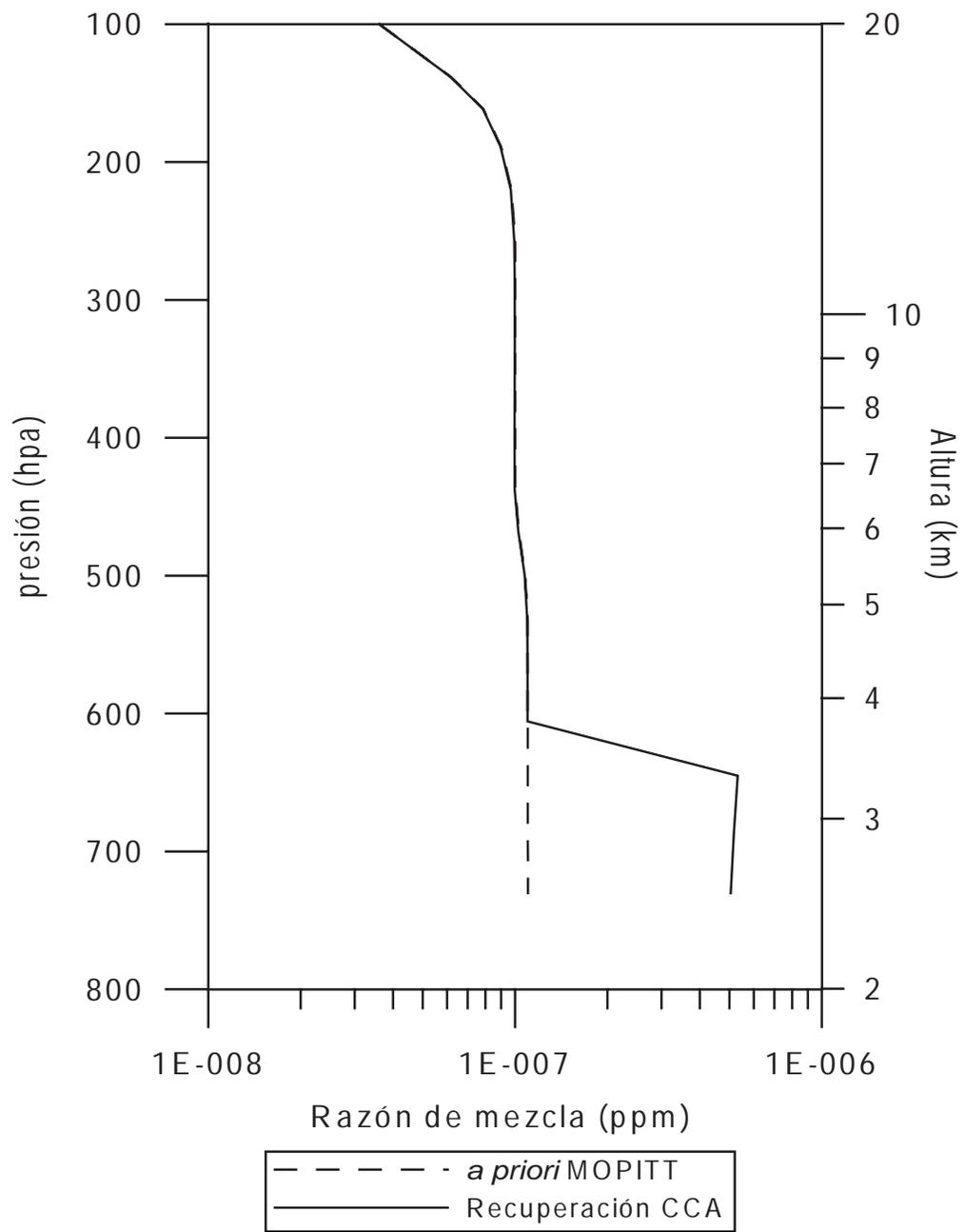


Figura 4.8: Perfil de CO *a priori* construido a partir de los datos de MOPITT y perfil recuperado en la Ciudad de México a partir de las mediciones en la azotea del CCA-UNAM.

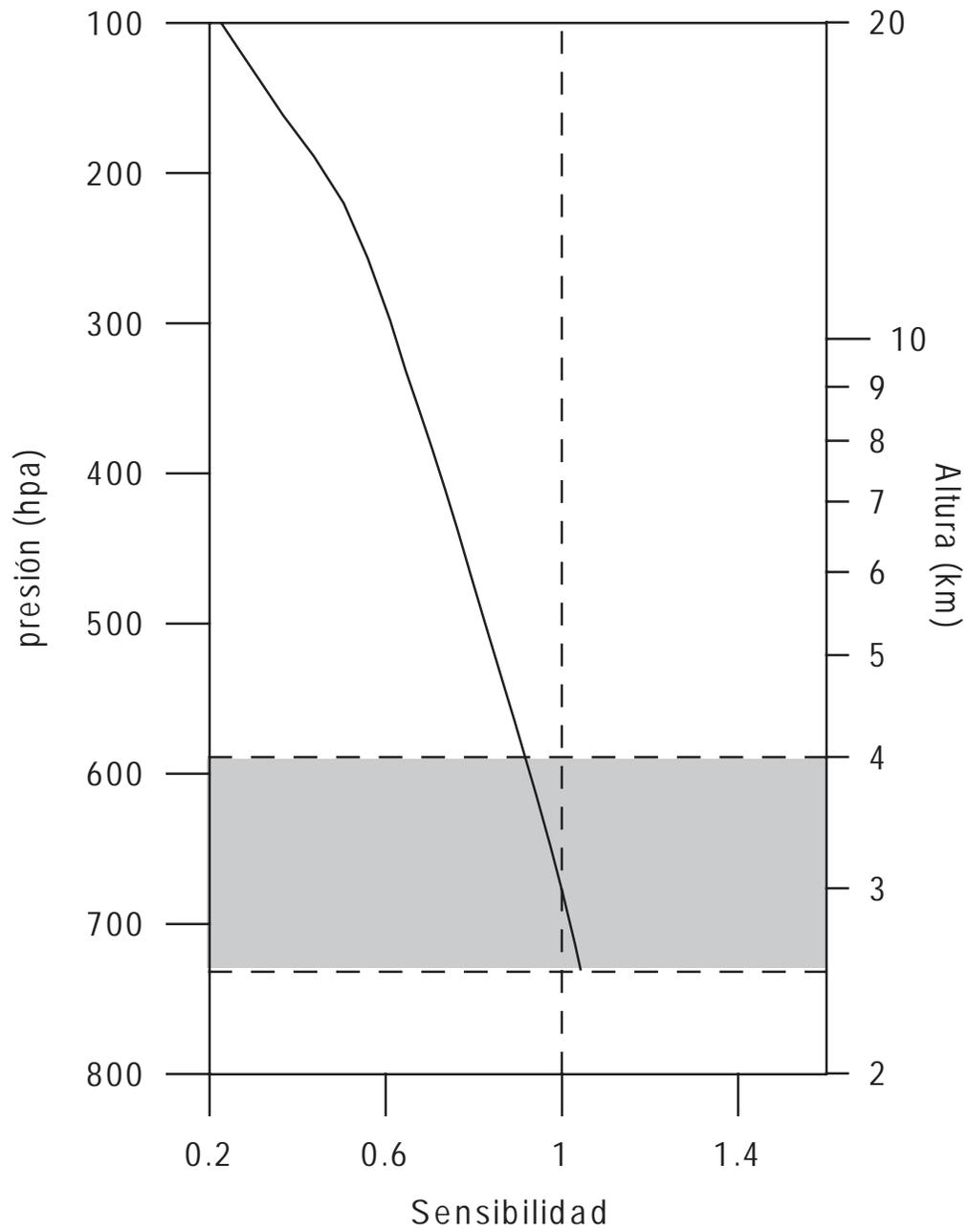


Figura 4.9: *Averaging kernel* obtenido con la optimización de los parámetros de entrada S_a y S_y que resultan del *a priori* y del ruido de la medición, respectivamente. La zona sombreada representa el rango de altura donde se encuentra la capa de mezcla en la Ciudad de México.

cm^{-1} para el análisis de CO fue llevado a cabo bajo las siguientes consideraciones: (1) La limitada resolución espectral de 0.5 cm^{-1} no permite obtener una ventana muy chica. (2) La ventana incluye las mejores líneas de absorción del CO que a su vez contienen el mínimo número de interferencias. (3) La elección de la ventana resulta en la mínima diferencia entre el espectro medido y el simulado con SFIT2. La desventaja más importante en tener una región amplia de análisis es que el tiempo de procesamiento es mayor para cada uno de los espectros. Para tener un menor tiempo, se requeriría una región más chica pero la resolución de nuestro espectrómetro no cuenta con la capacidad de separar las líneas de absorción del CO y en esta región es necesario tomar en cuenta las interferencias de CO_2 , H_2O y O_3 .

4.10. Optimización de la forma de línea del instrumento

Uno de los parámetros más importantes en la espectroscopia por transformada de Fourier es el conocimiento de la forma de línea del instrumento (ILS, por sus siglas en inglés) que es crucial para caracterizar al instrumento y por lo tanto reducir el error en la información recuperada de las mediciones (Hase et al.). Si el ILS del instrumento es indeterminado y simplemente se asume como perfecto, entonces surgen errores sistemáticos. Indiscutiblemente existen distorsiones del ILS que son causados por las diferencias del paso óptico de cada interferómetro debido a la desalineación, el movimiento imperfecto del espejo y por la diferencia que existe entre el FOV del espectrómetro y la que resulta con el telescopio.

El procedimiento de corrección está basado en la determinación de una función que modifique al interferograma que se obtiene tomando en cuenta los errores específicos de desalineación que son responsables de las distorsiones en el espectro. El interferograma real (medido) puede calcularse por la Transformada de Fourier (TF) del espectro ideal $S(\nu)$ y escribirse como:

$$I_m(x) = M(x)I(x) = M(x)TF^{-1}(S(*))(x) \quad (4.5)$$

donde, $M(x)$ es la función característica del instrumento, $I(x)$ es el interferograma ideal y $TF^{-1}(S(*))(x)$ es la TF en el dominio del desplazamiento. Aplicando la TF

en ambos lados de la ecuación 4.5 se obtiene la siguiente expresión en el dominio de la frecuencia:

$$TF(I_m(*))(\nu) = TF(M(*)I(*))(\nu) = \int [TF(M(*), \nu, \nu')S(\nu')]d\nu' \quad (4.6)$$

en donde $S(\nu')$ es el espectro real medido con una diferencia de paso óptico infinita y la integral se desarrolla sobre todo el dominio del espectro medido. La TF de la función de modulación de la ecuación 4.6 da la respuesta a la forma de la función de línea del instrumento (ILS), como se ve a continuación:

$$S_c(\nu) = \int ILS(\nu - \nu')S(\nu')d\nu' \quad (4.7)$$

donde $S_c(\nu)$ es el espectro calculado a partir del espectro medido $S(\nu')$ y el $ILS(\nu - \nu')$ es la función de línea en la frecuencia ν' . Así mismo la componente en $M(x)$ debido a la función de distorsión puede ser determinada por la TF de el ILS (Bianchini and Raspollini, 2000).

Para un interferómetro ideal, libre de aberraciones ópticas, la función ILS esta dada por la TF de la función $M(x)$, que describe el movimiento finito del espejo de manera ideal. Esta apodización describe la truncación de señal como el producto de la señal original y la función de truncación, que es usualmente llamada función furgón (Boxcar, en idioma inglés. Ver figura 4.10) descrita como:

$$B(D) = \begin{cases} 0 & \text{para } \left| \frac{x}{2D} \right| \geq 1/2 \\ 1 & \text{para } \left| \frac{x}{2D} \right| < 1/2 \end{cases} \quad (4.8)$$

Aplicándole a la ecuación anterior la TF en unidades de amplitud que se extienden desde +D a -D obtenemos la función ILS (ecuación 4.9) de un interferómetro ideal y libre de aberraciones ópticas que opera con radiación perfectamente colimada (figura 4.10). En esta función, la ILS es independiente de ν' y la integral en la ecuación 4.7 se convierte en una integral de convolución. En nuestro caso, la función boxcar va de ($x=-1.8$) a el máximo valor permitido por el instrumento ($x=1.8$ cm).

$$ILS(\nu - \nu') = 2D \text{sinc}(2\pi D\nu) \quad (4.9)$$

Una típica solución experimental para caracterizar y ajustar la función ILS de un espectrómetro es medir exactamente la diferencia de paso óptico del interferograma

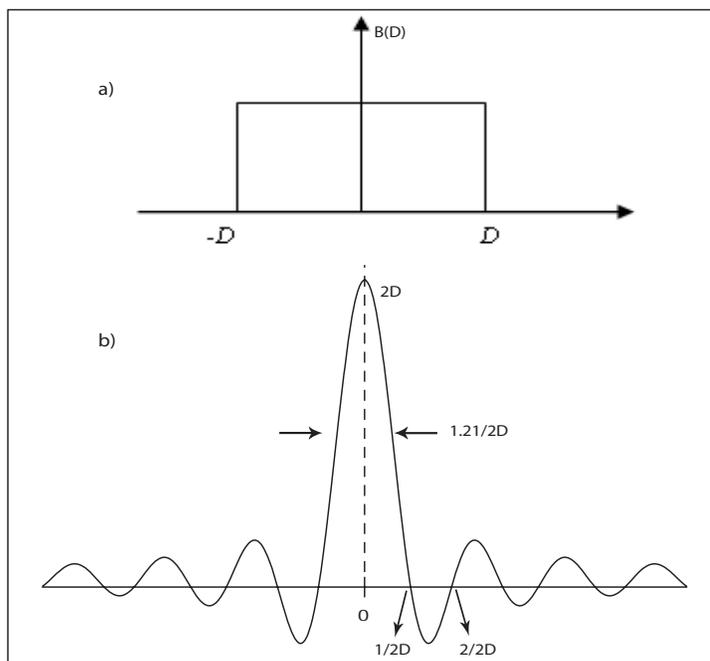


Figura 4.10: (a) La señal de truncación boxcar. (b) Transformada de Fourier de la función boxcar que se extiende de $-D$ a D .

utilizando una fuente monocromática como un láser, lo que resulta en la modulación versus diferencia de paso óptico. Aunque este método es sencillo, el método del láser tiene algunas desventajas prácticas y se necesita hacer bajo condiciones muy controladas y conocer de manera muy bien el interferómetro (Bianchini and Raspollini, 2000). Hase et al. muestra cómo conocer el ILS de espectrómetros a alta resolución (0.001 cm^{-1}) a través de mediciones de absorción con una celda llena de un gas puro con condiciones de temperatura y presión controladas utilizando una fuente de radiación infrarroja y obtener el ILS mediante el código de recuperación LINEFIT.

Procedimiento experimental para obtención del ILS

Uno de los parámetros más importantes para caracterizar el ILS es el campo de visión del instrumento (FOV, por sus siglas en inglés) ya que al tener un detector con un área finita, la radiación que llega a él se ve modificada dependiendo del FOV presente en el interferómetro ocasionando un ensanchamiento de la ILS y un desfase en la frecuencia. En este trabajo el FOV del instrumento no se conoce bien ya

que el método de medición con SIGIS contiene un telescopio, e imperfecciones en el acoplamiento, que hacen que el FOV nominal del interferómetro no sea de 35 mrad. Uno de los parámetros más adecuados para evaluar y minimizar el error en la recuperación de la columna es el espectro residual, que es la diferencia entre el espectro calculado y el medido. El espectro residual se puede cuantificar calculando la raíz cuadrada media (RMS, por sus siglas en inglés: Root Mean Square). En la figura 4.11 se muestra un ejemplo de una comparación entre el espectro medido y el simulado en la región de absorción del CO utilizando la radiación solar. En la parte de abajo de la figura se aprecia el resultado del espectro residual.

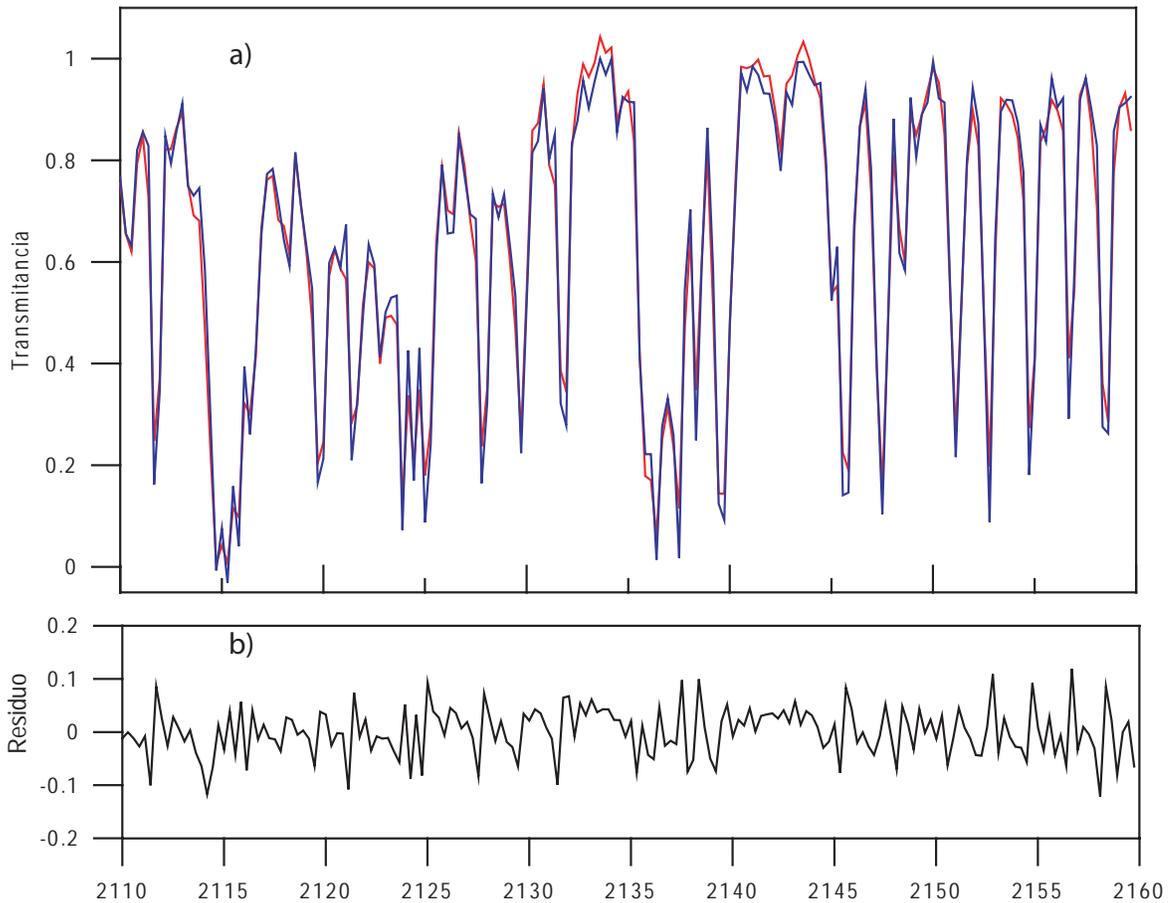


Figura 4.11: (a) Espectro solar medido (rojo) y simulado con SFIT2 (azul). (b) Residuo del espectro medido y simulado (RMS).

Para conocer el FOV que minimice el RMS en el espectro residual se escogieron dos mediciones con diferentes ángulos de cenit (63.7° y 36.1°) y se hizo el análisis con SFIT2 para diferentes FOV (desde 30 hasta 50 mrad). En la figura 4.12a se observa claramente que el menor RMS obtenido se presenta con un con FOV de 41.5 mrad para un ángulo de cenit de 63.7° . También se puede apreciar que a menor FOV la columna de CO disminuye y cuando aumenta el FOV la columna aumenta (figura 4.12b). El resultado para el ángulo de cenit de 36.1° es similar aunque no se presenta en la figura.

El resultado de la figura 4.12 muestra que el FOV es un factor muy importante en el análisis y recuperación de la columna de CO. Para saber más acerca de la dependencia del FOV con el RMS y su impacto en la columna de CO se analizaron una serie de espectros durante un solo día con diferentes ángulos de cenit. Para cada espectro se introdujo un FOV desde 30 a 50 mrad y se evaluó en cada uno de éstos, obteniendo la densidad de columna en cada FOV y el RMS que contiene la diferencia del espectro medido con el calculado. En todos los casos el mejor FOV fue el de 41.5 mrad y al final de cada espectro se analizó la columna con este FOV y se comparó con el FOV nominal como se muestra en la figura 4.13.

Con el código LINEFIT es posible obtener la ILS de manera precisa, pero se necesitan tener una resolución alta en el espectrómetro para poder separar las líneas de forma adecuada, además de que las condiciones de temperatura, presión y concentración deben ser constantes y bien conocidas. En total LINEFIT utiliza 42 parámetros que deben conocerse para poder hacer la recuperación del ILS de esta forma (Hase et al.). Sin embargo, es posible conocer la simulación del ILS que resulta con el mejor FOV obtenido (41.5 mrad). Para hacer esto se midieron espectros de absorción utilizando una celda con una cantidad conocida de CO puro y se utilizó el código de recuperación y simulación de ILS LINEFIT, en donde se obtiene la simulación del ILS con un FOV de 41.5 mrad y un paso óptico de 1.8 cm, obteniendo la ILS de la figura 4.14.

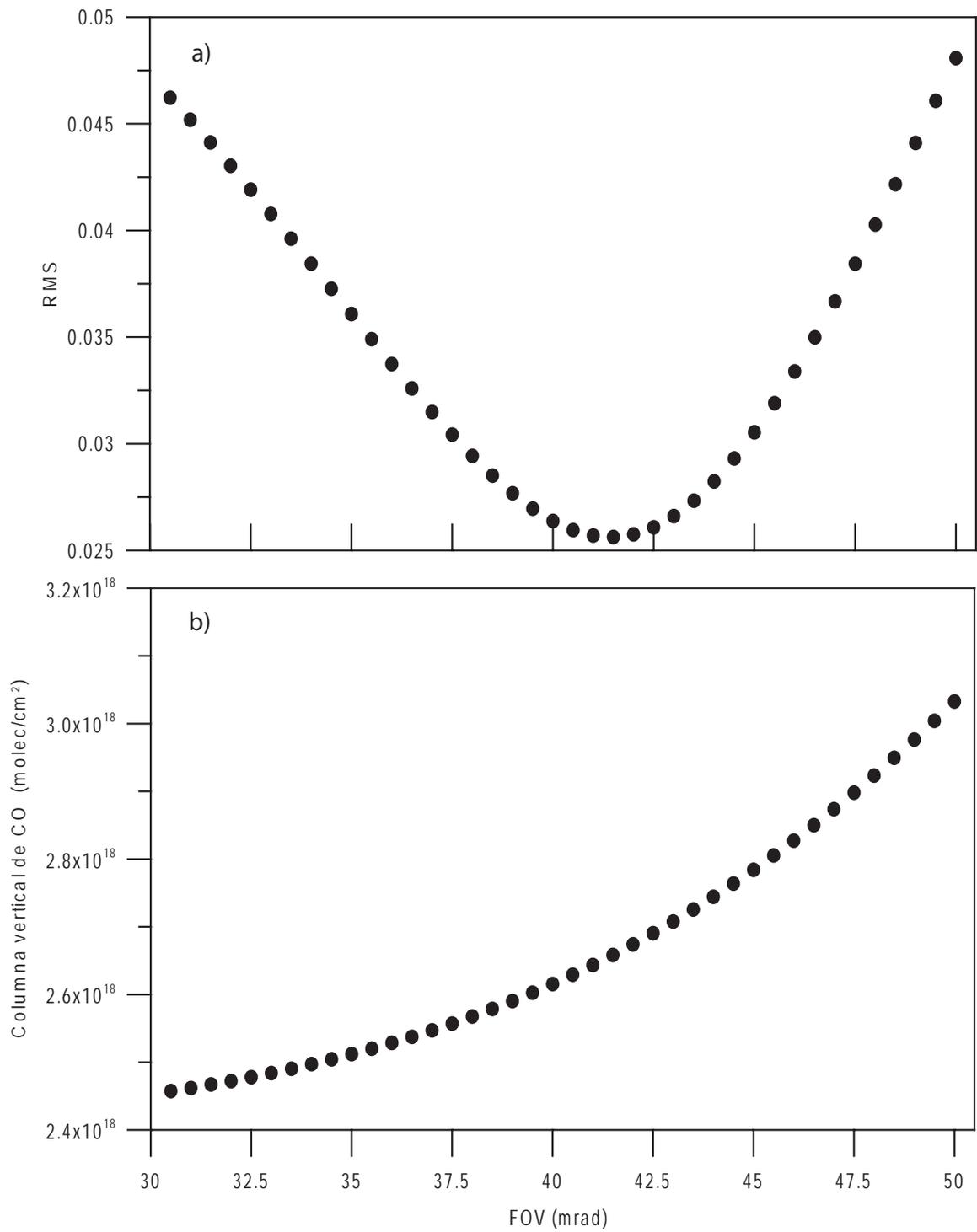


Figura 4.12: (a) RMS para diferentes FOV de un espectro solar típico con un ángulo de cenit de 63.7°. (b) Columna vertical de CO con diferentes FOV.

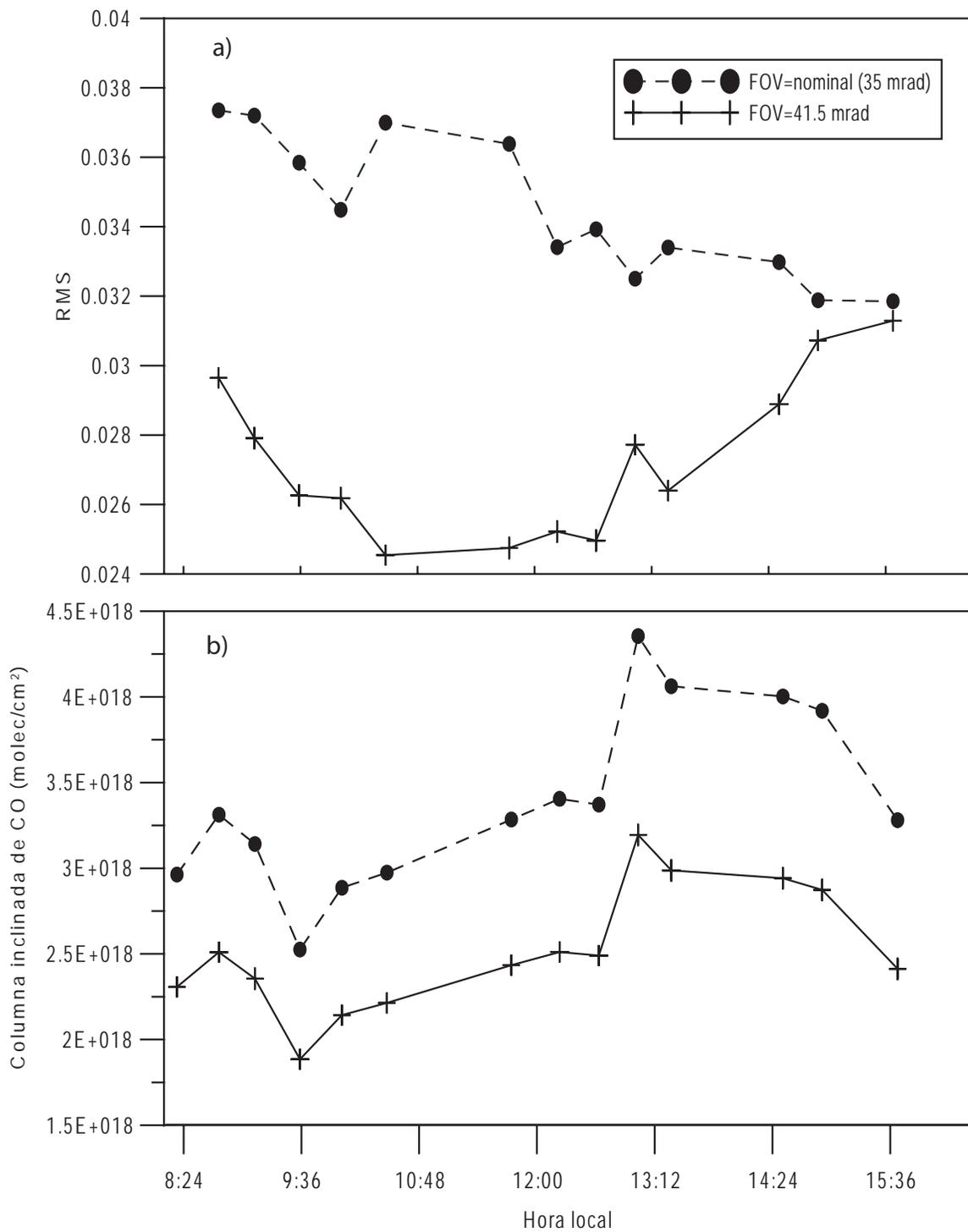


Figura 4.13: (a) Comparación del RMS obtenido usando el FOV optimizado de 41.5 mrad y el nominal de 35 mrad. (b) Columna vertical que resulta de CO con un FOV de 41.5 mrad y con el FOV nominal.

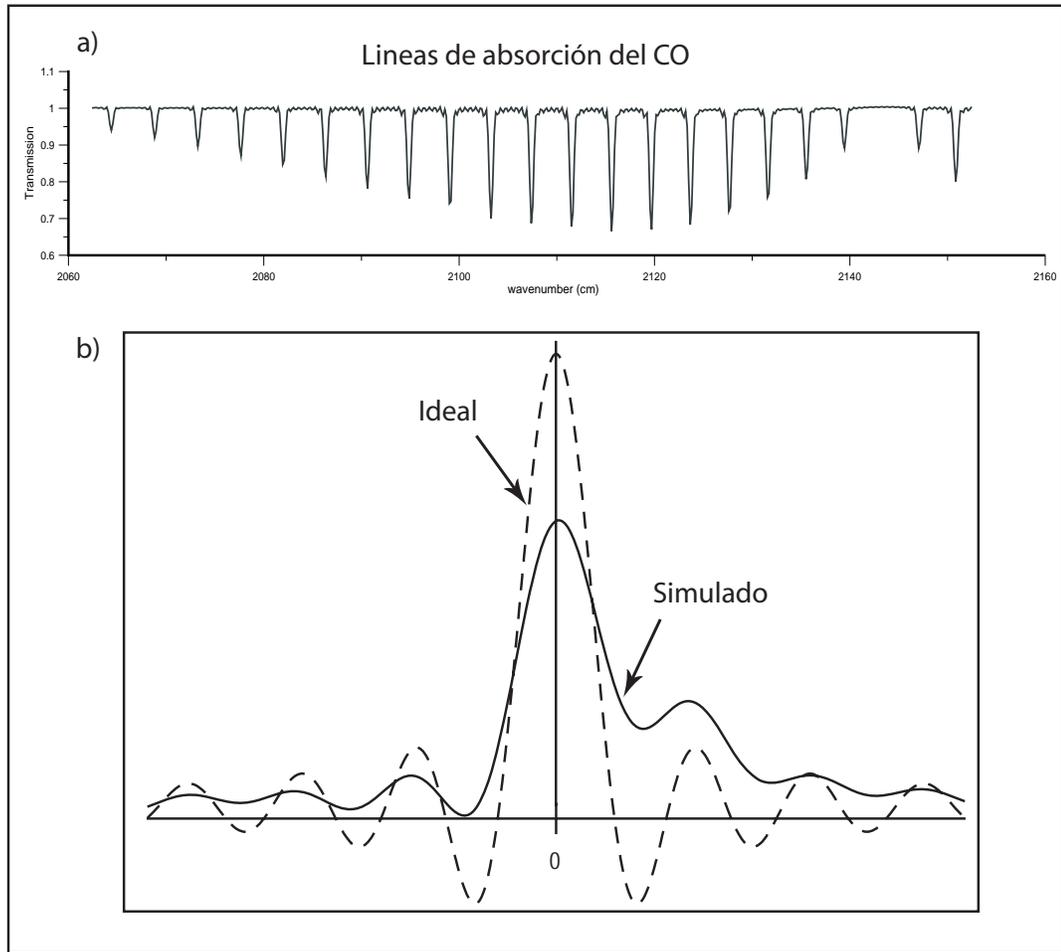


Figura 4.14: (a) Líneas de absorción del CO puro medidas en el laboratorio. (b) Utilizando el FOV de 41.5 mrad y los espectros de CO puro se obtiene la simulación del ILS con el código LINEFIT y se compara con la función boxcar ideal.

4.11. Evaluación experimental de la recuperación de la columna de CO

Lo descrito en la sección anterior es para optimizar y dar el mejor parámetro para caracterizar el ILS, pero con el objetivo de conocer qué tan bueno es el valor recuperado de la columna de CO a partir de los parámetros introducidos en SFIT2, se midieron espectros de absorción solar utilizando el telescopio del SIGIS como una celda e inyectando cantidades conocidas de CO, creando una serie de espectros de calibración a diferentes concentraciones. El día 24 de febrero del 2009 se realizó este experimento en la azotea del CCA, en donde se obtuvieron una serie de espectros de absorción solar a diferentes concentraciones conocidas. El experimento se hizo a medio día asumiendo que el ángulo de cenit no cambia significativamente. El esquema de este experimento se describe en la figura 4.15.

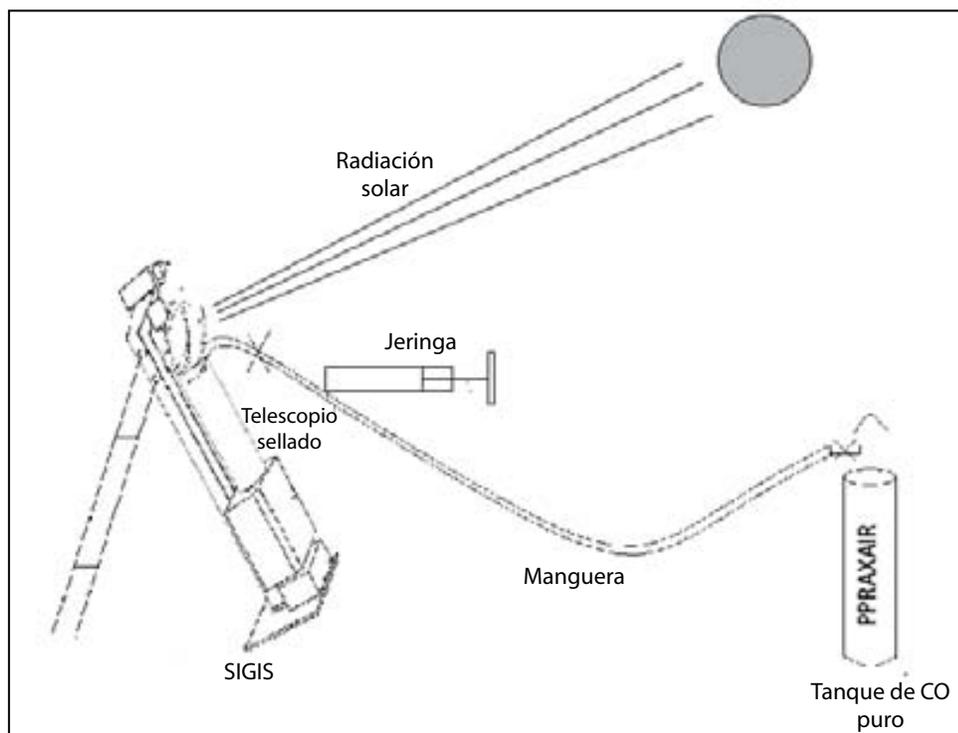


Figura 4.15: Experimento de calibración. Se realizó la inyección de 5 mL de gas CO puro en cada medición a una manguera de taygon que va directamente al telescopio previamente sellado.

Se tapó lo mejor posible el telescopio del SIGIS poniendo antes una manguera de tygon de 0.5 cm de ancho dentro del telescopio y por fuera tapada con un tornillo de presión, el SIGIS se optimizó para que midiera cada 20 interferogramas (aproximadamente 30 segundos) y se iba añadiendo en cada medición 5 mL de CO con una jeringa *gas-tight* para cromatografía de gases. Entre las mediciones, el SIGIS necesita 5 segundos para rastrear nuevamente la mayor intensidad del sol, tiempo que se aprovechó para inyectar nuevamente otra cantidad igual de CO.

Se analizaron los espectros obtenidos mediante el código SFIT2 con el ILS optimizado en la sección anterior y se obtuvo la serie de tiempo como se muestra en la figura 4.16. La correlación entre la recuperación mediante SFIT2 y la columna inyectada se muestra en la parte de abajo de la figura 4.16. Aunque la precisión del experimento es limitada por los errores presentes (estimación de la cantidad de CO inyectada y el sellado imperfecto del telescopio) este experimento es importante para conocer el error en la recuperación de la columna y para mostrar que el ILS optimizado es el adecuado.

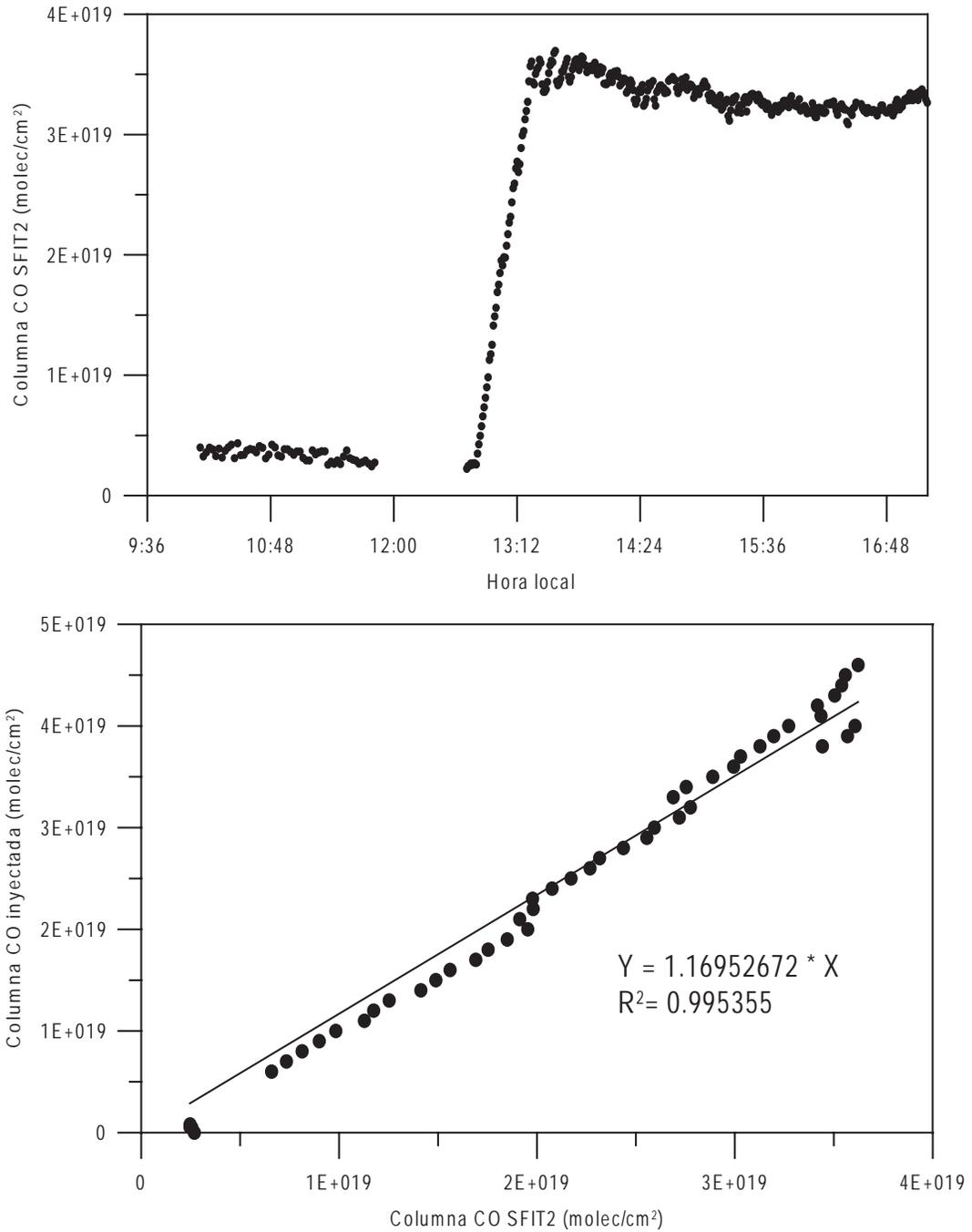


Figura 4.16: Arriba: Recuperación de la columna de CO durante la inyección de CO en un intervalo constante de tiempo. Abajo: Correlación entre la recuperación con SFIT2 y la columna inyectada.

Capítulo 5

Resultados

El número total de mediciones usables después del control de calidad y filtrado de datos para poder reportar los resultados durante el periodo de octubre del 2007 a enero del 2009 en la Ciudad de México es de 25238 en 134 días mediante espectroscopia de absorción solar y 1058 mediciones en 39 días con espectroscopia de absorción lunar. Estos espectros fueron analizados mediante el código de recuperación SFIT2 en un servidor con siete procesadores en paralelo (Marca Dell, modelo power edge 1900, 12 Gb de memoria RAM). El tiempo estimado para el análisis de cada espectro es de alrededor de cinco minutos. El total de datos incluidos en este periodo puede ser procesado en aproximadamente un mes con este servidor. El resultado para cada medición contiene un archivo de 2.80 MB con los parámetros de entrada, como el espectro, el ILS usado, el vector *a priori*, los perfiles verticales de temperatura, presión y el factor de masa de aire; los parámetros más importantes de salida son la columna vertical de CO, los espectros simulado y medido, el RMS y la matriz K que sirve para calcular la altura a la que se tiene alta sensibilidad en la recuperación de la columna de CO.

En la sección 5.1 se muestran las mediciones que fueron llevadas a cabo en noviembre-diciembre del 2007 y noviembre del 2009 en Alzomoni. Esas mediciones fueron con el objetivo de conocer la columna de CO y su variabilidad arriba de la capa de mezcla, obtener un valor de fondo y así poder conocer la cantidad representativa debido a las emisiones de la Ciudad de México. En la sección 5.2 se presenta los promedios diarios de la columna de CO, comparando la variabilidad durante el día y la noche y a través de los promedios mensuales se obtiene por primera vez en la Ciudad de México la tendencia anual de la columna de CO durante el día y la noche con la técnica de espectroscopia FTIR. Para identificar las diferencias entre las emi-

siones de CO durante los días laborales y los fines de semana, se presenta el promedio de CO en cada día de la semana en la sección 5.3. La variación diurna de la columna de CO, las diferencias con la concentración medida en superficie y la reconstrucción de la altura de la capa de mezcla (ACM) se presentan también en la sección 5.3, en donde se utiliza la concentración de CO medida en 5 estaciones de monitores en superficie (RAMA), la columna de CO medida en la Ciudad durante este trabajo y las mediciones de fondo para conocer la ACM con un novedoso método. Las fuentes de errores sistemáticos y los resultados de precisión estimados a partir de la columna de CO recuperada se muestran en el apéndice A.1 de este trabajo. Debido a la gran cantidad de mediciones y de información, la estadística de los resultados se realiza en IDL y las gráficas presentadas en Grapher 4.0.

Los valores de columna total de CO se reportan en $moléculas/cm^2$. Como se menciono antes, la mediana resolución del espectrómetro FTIR no permite obtener perfiles verticales, que normalmente es reportado como concentración en ppm en función de la altura. El valor de columna total de CO no se puede reportar en valor de ppm o densidad ya que generalmente la atmósfera no es homogénea y solo nos interesa saber el valor total de CO independiente de la altura¹.

5.1. Columna de CO medida arriba de la capa de mezcla

Para conocer un valor representativo de la columna de CO arriba de la capa de mezcla y separar esta contribución de la columna en la capa más cercana a la superficie de la Ciudad de México, los espectros de absorción solar y lunar obtenidos en Alzomoni (4010 msnm), localizado a 60 km al sur este de la Ciudad de México, fueron analizados. A partir de estos espectros, la columna total de CO es obtenida de manera similar a la descrita en el capítulo 4 para la Ciudad de México, con excepción de la altura inicial de 4010 msnm y la adaptación de la matriz de covarianza del *a priori*, la cual fue adaptada asumiendo que Alzomoni está arriba de la capa de mezcla y que la troposfera libre está bien representada por el perfil vertical *a priori* obtenido por el satélite MOPITT.

¹En el apéndice A.2 se revisa el concepto de columna total con más detalle.

Los resultados de las mediciones hechas entre el 29 de noviembre al 2 de diciembre del 2007 y en noviembre del 2008 se presentan en la figura 5.1. En ambas campañas las condiciones fueron de cielo despejado en las mañanas y con ligeras nubes por la tarde. Las noches fueron despejadas y con luna llena, aunque durante este período hubieron ligeras nubes limitando el número de mediciones por las noches.

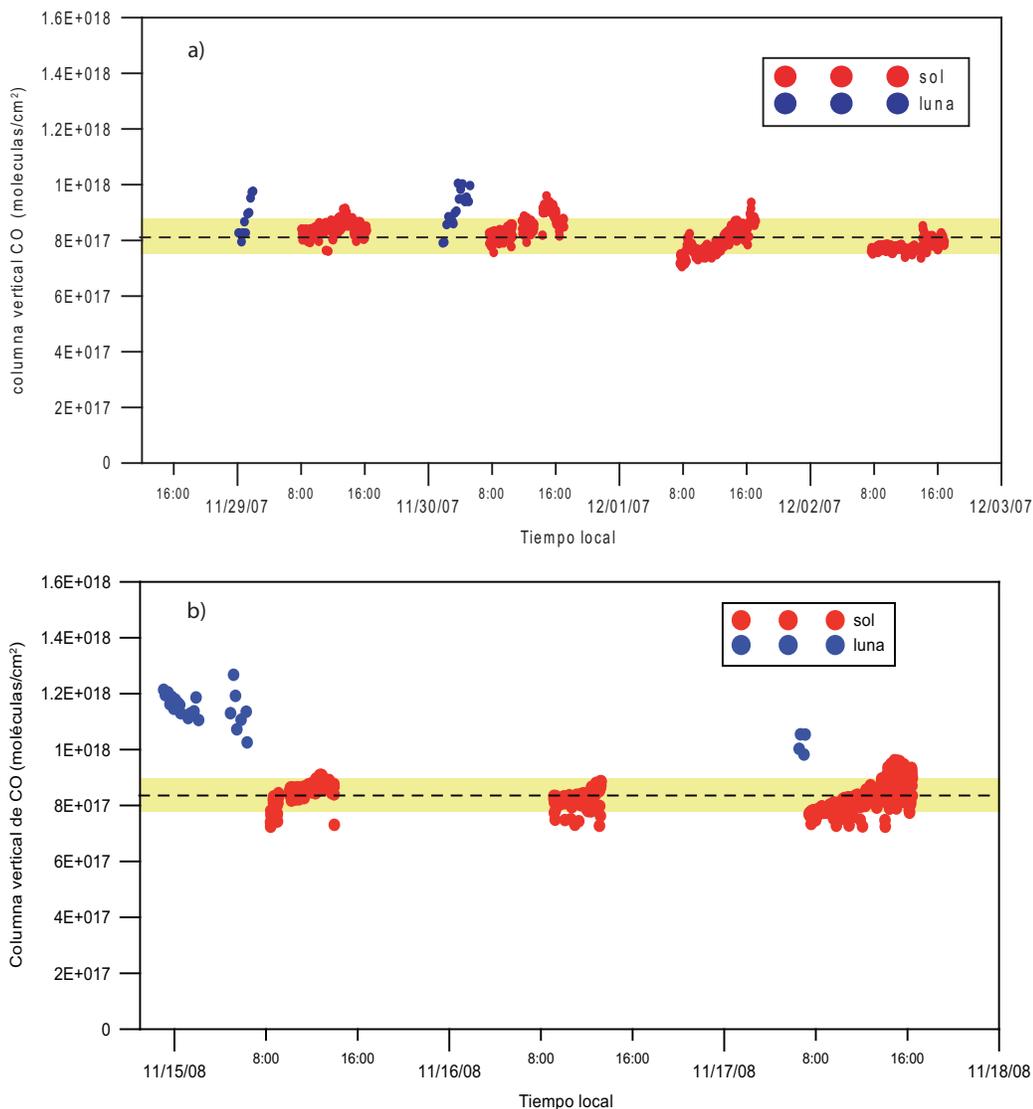


Figura 5.1: Columna de CO obtenida en Altzomoni mediante espectros de absorción solar (rojo) y lunar (azul) durante la campaña del 28 de noviembre al 2 de diciembre del 2007 (a) y del 14 al 18 de noviembre del 2008 (b). La línea discontinua representa el valor promedio en ambos casos junto con la desviación estándar entre las 9 y 12 horas con la barra de color.

Tabla 5.1: Resultados de la columna de CO (10^{18} moléculas/cm²) obtenida arriba de la capa de mezcla (Altzomoni) en la campaña del 2007.

	Todo el día-sol	(9-12) hrs con sol	Con luna
Mínimo	0.71	0.71	0.79
Máximo	0.98	0.96	1.0
Promedio	0.81 ± 0.04	0.83 ± 0.05	0.90 ± 0.06
Desv estándar	0.04	0.05	0.06
Número	814	371	27

No existe una gran diferencia en el promedio de la columna de CO durante el día y se puede observar que permanece casi constante durante ambas campañas (figura 5.1). Si observamos con más detalle dos días diferentes, uno del 2007 y otro del 2008 (figura 5.2), se aprecia que la columna de CO se incrementa ligeramente a medio día y por la tarde. Esto sugiere que la capa de mezcla crece arriba de los 2 kilómetros y que la contaminación urbana llega a la altura de Altzomoni y sobre ésta. Este resultado concuerda con un reciente estudio que presenta las propiedades de los gases y aerosoles en este mismo sitio (Baumgardner et al., 2009). En este estudio la influencia antropogénica detectada durante las tardes es por todas las regiones alrededor de Altzomoni y no solo por la Ciudad de México.

De los resultados presentados en estas pequeñas campañas y de los estudios previos en este sitio, podemos suponer que Altzomoni está normalmente arriba de la capa de mezcla convectiva antes del medio día. En las tablas 5.1 y 5.2, se muestran los resultados completos de la columna total obtenida de mediciones de absorción solar y lunar en las dos campañas en Altzomoni. El valor promedio de $(0.83 \pm 0.05) \times 10^{18}$ moléculas/cm² entre las 9 y 12 horas en el 2007 está en el rango esperado para esta latitud y altitud en el hemisferio norte, como en las estaciones de NDACC (Izaña 28 °N, 2360 msnm, Jungfraujoch 47 °N, 3580 msnm, Zugspitze 47 °N, 2964 msnm) reportadas por Gardiner et al. (2007) en el mismo periodo de mediciones. Para el periodo del 2008 se obtiene un valor promedio de $(0.85 \pm 0.04) \times 10^{18}$ moléculas/cm² y como vemos, no cambia mucho en un año. Para un futuro análisis se utilizará el valor de $(0.84 \pm 0.05) \times 10^{18}$ moléculas/cm² que corresponde a la columna promedio de fondo del 2007 y 2008 y que asumimos que es de una atmósfera “limpia” arriba de 4 km.

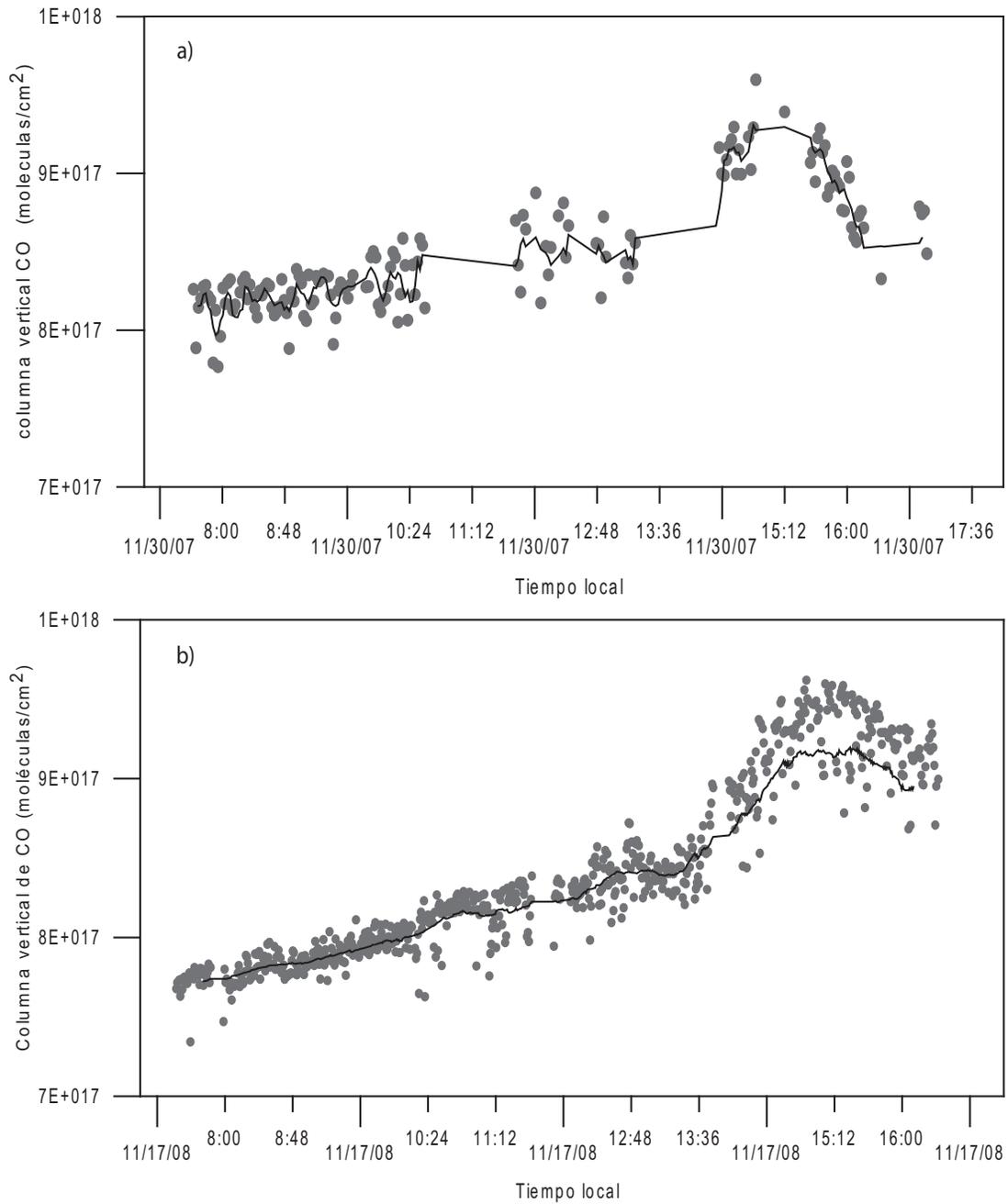


Figura 5.2: Columna de CO del día viernes 30 de noviembre del 2007 (arriba) y del lunes 17 de noviembre del 2008 (abajo) obtenidas mediante espectros de absorción solar en Altzomoni. La línea negra representa la tendencia como un valor promedio móvil de 51 puntos. Después del medio día la ACM llega a una altura mayor que Altzomoni.

Tabla 5.2: Resultados de la columna de CO (10^{18} moléculas/cm²) obtenida arriba de la capa de mezcla (Altzomoni) en la campaña del 2008.

	Todo el día-sol	(9-12) hrs con sol	Con luna
Mínimo	0.72	0.72	0.98
Máximo	0.99	0.96	1.3
Promedio	0.84 ± 0.05	0.85 ± 0.04	1.13 ± 0.07
Desv estándar	0.05	0.04	0.07
Número	1310	878	27

A pesar de que la capa de mezcla alcanza la altura de Altzomoni después del medio día, el promedio de la columna de CO durante todo el día es similar al promedio obtenido antes del medio día. Durante las noches del 2007 y con mayor claridad en las noches del 2008 se obtiene que la cantidad de CO medida alcanza valores mayores que en el día debido a que la capa de mezcla convectiva llega a una altura mayor a la de Altzomoni llevando consigo al CO que tiene un tiempo de vida de más de 2 semanas y quedará en la troposfera alta y en la capa residual.

5.2. Columna de CO en la Ciudad de México

Los resultados de la columna total promedio diaria de CO medida en la UNAM durante el día y la noche de octubre del 2007 a enero del 2009 se muestran en la figura 5.3. Los datos de la figura 5.3a son expresados como los valores diarios entre las 9 y las 12 horas (cuando la capa de mezcla no llega a una altura mayor que Altzomoni) y la línea punteada en ambas gráficas representa el valor promedio y la desviación estándar ($0.84 \pm 0.05 \times 10^{18}$ moléculas/cm²) medida en Altzomoni. De acuerdo a la figura 5.3b, la cantidad de CO presente en la atmósfera es menor durante las noches y esto es claro debido a la menor emisión de contaminantes por vehículos e industria y a la menor intensidad del viento en la capa de mezcla. En la figura 5.4 se compara de una mejor forma las mediciones en el día y la noche ya que se muestran los días en que las mediciones coinciden de manera ininterrumpida durante el día y la noche.

Existe una gran variabilidad de la columna que se puede explicar mediante tres mecanismos principales: 1) La emisión de CO la cual presenta un patrón diurno dependiente de las actividades industriales y del sector transporte dentro de la Ciudad,

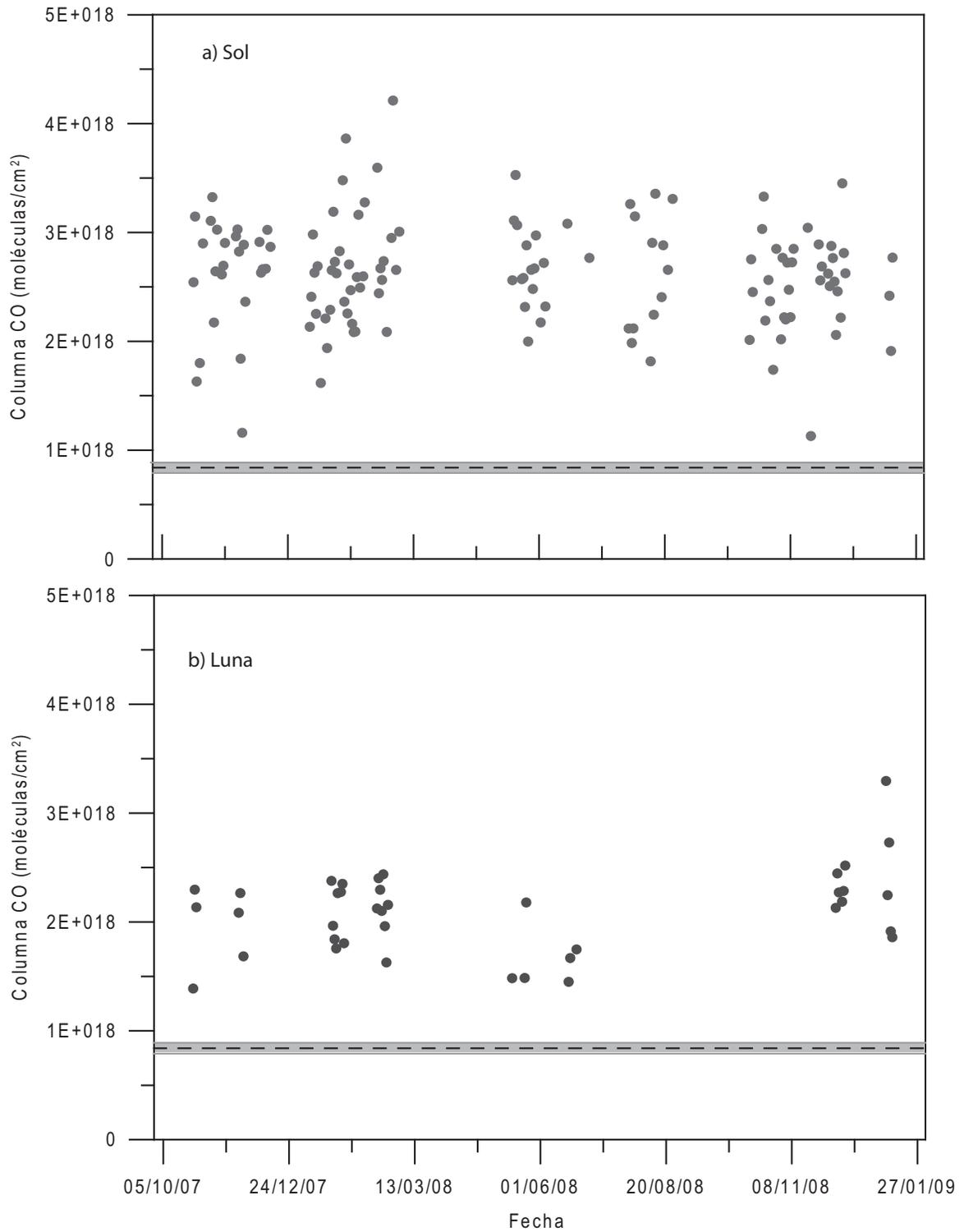


Figura 5.3: Serie en tiempo del promedio de la columna diaria de CO obtenida de octubre del 2007 a enero del 2009 mediante espectroscopia de absorción solar de las 9-12 horas (arriba) y lunar (abajo). La línea punteada representa la columna promedio de CO de fondo obtenida en Alzomoni.

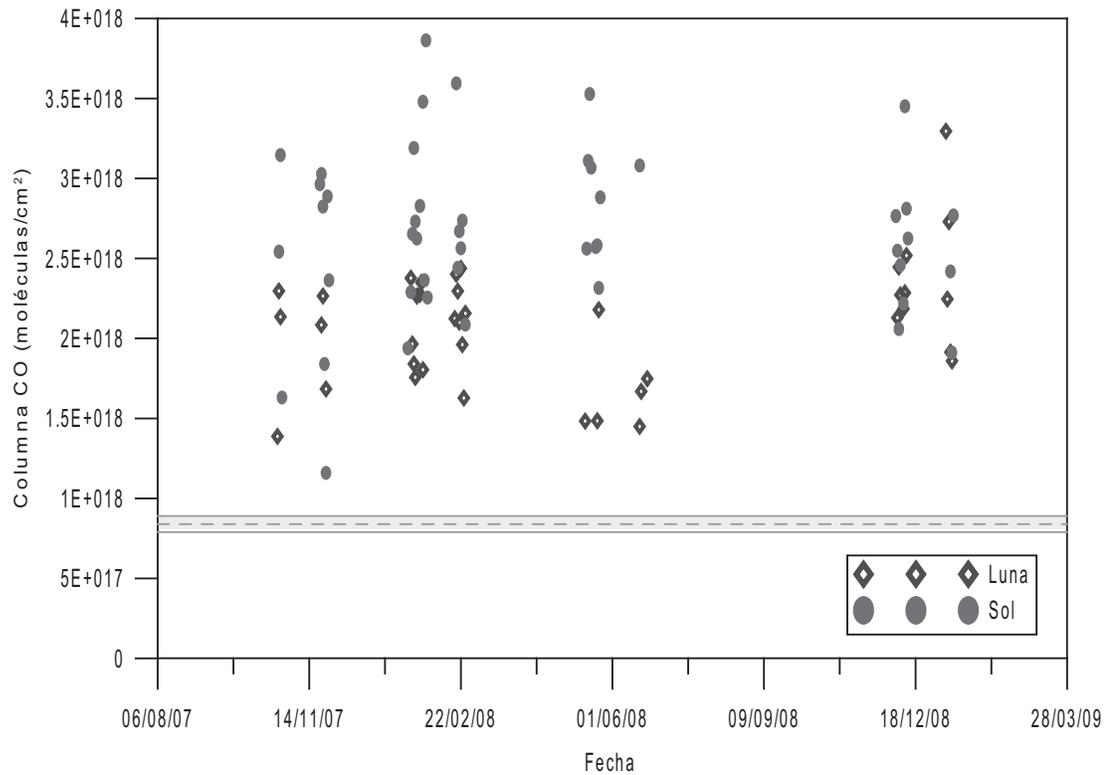


Figura 5.4: Promedios de la columna diaria de CO durante el día y la noche durante los días que se hicieron las mediciones de manera ininterrumpida.

variando la densidad de columna dependiendo del día y de la hora. 2) Las condiciones meteorológicas regionales y locales responsables del flujo de masa que afectan las concentraciones de CO arriba de las mediciones. 3) Una variabilidad regional debido a cambios globales fuera de la Ciudad, variabilidad anual o la influencia de algunas otras fuentes como la quema de biomasa.

A pesar de la fuerte variación día a día dependiendo de las condiciones meteorológicas y la gran influencia de las emisiones, es posible reconocer un comportamiento anual gracias a la gran cantidad de datos adquiridos (figura 5.5). El estudio del ciclo anual se basa en los promedios diarios, que es calculado a partir de las mediciones diarias entre las 9 y 12 horas de tiempo local (figura 5.5a) y en la noche (figura 5.5b). Las barras muestran el error estándar (desviación estándar/ \sqrt{N}), donde N es el número de mediciones durante cada mes.

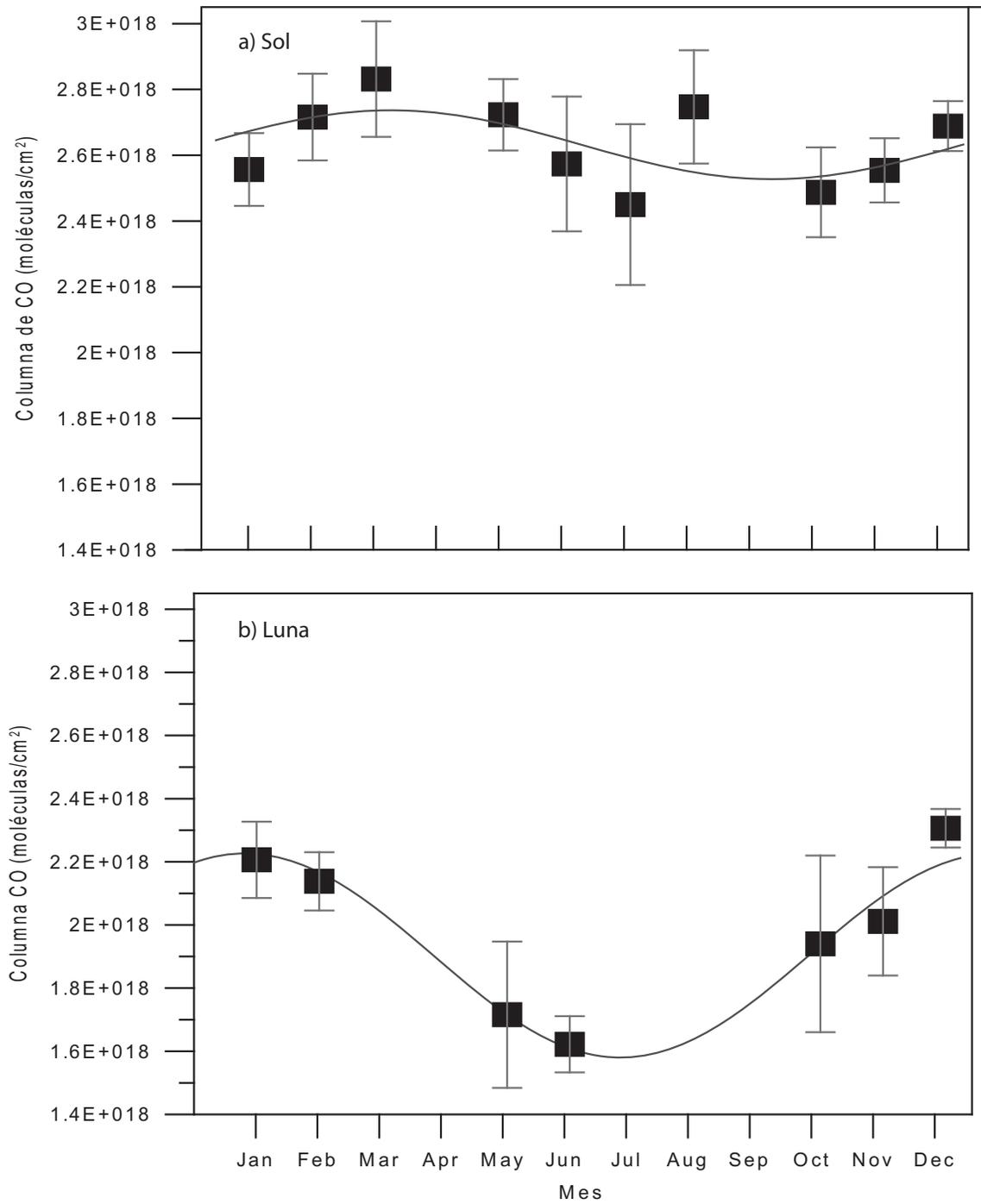


Figura 5.5: La tendencia anual de la columna de CO se muestra a partir de los valores promedio mensual junto con el error estándar de cada mes.

El ciclo anual medido en el Hemisferio Norte (HN)(30°–90°) ha sido reportado por Yurganov et al. (2004) para varias estaciones durante el periodo de 1996 a 2001. En este estudio todas las estaciones de monitoreo se encuentran fuera de las ciudades, dejando fuera las variaciones locales y midiendo las concentraciones en superficie y columna total de CO que caracteriza la troposfera sin perturbaciones locales. Aunque en el trabajo de Yurganov et al. (2004) existen ciertas diferencias debido a efectos de transporte, todas las estaciones tienen una tendencia similar a la reportada en este trabajo con las mediciones de absorción solar. Yurganov et al. (2004) reportan un máximo en los meses de marzo-abril y un mínimo en julio-agosto con una amplitud promedio de 0.3×10^{18} molec/cm².

Para poder conocer si existe una diferencia significativa del ciclo anual reportados con el sol y la luna (figura 5.5), se realizó un estudio de los efectos que produce el error estándar en la fase y amplitud de ambos ciclos. El método consistió primero en simular el ciclo anual con la función 5.1 para ambos ciclos.

$$x_{col}(t) = x_p + A \text{sen}(t\omega_0 + \phi) + B \text{cos}(t\omega_0 + \phi) \quad (5.1)$$

donde $x_{col}(t)$ es la función que mejor se ajusta para el ciclo anual en función del tiempo (t), x_p es el promedio anual de la columna de CO, ω_0 es la frecuencia ($\frac{2\pi}{12}$), A y B son las amplitudes y ϕ es la fase. Para poder conocer la amplitud y la fase se despejaron de la ecuación 5.1 de forma trigonométrica. Después mediante el mismo método se añadió a la columna de CO el error estándar y se volvió a despejar la amplitud y la fase obteniendo los resultados de la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Efecto del error estándar en la obtención de la fase y amplitud en el ciclo anual obtenido mediante espectroscopia solar y lunar.

Ciclo	Efecto	Promedio CO (10 ¹⁸ molec/cm ²)	Amplitud (10 ¹⁸ molec/cm ²)	Fase (mes)
sol	Sin efecto	2.60	0.163	2.84
	Con error estándar		0.163±0.00082	2.84±0.42
Luna	Sin efecto	1.90	0.325	0.83
	Con error estándar		0.325±0.327	0.83±0.38

Como era de esperarse en las mediciones del día se obtiene una amplitud menor a la reportada por Yurganov et al. (2004) (0.16×10^{18} molec/cm²) ya que la Ciudad de México se encuentra en los trópicos. El máximo o fase del ciclo anual obtenida durante el día es en marzo, mientras que en la luna es en diciembre-enero con una amplitud de 0.325×10^{18} molec/cm². Aparentemente el ciclo anual medido en el día es diferente al medido durante la noche, pero al analizar la tabla 5.3 podemos conocer que existe una variación de la fase provocada por el error estándar. Lo esperado es que el ciclo anual lunar y solar sean parecidos ya que las perturbaciones locales cerca de la superficie pueden ser significativas pero la contribución total de la columna de CO a la tendencia anual debe ser dominada por el valor total en la atmósfera. Esto sugiere que el número de mediciones con la luna debe de ser mayor para asegurar que el ciclo lunar es como el reportado en la figura 5.5.

Para ver la correlación que existe entre el ciclo anual obtenido en la columna de CO mediante espectroscopia FTIR y en la superficie de la Ciudad de México (SIMAT-RAMA), se gráfica el ciclo anual obtenido con FTIR y el ciclo anual obtenido con el promedio de 5 estaciones RAMA más cercanas (TAX, TLA, SUR, PLA, UIZ) en el mismo periodo y horario de mediciones, se presentan las gráficas de la figura 5.6. El comportamiento general de ambos ciclos muestra ciertas diferencias importantes: como se menciono antes, el máximo de la columna promedio mensual obtenida mediante FTIR es el mes de marzo, mientras que RAMA reporta este mes como uno de los meses con menor cantidad de CO, esto se puede explicar conociendo las condiciones promedio encontradas durante este mes, por ejemplo, marzo es uno de los meses con mayor temperatura y condiciones generales para favorecer una mayor altura de capa de mezcla en las mañanas y tardes (SMA, 2006), como consecuencia las estaciones de RAMA no son capaces de medir bajo estas condiciones ya que solo son sensibles a concentraciones en superficie. Además en marzo y abril son los meses considerados como seco-caliente donde se presentan mayores incendios forestales (Yokelson et al., 2007) que provocan un aumento de CO en la troposfera y estratosfera. La RAMA reporta los meses de enero y diciembre como los meses con mayor concentración de CO y esto no es necesariamente cierto, ya que en estos meses seco-frío se dan las mayores inversiones térmicas del año y las menores temperaturas donde las estaciones de RAMA miden sin problema ya que los contaminantes se quedan cerca de la superficie, pero esto también es posible cuantificar con espectroscopía FTIR que no tiene problemas en medir bajo cualquier condición, excepto nubes.

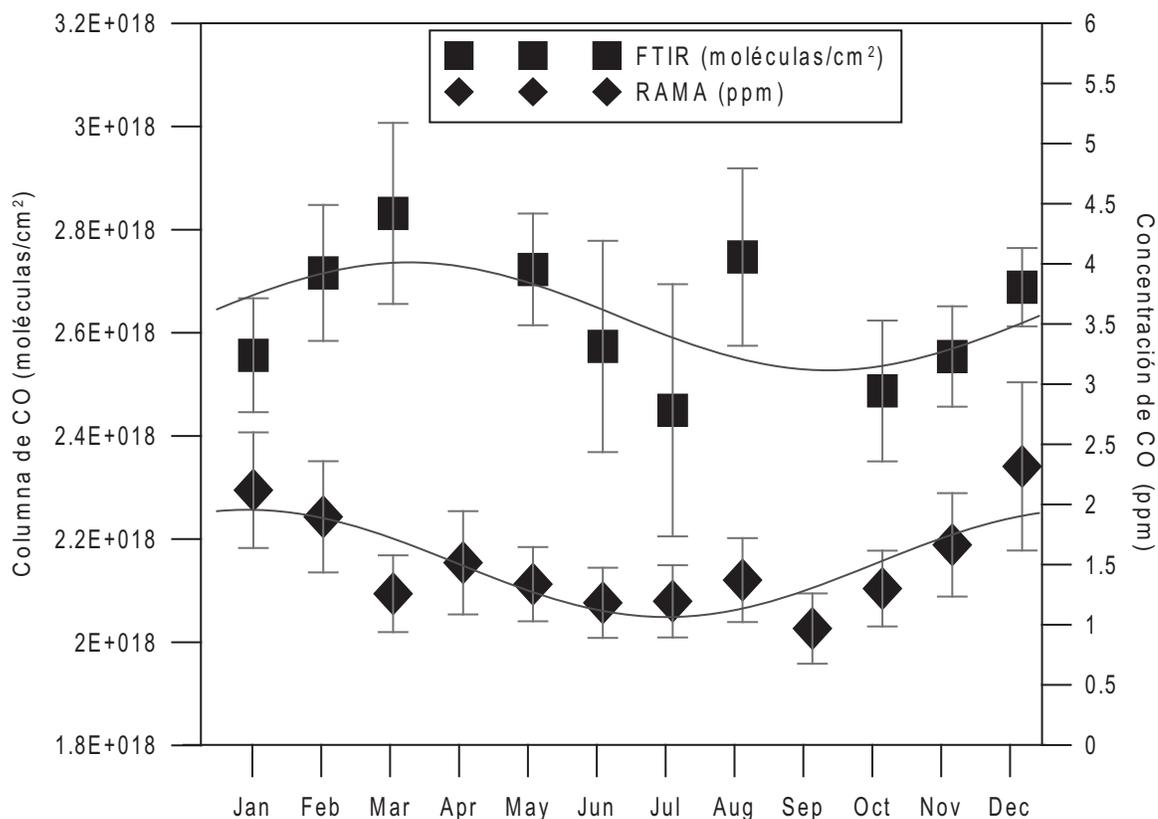


Figura 5.6: Comparación del ciclo anual obtenido mediante espectroscopia FTIR y el ciclo anual medido por RAMA.

El comportamiento anual de la columna obtenido en este trabajo sigue la variabilidad del Hemisferio Norte y también es consistente con el trabajo regional presentado por Yokelson et al. (2007), donde concluye que a partir de la relación HCN/CO existe un aumento del 25 % de CO debido a incendios forestales para el mes de marzo del 2006 en la Ciudad de México (19–20 °N y 98–100 °O). Según Yokelson et al. (2007) los puntos calientes (“hot-spot”) de MODIS para los meses de marzo, abril y mayo son aproximadamente 12, 31 y 43 % respectivamente del 2003–2006². Como se mencionó, el ciclo anual obtenido también es consistente con el ciclo anual para el hemisferio norte reportado por sitios de mediciones con FTIR en estaciones de NDACC (Pougatchev and Rinsland, 1995). Aunque las estaciones de NDACC se encuentran en lugares con aire limpio y lejos de las ciudades, en este trabajo se apre-

²información detallada de “hot-spot” de MODIS en México han sido tabulados en http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/puntos_calor/doctos/puntos_calor.html

cia que con espectroscopia FTIR dentro de la Ciudad se puede obtener información dentro y fuera de la capa de mezcla. El ciclo anual durante la noche tiene mayor incertidumbre debido a la menor cantidad de mediciones durante cada mes debido a las malas condiciones durante las noches.

5.3. Efecto de fin de semana en la columna de CO

Para conocer el efecto de los días laborales y los fines de semana, se presenta en esta sección el comportamiento semanal de la columna de CO con los datos de octubre del 2007 a enero del 2009. En la figura 5.7a se muestran todas las mediciones que se realizaron en los diferentes días de la semana. Se ve claramente que existe una disminución en la cantidad de CO en la atmósfera durante los domingos, consistente a lo que se puede esperar por la reducción en la actividad vehicular e industrial y con las concentraciones en superficie medidas por las estaciones en la superficie (RAMA, Stephens et al. (2008a)).

En la tabla 5.4 se presenta el promedio y el error estándar dependiendo del día de la semana. A pesar de que los sábados y domingos se hicieron menos mediciones, es claro un comportamiento diferente en los días entre semana y los fines de semana, especialmente la disminución de CO los domingos. En la figura 5.7b se ve con mayor claridad el efecto de fin de semana, donde los domingos disminuye en un 20 % la cantidad de CO comparado con los días entre semana. El máximo de la columna de CO corresponde al viernes que se encuentra relacionado con la mayor actividad vehicular dentro del área de la Ciudad de México.

El ciclo diurno de la columna de CO para cada día de la semana medido con espectroscopia FTIR se presenta en la figura 5.8, donde se obtiene la tendencia diaria a partir de un promedio específico suave con 500 elementos (ver apéndice A.1).

El ciclo diurno del CO medido en superficie de 1986–2007 se ha revisado en Stephens et al. (2008a), donde encuentran un máximo absoluto por las mañanas debido a que después no son sensibles a la emisión de CO por el crecimiento de la altura de capa de mezcla y a la actividad meteorológica local. Aquí se obtiene mayor información ya que de lunes a viernes se muestran dos máximos durante el día, uno se

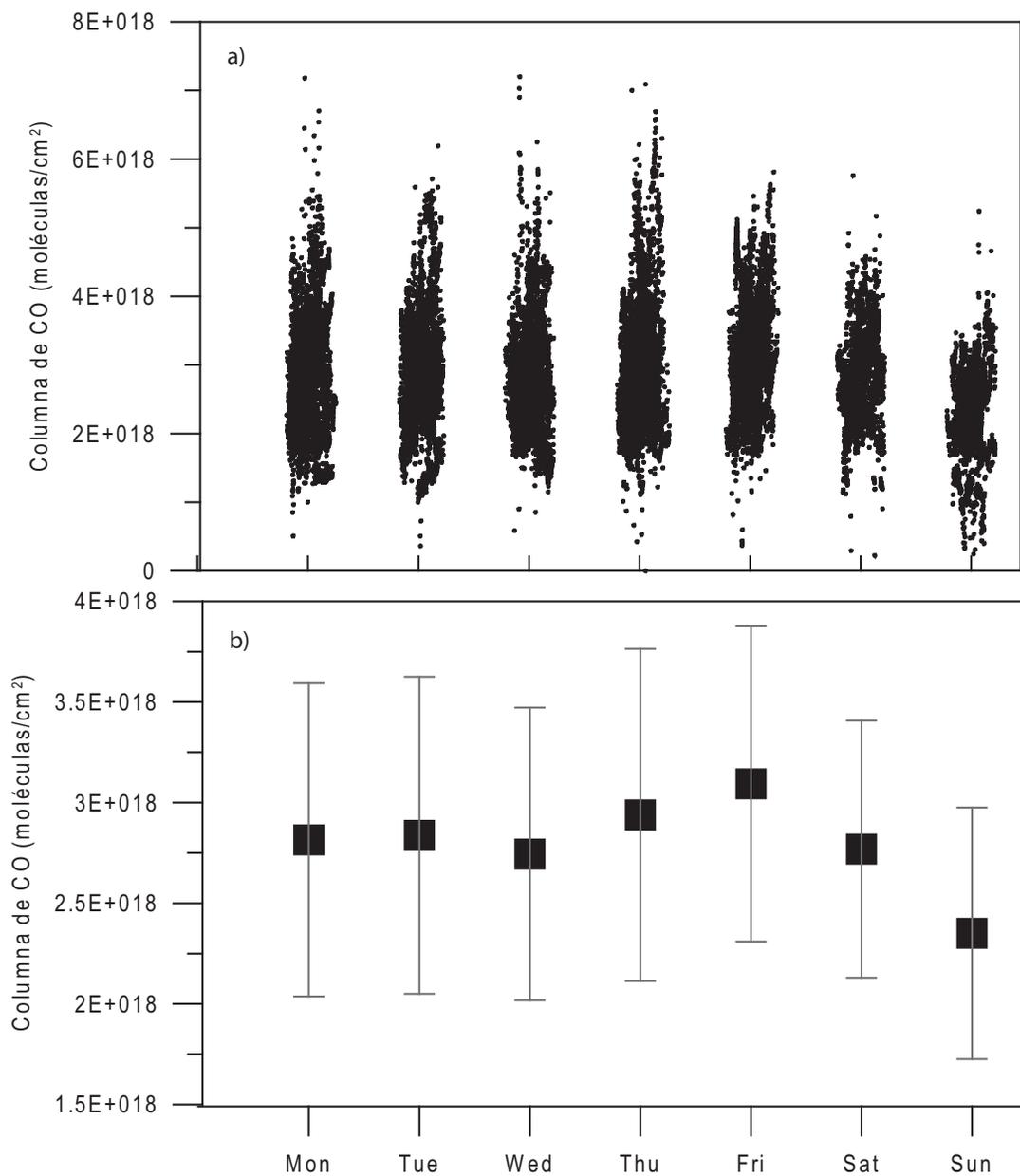


Figura 5.7: (a) Columna de CO medida en cada uno de los días entre semana dentro del periodo de 10/2007-01/2009. (b) Promedio de la columna de CO representativa para los días entre semana. Se muestra el efecto del fin de semana y el máximo que ocurre los días viernes.

Tabla 5.4: Promedio de la columna de CO (10^{18} moléculas/cm²) dependiendo del día de la semana

día	promedio CO	Desv Est	Número de mediciones	Error estándar
Lunes	2.81	0.78	4280	0.0119
Martes	2.84	0.79	3791	0.0128
Miercoles	2.74	0.73	4119	0.0114
Jueves	2.94	0.83	4641	0.0122
Viernes	3.10	0.78	3857	0.0123
Sábado	2.77	0.64	2426	0.0123
Domingo	2.35	0.63	2118	0.0137

presenta por las mañanas (8–10 hrs) consistente con Stephens et al. (2008a) debido a la gran actividad vehicular seguido por un decremento proporcional a la poca emisión y actividad en la ciudad. El máximo absoluto se presenta por las tardes (14–16 hrs) debido a la acumulación de CO en la atmósfera y a la carga vehicular durante las horas de mayor actividad en la ciudad. Los sábados por las mañanas no se presenta un máximo como los días entre semana, sin embargo, se muestra el mismo comportamiento por las tardes sin tener una diferencia significativa como se espera debido al incremento en la actividad por las tardes de fines de semana. Una gran diferencia de todos los días con el sábado es que los sábados se mide una mayor cantidad de CO antes de las 8 hrs ya que se mide lo que resulta del día viernes que es el día con la mayor columna de CO medida en este periodo de mediciones (figura 5.8). La máxima columna de CO durante los días viernes ocurre durante la tarde debido a que los habitantes suelen salir de la Ciudad, además de que regresan tarde de las comidas. El día con menor cantidad de CO es el domingo, consistente con la Stephens et al. (2008a) y con la relativa menor actividad de los domingos en la Ciudad, aunque los domingos en las tardes la columna de CO comienza a crecer por el regreso de los vacacionistas a la Ciudad. Estas observaciones abren la oportunidad de estudiar la química responsable de que exista una cantidad de ozono mayor durante los fines de semana (Stephens et al., 2008a).

La variación diurna de la columna de CO dentro de la Ciudad de México fue uno de los primeros resultados obtenidos y la diferencia que presenta su comportamiento con respecto a las mediciones en superficie por estaciones de monitoreo RAMA (figura 5.9). Especialmente para la Ciudad de México, este resultado muestra que

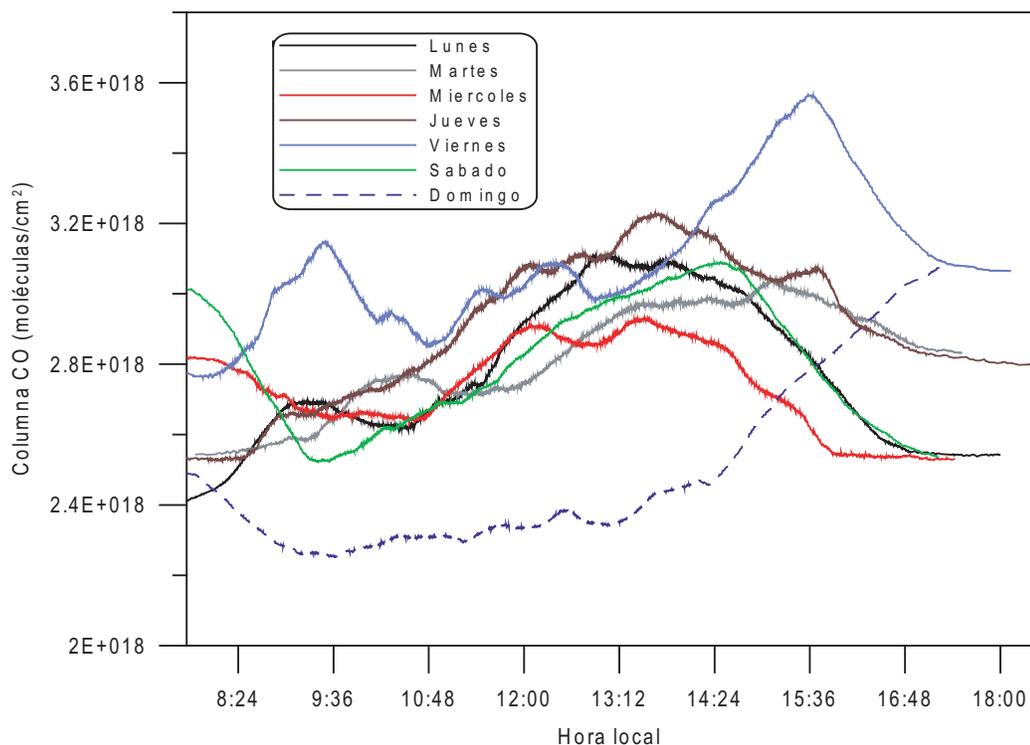


Figura 5.8: Ciclo diario de la columna de CO en diferentes días de la semana.

la convección en la capa de mezcla y su dinámica juegan un papel muy importante en la calidad del aire. Cuando en superficie disminuye la concentración de CO no es porque exista menor cantidad de CO en la atmósfera, sino que la convección y las condiciones presentes hacen que el CO suba conforme crece la capa de mezcla. Las concentraciones en superficie y las mediciones de la columna total son dependientes de las condiciones del viento y topografía, por lo tanto, una comparación directa no es posible sin tener un conocimiento de la estructura vertical de la atmósfera.

En las mañanas se forma una capa de mezcla estable y poco profunda y el CO se acumula cerca de la superficie, es por eso que las estaciones de la RAMA miden en este periodo de tiempo con más detalle. La altura de capa de mezcla es dependiente de la radiación y de algunos otros factores, como la circulación en escala sinóptica, de la humedad y nubes (Stull, 1988). En general, conforme la radiación solar aumenta la altura de capa de mezcla también aumenta y por lo tanto, la concentración de contaminantes atmosféricos como el CO decrece en la superficie a pesar de que la cantidad de CO permanece constante o se incrementa. A este fenómeno se le conoce como dilución.

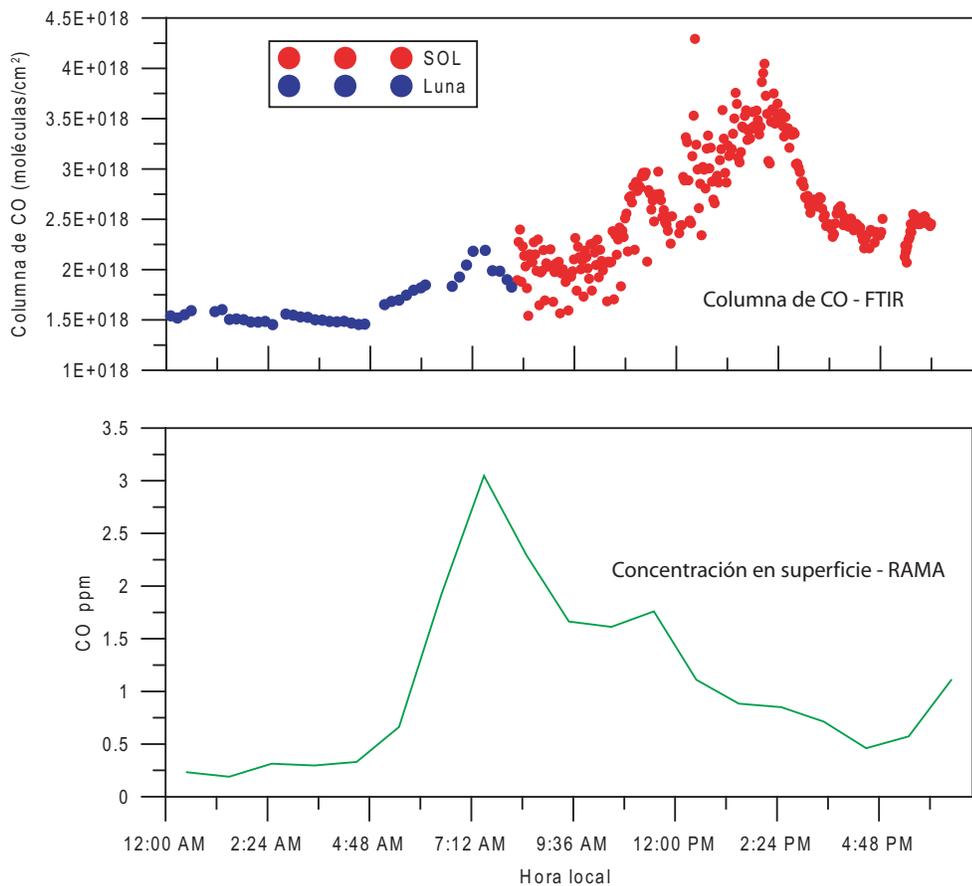


Figura 5.9: Comparación del comportamiento de la columna de CO del día 25 de febrero del 2008 (arriba) y de la concentración medida en superficie (abajo) por estaciones RAMA.

Es claro, que las mediciones con espectroscopia FTIR dan información complementaria a las obtenidas por las estaciones de la RAMA ya que a medida que crece la capa de mezcla, los contaminantes atmosféricos también ascienden y por lo tanto las mediciones en superficie no pueden realizar un análisis real de la cantidad de contaminantes en la atmósfera.

Si tomamos a todas las mediciones durante este periodo y las graficamos en función de la hora del día, obtenemos un comportamiento general de la columna total de CO como se muestra en la figura 5.10. La línea roja representa un promedio realizado en cada hora del día.

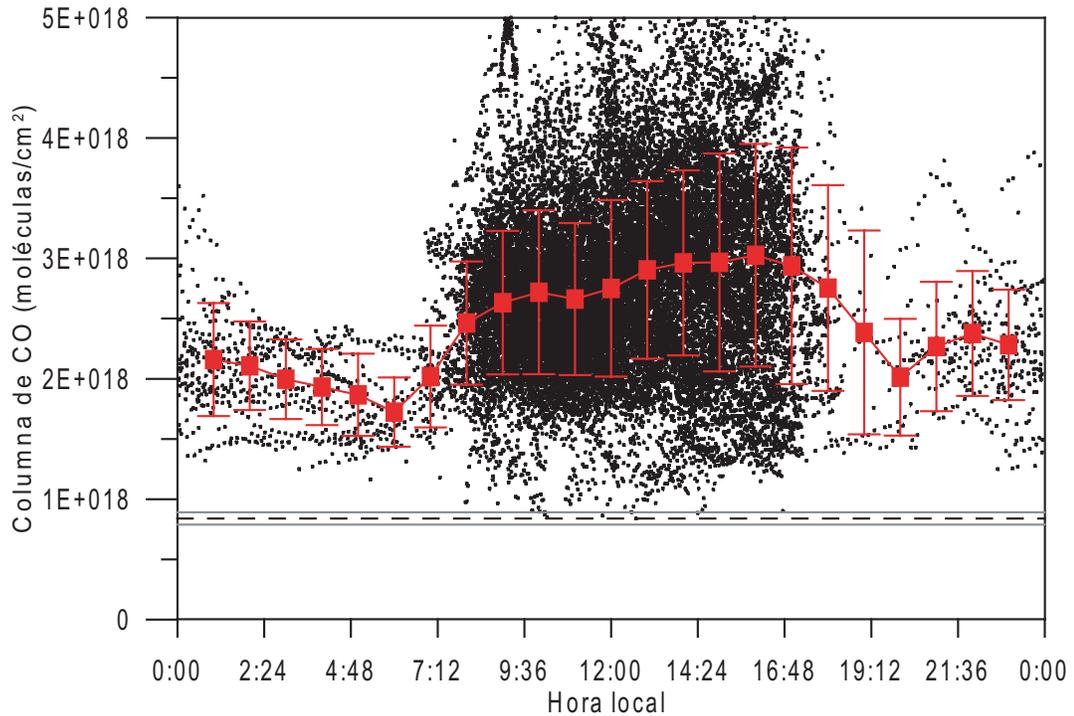


Figura 5.10: Comportamiento general de la columna de CO en función de la hora del día. La línea roja es la función suavizada representativa de la tendencia general.

5.4. Estimación de la Altura de Capa de Mezcla

En esta sección se muestra cómo a partir de las mediciones de la columna de CO en los dos sitios de medición y con datos de concentración en la superficie se puede hacer una estimación de la altura de la capa de mezcla representativa en la Ciudad de México.

Si la convección en la capa de mezcla está bien definida, el perfil vertical de CO consiste en dos partes: 1) el perfil vertical arriba de la capa de mezcla y 2) la cantidad de CO presente entre la superficie y el tope de la capa de mezcla (esquema 5.11). Esta hipótesis del mezclado homogéneo dentro de las dos capas es la aproximación más simple, pero es también motivada por el corto tiempo de mezclado y el relativamente largo tiempo de vida del CO (en el orden de semanas hasta dos meses). En este trabajo se muestra que incluso si el mezclado es inhomogéneo la ACM efectiva se puede conocer. La columna total (col_{CO}^{Mex}) se puede describir como la suma de dos partes:

$$col_{co}^{Mex} = \int_0^{z_{ACM}} VMR_{co} \cdot \rho_{air}(z) dz + col_{co}^{Altz} \quad (5.2)$$

donde z_{ACM} es la localización de la ACM arriba de la superficie, VMR_{co} (Volume Mixing Ratio) es la concentración de CO en superficie, $\rho_{air}(z)$ representa la densidad del aire a la altitud z y col_{co}^{Altz} es la columna de fondo de CO medida en Altzomoni. Esta última cantidad como vimos en la sección 5.1, es de $col_{co}^{Altz} \approx 0.84 \times 10^{18}$ moléculas/cm² y la densidad del aire es calculada de acuerdo a los radiosondeos diarios. Para la determinación de una concentración superficial representativa alrededor de las mediciones en el CCA, se promedió la concentración en superficie de CO de 5 estaciones de la RAMA más cercanas (PLA, PED, TAX, SUR y UIZ) (ver figura 4.1) y se hicieron interpolaciones en los tiempos de mediciones con FTIR. La inversión de la ecuación 5.2 para conocer z_{ACM} es hecho en un programa escrito en IDL para cada medición con FTIR.

En la figura 5.12, se muestra el mismo día que la figura 5.9 pero con la reconstrucción de ACM. Una diferencia en la variación diurna durante un día laboral y un domingo se presenta en la figura 5.13. En la figura 5.13a se ve claramente la comparación entre la cantidad de CO durante los domingos y los días laborales. La reconstrucción de la ACM para esos días se presenta en la figura 5.13b, donde se aprecia que la reconstrucción de la ACM es posible con valores altos y bajos de columna de CO. La reconstrucción de ACM diurna es consistente con los resultados de otros instrumentos que caracterizan la estructura vertical de la capa limite (Shaw et al., 2007) y estudios basados en modelos (Whiteman et al., 2000).

Especialmente en las tardes y durante la noche la ACM puede no ser válida, ya que como se ve en la figura 5.12b, los valores altos de la ACM pueden ser resultado de la presencia de una capa residual durante la noche, por lo que se requiere más investigación para entender este fenómeno. Por ejemplo, los siguientes escenarios pueden ser posibles:

- i) La coexistencia de dos o más capas diferentes en la capa limite (Wiegner et al., 2006) que no son consideradas en este sencillo modelo.
- ii) El aire cerca de la superficie puede estar limpio en algunas ocasiones, pero se presenta una capa residual contaminada arriba de la capa de mezcla, es decir, una

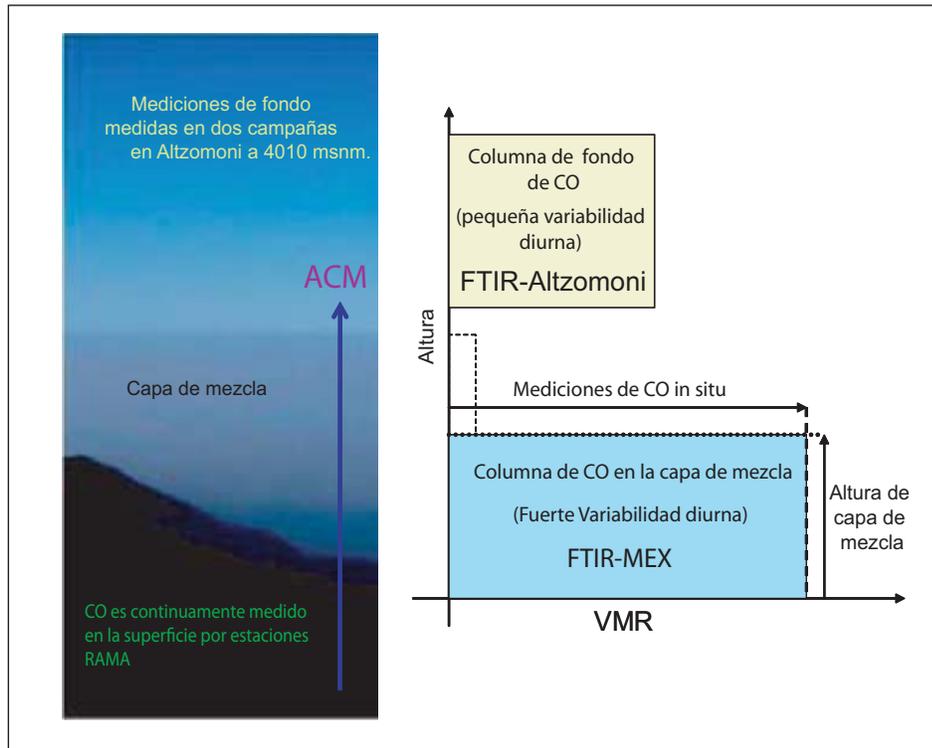


Figura 5.11: En la izquierda se muestra una foto viendo en dirección de la Ciudad de México desde Altzomoni, 28/11/07 y en la derecha el esquema usado para calcular la altura de capa de mezcla.

inhomogeneidad resultando en una sobre estimación en la ACM como podría ser el caso del día 5.12b.

iii) Una alta concentración en la superficie (CO VMR) explica un decremento en la ACM durante las tardes y la formación de una nueva capa de mezcla puede explicar el segundo pico como se ve en la figura 5.12b (Stephens et al., 2008b).

En la figura 5.14 se presentan más ejemplos del comportamiento de la columna de CO durante el día y la noche, así como la reconstrucción de la la ACM y las mediciones en superficie. La tendencia general de la altura de capa de mezcla en el periodo de 10/07–01/09 se muestra en la figura 5.15, donde la línea roja representa el comportamiento a partir de promedios en cada hora del día.

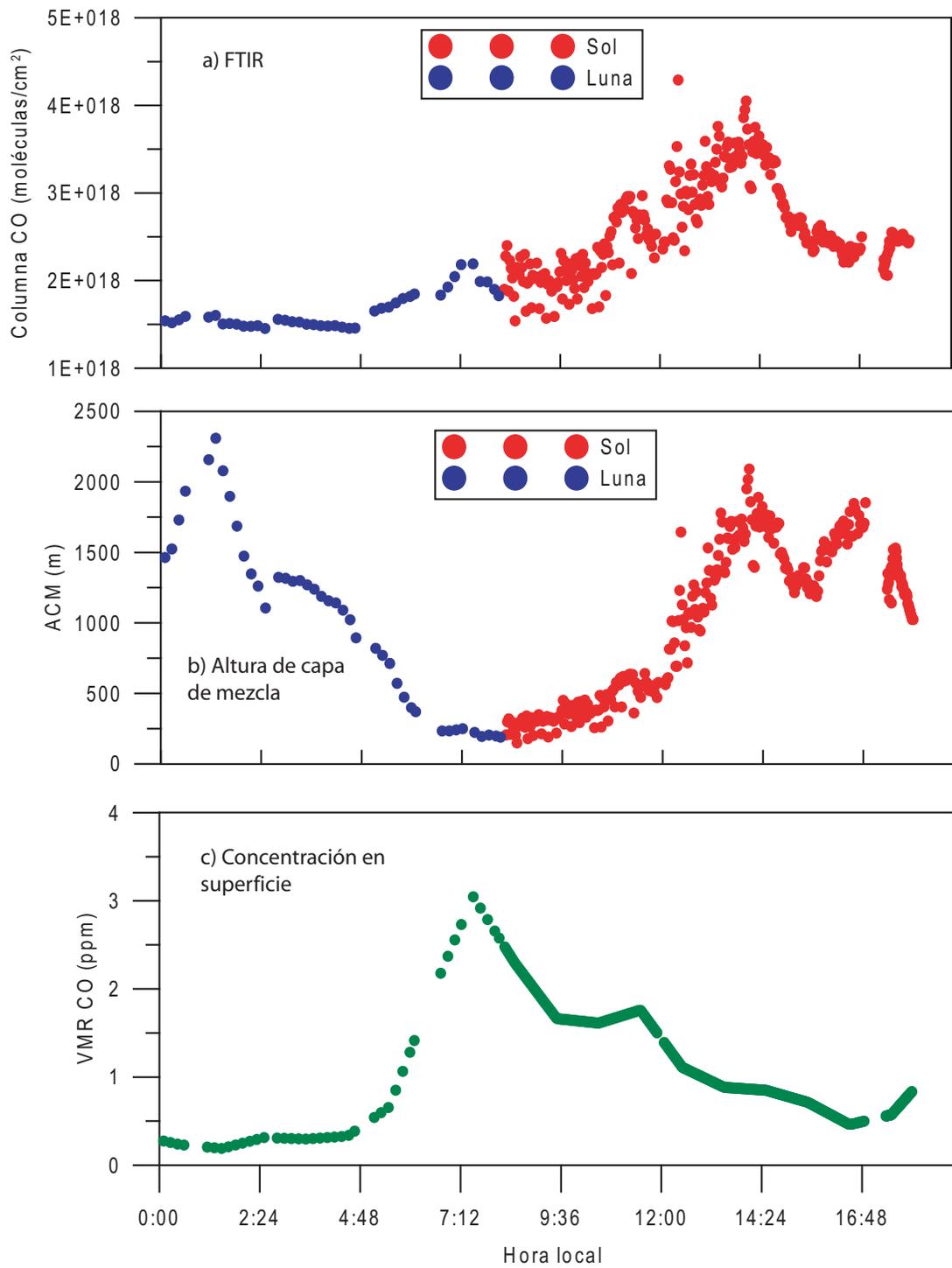


Figura 5.12: mismo día que la figura 5.9 pero con la reconstrucción de la Altura de Capa de Mezcla (ACM).

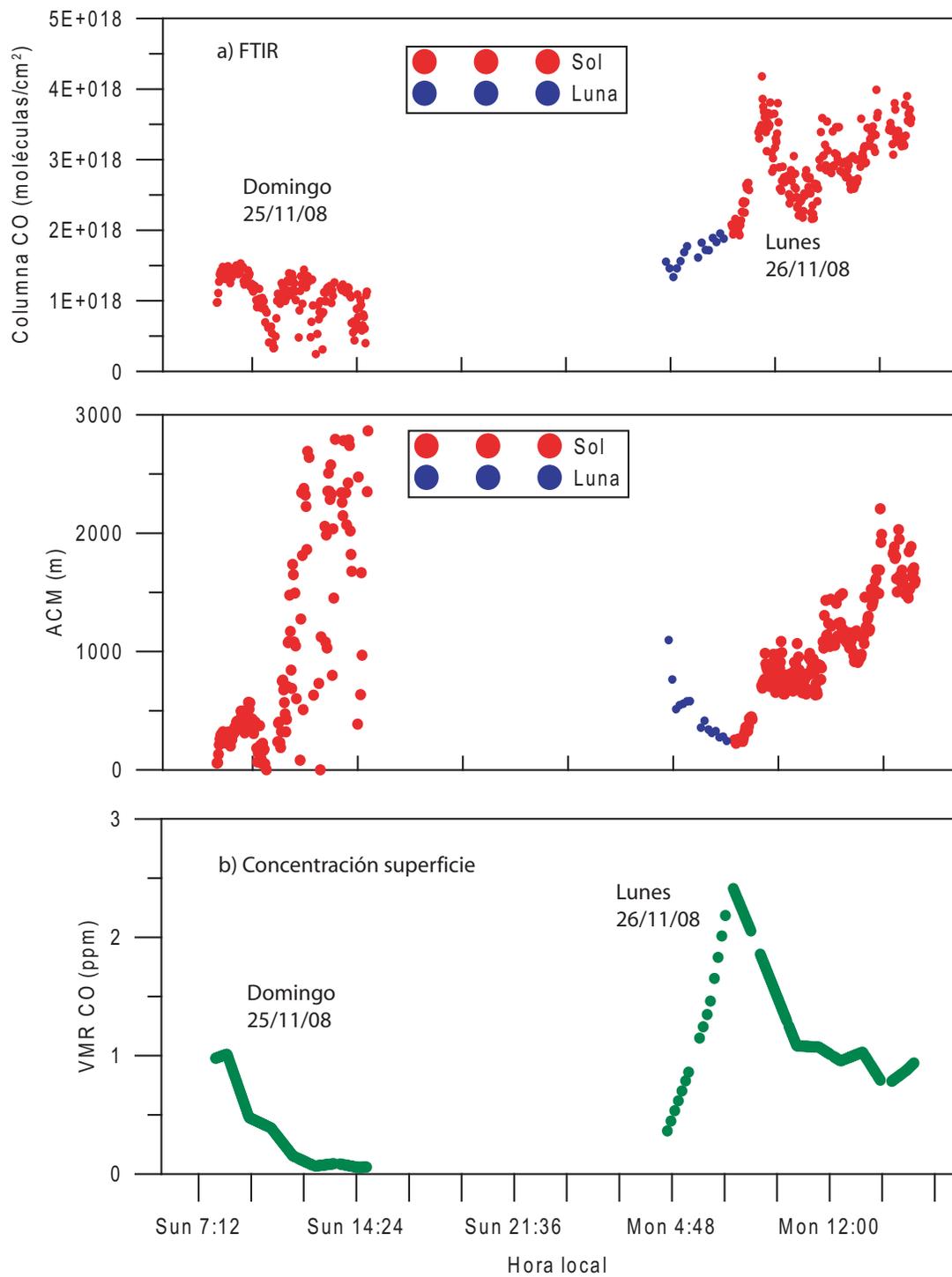


Figura 5.13: Columna de CO durante el domingo 25 y el lunes 26 de noviembre del 2007 para la comparación del efecto de fin de semana.

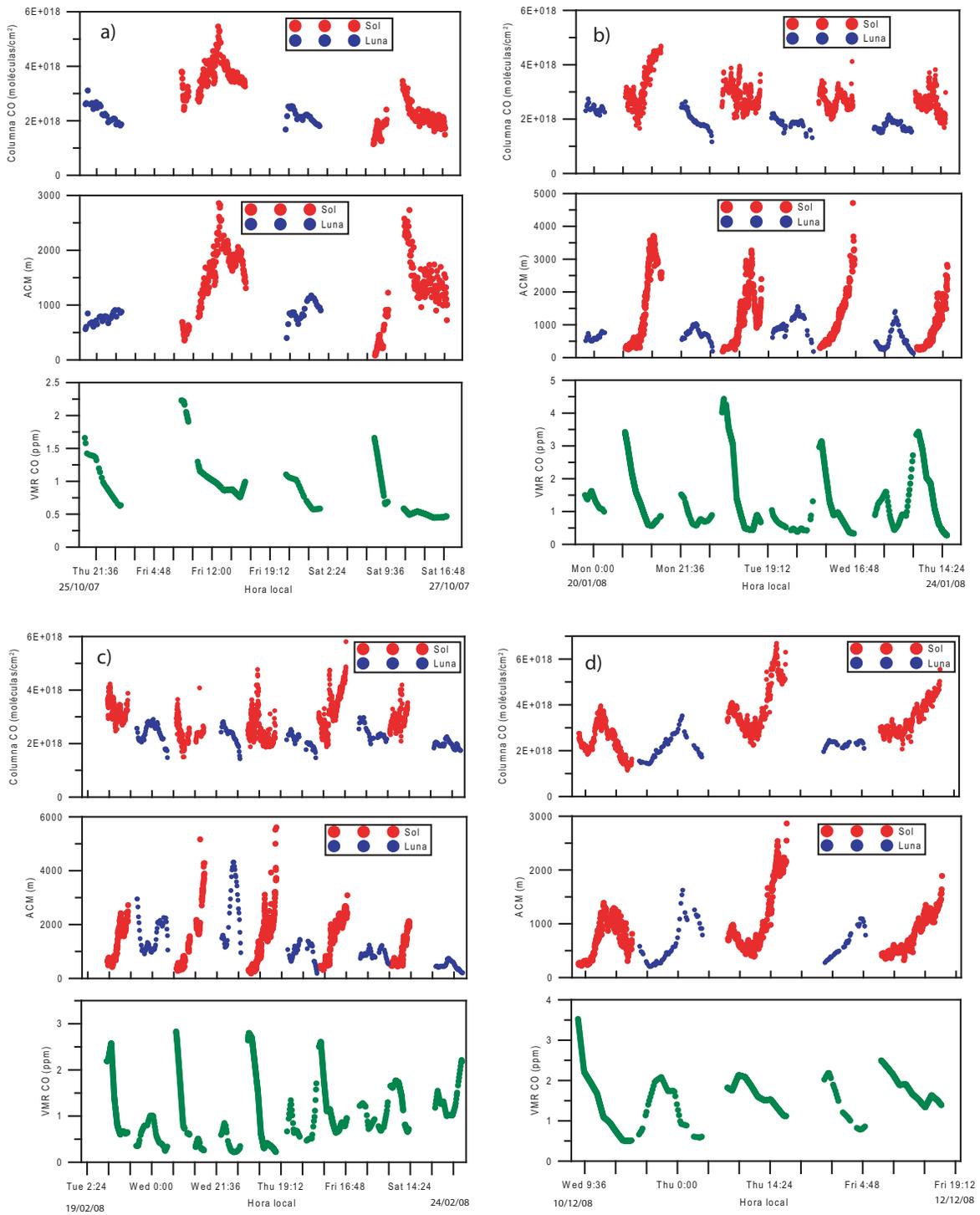


Figura 5.14: Ejemplos de medicion con FTIR y reconstrucción de ACM.

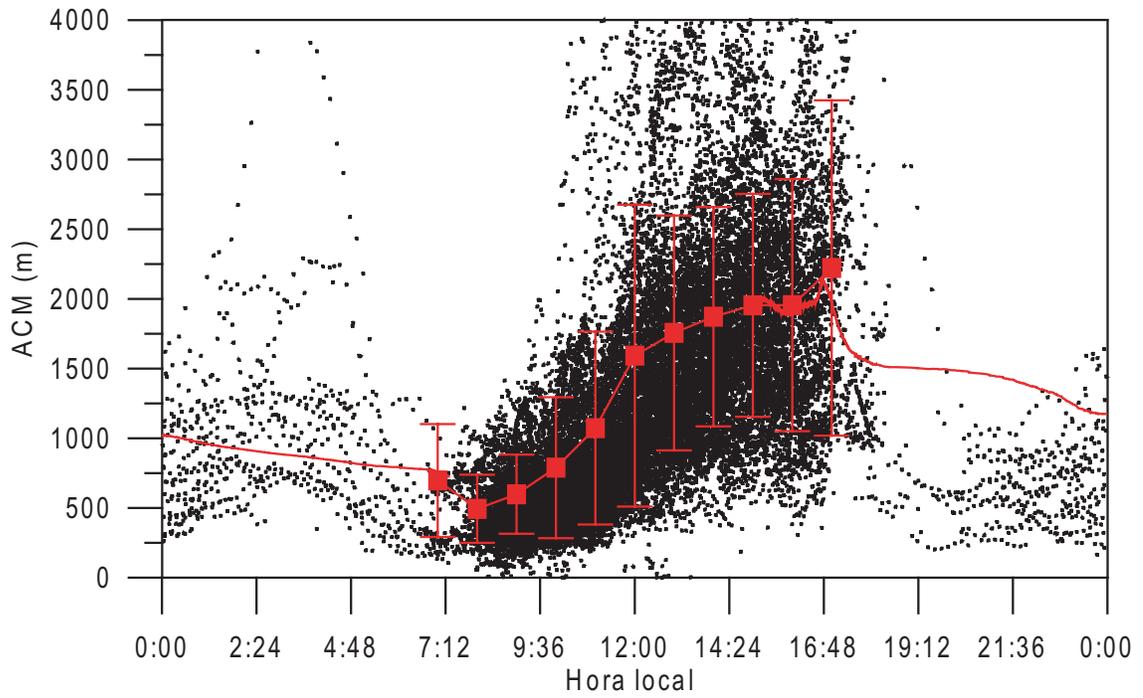


Figura 5.15: Comportamiento general de la capa de mezcla en función de la hora del día. La línea roja es la función suavizada representativa de la tendencia general.

Capítulo 6

Conclusiones

Con base en los resultados presentados, se puede concluir que las metas iniciales propuestas en este trabajo fueron alcanzadas de manera exitosa. Se implementó la instalación y optimización de la técnica de espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar en la azotea del CCA-UNAM con una resolución de 0.5 cm^{-1} con un sencillo sistema de seguimiento automático. Las mediciones de espectroscopia atmosférica se realizan de manera continua desde octubre del 2007 durante el día y durante las noches de luna llena. La descripción de la física de medición y del método de inversión fueron importantes para el análisis de espectros y la obtención de la densidad de columna de CO a partir del código de recuperación SFIT2. La incorporación de SFIT2 en un servidor en LINUX con 7 procesadores disminuyó el tiempo de análisis de la gran cantidad de espectros obtenidos (26296) en 134 días (de octubre del 2007 a enero del 2009), por lo que fue posible alcanzar el principal objetivo de este trabajo, que consistió en determinar la tendencia diurna, semanal y anual de la densidad de columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México.

Para conocer la variabilidad y el valor de la columna total de CO de fondo en una atmósfera “limpia”, se hicieron dos campañas de medición a una altura de 4010 msnm en Altzomoni. Durante la campaña de noviembre del 2007 y en noviembre del 2008 se encontró que antes de medio día, la columna de CO presente en la atmósfera es constante y el sitio de medición se encuentra por encima de la capa de mezcla. Después del mediodía, la capa de mezcla crece y pasa regularmente la altura en la que se encuentra Altzomoni, reflejado en ligeros aumentos detectados en el sitio de medición. Se puede concluir que no existió una variabilidad significativa en la columna de CO de fondo obtenida en ambas campañas. El valor promedio de ambos años,

de $0.84 \pm 0.047 \times 10^{18}$ molec/cm², fue utilizado para complementar las mediciones en el CCA-UNAM y así poder conocer la columna de CO proveniente de emisiones en superficie y que se encuentra en la capa de mezcla de la Ciudad de México.

En este trabajo se presenta por primera vez para la Ciudad de México, el ciclo anual de la densidad de columna de CO durante el día y noche, mostrando un máximo en marzo en el día que corresponde al aumento regional de CO en las capas superiores y que es proveniente principalmente de los incendios forestales que tienen un máximo en esta temporada. Este resultado concuerda con el ciclo anual para el hemisferio norte reportado por otras estaciones de la NDACC. Es conveniente seguir realizando mediciones durante las noches y poder estimar de una mejor forma el ciclo anual nocturno de la columna de CO y estudiar si existen diferencias con el ciclo de CO durante el día. La ventaja de utilizar esta técnica se muestra al comparar las mediciones obtenidas con los datos diarios medidos por estaciones de monitoreo en superficie de la RAMA. Con la técnica FTIR, se obtiene información de la cantidad total de CO contenida dentro de la capa de mezcla y su evolución diurna, en comparación con las mediciones *in situ* que sólo miden el CO cuando la capa de mezcla se encuentra cerca de la superficie. Esto es claro al contrastar la evolución diurna del CO medida con ambas técnicas.

El comportamiento diurno de la columna de CO y de la concentración en superficie medido por la RAMA es similar solamente por las mañanas donde se observa un aumento en la cantidad de CO. Esto es congruente con el inicio de la mayoría de las actividades relacionadas con el sector transporte y de industria en la Ciudad de México. Al comenzar a crecer la capa de mezcla se va diluyendo el CO a lo largo de esta capa. Las estaciones de la RAMA registran una disminución en la concentración de superficie, sin embargo, con la técnica de espectroscopia FTIR solar es posible medir todo el CO contenido dentro de la capa de mezcla, por lo que se sigue registrando un aumento a lo largo del día aunque la ACM aumente. Por otra parte, los resultados también muestran que existe una diferencia significativa de la columna de CO entre los domingos ($2.35 \pm 0.63 \cdot 10^{18}$) y los días laborales ($3.10 \pm 0.78 \cdot 10^{18}$), mostrando el efecto de fin de semana reportado por otros autores con monitoreo en superficie. Durante el periodo de mediciones se encontró que el día viernes es en el que se detecta una mayor cantidad de CO, lo cual es congruente, ya que es uno de los días con mayor actividad de tráfico vehicular en la Ciudad de México.

Con los resultados mostrados se comprueba que combinando la información de columna y concentración en superficie de un gas atmosférico, es posible calcular la altura de capa de mezcla en la Ciudad de México. En este caso se usó el monóxido de carbono como gas trazador y funciona bien por su relativamente largo tiempo de vida y alta eficiencia de mezclado en la capa más baja de la atmósfera. Además, con el uso de esta técnica se pueden obtener series largas de tiempo de la altura de capa de mezcla y en este trabajo se presentaron algunos ejemplos donde se muestra la tendencia general de la altura de capa de mezcla. Cabe señalar que la capa de mezcla tiene un mayor rango de confiabilidad antes del mediodía ya que el valor de fondo de Alzomoni fue calculado antes de esta hora. Por otra parte, el modelo que se utilizó para calcular la altura de capa de mezcla es sensible durante la noche, y por lo tanto es posible identificar la presencia de una capa residual que se desarrolla durante las noches, tal como se muestra en la evolución diurna de la capa de mezcla. Es importante la validación de la altura de capa de mezcla, por lo tanto, en un futuro se espera compararla con datos de ceilómetros instalado en el mismo sitio de medición. Así también, se espera tener un mayor enfoque en la capa residual, a través de la evaluación de datos meteorológicos de NCEP¹ y estudiar la influencia de advección fuera o dentro de la Ciudad en los niveles mayores de la altura de capa de mezcla.

La gran cantidad de datos que se obtuvieron durante este periodo de mediciones, hará posible en un futuro realizar validaciones de satélites como IASI y MOPITT, que necesitan ser validados en diferente latitudes. Uno de los aspectos más sobresalientes, es que estos datos pueden y deberían ser usados como una herramienta para estimar emisiones y evaluar los inventarios de emisiones en la Ciudad de México. Las columnas de un gas atmosférico también pueden ser usadas como parámetros de entrada en modelos químicos y de transporte. Se espera seguir realizando mediciones de manera continua en el CCA-UNAM de manera que el material presentado aquí sirva como herramienta para el análisis futuro de CO y de diferentes gases que absorben en el infrarrojo, como el CO₂, SO₂, O₃, CH₄ entre otros.

¹Datos disponibles en <http://www.emc.ncep.noaa.gov/mmb/rreanl/index.html>

Bibliografía

- Arya, S.: Introduction to Micrometeorology, academic Press, San Diego, USA, 1988.
- Baars, H., Ansmann, A., Engelmann, R., and Althausen, D.: Continuous monitoring of the boundary-layer top with lidar, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 8, 7281–7296, 2008.
- Barret, B., de Maziere, M., and Mahieu, E.: Ground-based FTIR measurements of CO from the Jungfrauoch: characterisation and comparison with in situ surface and MOPITT data, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 3, 2217–2223, 2003.
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., and Arnott, P.: Evolution of anthropogenic pollution at the top of the regional mixed layer in the central Mexico plateau, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 9, 3265–3306, 2009.
- Bianchini, G. and Raspollini, P.: Characterisation of instrumental line shape distortions due to path difference dependent phase errors in a Fourier transform spectrometer, *Infrared Physics and Technology*, 41, 287–292, doi:10.1016/S1350-4495(00)00048-7, 2000.
- Clerbaux, C., Edwards, D. P., Deeter, M., Emmons, L., Lamarque, J.-F., Tie, X. X., Massie, S. T., and Gille, J.: Carbon monoxide pollution from cities and urban areas observed by the Terra/MOPITT mission, *Geophysical Research Letter*, 35, 3817–+, doi:10.1029/2007GL032300, 2008a.
- Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Walker, K. A., Barret, B., Bernath, P., Boone, C., Borsdorff, T., Cammas, J. P., Catoire, V., Coffey, M., Coheur, P.-F., Deeter, M., de Mazière, M., Drummond, J., Duchatelet, P., Dupuy, E., de Zafra, R., Eddounia, F., Edwards, D. P., Emmons, L., Funke, B., Gille, J., Griffith, D. W. T., Hannigan, J., Hase, F., Höpfner, M., Jones, N., Kagawa, A., Kasai, Y., Kramer, I., Le

- Flochmoën, E., Livesey, N. J., López-Puertas, M., Luo, M., Mahieu, E., Murtagh, D., Nédélec, P., Pazmino, A., Pumphrey, H., Ricaud, P., Rinsland, C. P., Robert, C., Schneider, M., Senten, C., Stiller, G., Strandberg, A., Strong, K., Sussmann, R., Thouret, V., Urban, J., and Wiacek, A.: CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 8, 2569–2594, 2008b.
- De Foy, B., Fast, J. D., Paech, S. J., Phillips, D., Walters, J. T., Coulter, R. L., Martin, T. J., Pekour, M. S., Shaw, W. J., Kastendeuch, P. P., Marley, N. A., Retama, A., and Molina, L. T.: Basin-scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 7, 13035–13076, 2007.
- Doran, J. C., Bian, X., de Wekker, S. F. J., Edgerton, S., Fast, J. D., Hubbe, J. M., Shaw, W. J., Whiteman, C. D., Abbott, S., King, C., Leach, J., Mulhearn, M., Russell, C., Templeman, B., Wolfe, D., Archuleta, J., Elliott, S., Fernandez, A., Langley, D., Lee, J. T., Porch, W., Tellier, L., Chow, J., Watson, J. G., Coulter, R. L., Martin, T. J., Shannon, J. D., White, R., Martinez, D., Martinez, J. L., Mora, V., Sosa, G., Mercado, G., Pena, J. L., Salas, R., and Petty, R.: The IMADA-AVER Boundary Layer Experiment in the Mexico City Area., *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 79, Issue 11, pp.2497-2508, 79, 2497–2508, 1998.
- Doran, J. C., Barnard, J. C., Arnott, W. P., Cary, R., Coulter, R., Fast, J. D., Kassianov, E. I., Kleinman, L., Laulainen, N. S., Martin, T., Paredes-Miranda, G., Pekour, M. S., Shaw, W. J., Smith, D. F., Springston, S. R., and Yu, X.-Y.: The T1-T2 study: evolution of aerosol properties downwind of Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1585–1598, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/1585/2007/>, 2007.
- Edwards, D. P., Emmons, L. K., Hauglustaine, D. A., Chu, D. A., Gille, J. C., Kaufman, Y. J., Pétron, G., Yurganov, L. N., Giglio, L., Deeter, M. N., Yudin, V., Ziskin, D. C., Warner, J., Lamarque, J.-F., Francis, G. L., Ho, S. P., Mao, D., Chen, J., Grechko, E. I., and Drummond, J. R.: Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 109, 24202–+, doi:10.1029/2004JD004727, 2004.

- Emeis, S. and Schafer, K.: Remote Sensing Methods to Investigate Boundary-layer Structures relevant to Air Pollution in Cities, *Boundary-Layer Meteorology*, 121, 377–385, doi:10.1007/s10546-006-9068-2, 2006.
- Eskes, H. J. and Boersma, K. F.: Averaging kernels for DOAS total-column satellite retrievals, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 3, 1285–1291, 2003.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, academic press, San Diego, California, USA, 2000.
- Flores, J. E.: Percepción remota de contaminantes atmosféricos mediante dos métodos espectroscópicos en la zona centro de la Ciudad de México : FTIR y DOAS, tesis Maestría (Maestría en Ciencias de la Tierra)-UNAM, Centro de Ciencias de la Atmosfera, 2003.
- Flores-Jardines, E., Schaefer, K., Harig, R., Rusch, P., and Grutter, M.: Investigation of temperature and gas concentration distributions in hot exhausts (airplanes and burners) by scanning imaging FTIR spectrometry.
- Funke, B., López-Puertas, M., García-Comas, M., Stiller, G. P., von Clarmann, T., Höpfner, M., Glatthor, N., Grabowski, U., Kellmann, S., and Linden, A.: Carbon monoxide distributions from the upper troposphere to the mesosphere inferred from 4.7 μm non-local thermal equilibrium emissions measured by MIPAS on Envisat, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 9, 2387–2411, 2009.
- Gardiner, T., Forbes, A., Woods, P., Demaziere, M., Vigouroux, C., Mahieu, E., Demoulin, P., Velasco, V., Notholt, J., Blumenstock, T., Hase, F., Kramer, I., Sussman, R., Stremme, W., Mellqvist, J., Strandberg, A., Ellingsen, K., and Gauss, M.: Method for evaluating trends in greenhouse gases from ground-based remote FTIR measurements over Europe, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 7, 15 781–15 803, 2007.
- Grutter, M.: Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City , *Atmósfera*, 16, 2003.
- Grutter, M. and Flores-Jardines, E.: Air pollution monitoring with two optical remote sensing techniques in Mexico City, in: *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere IX*. Edited by Schäfer, Klaus P.; Comerón, Adolfo; Carleer, Michel R.;

- Picard, Richard H.; Sifakis, Nicolaos I. Proceedings of the SPIE, Volume 5571, pp. 357-363 (2004)., vol. 5571 of *Presented at the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference*, 2004.
- Grutter, M., Basaldud, R., Hernandez, A., Baumgardner, D., Rappenglueck, B., Steinbrecher, R., and Retama, A.: Trace gas measurements at the Alzomoni site (4000 masl) near Mexico City, AGU Spring Meeting Abstracts, pp. A13+, 2007.
- Grutter, M., Basaldud, R., Flores, E., and Harig, R.: Optical Remote Sensing for Characterizing the Spatial Distribution of Stack Emissions , *Advanced Environmental Monitoring*, pp. 107-118, doi:10.1007/978-1-4020-6364-0 8, 2008a.
- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., and Delgado-Granados, H.: SO₂ emissions from Popocatepetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 8, 8119-8141, 2008b.
- Halland, J. J., Fuelberg, H. E., Pickering, K. E., and Luo, M.: Identifying convective transport of carbon monoxide by comparing remotely sensed observations from TES with cloud modeling simulations, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 8, 19201-19247, 2008.
- Harig, R., Matz, G., and Rusch, P.: Scanning infrared remote sensing system for identification, visualization, and quantification of airborne pollutants, in: *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, edited by Jensen, J. O. and Spellicy, R. L., vol. 4574 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, pp. 83-94, 2002.
- Harig, R., Matz, G., Rusch, P., Gerhard, H.-H., Gerhard, J.-H., and Schlabs, V.: Infrared remote sensing of hazardous vapours: surveillance of public areas during the FIFA Football World Cup 2006, in: *Sensors, and Command, Control, Communications, and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland Security and Homeland Defense VI*. Edited by Carapezza, Edward M.. Proceedings of the SPIE, Volume 6538, pp. 65381Z (2007)., vol. 6538 of *Presented at the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference*, doi:10.1117/12.720227, 2007.
- Hase, F., Blumenstock, T., and Paton-Walsh, C.: Analysis of the Instrumental Line Shape of High-Resolution Fourier Transform IR Spectrometers with Gas Cell Measurements and New Retrieval Software.

- Hase, F., Hannigan, J., Coffey, A., Goldman, M., Hopfner, M., Jones, N., Wood, S. W., and Rinsland, C. P.: Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 87, 25–52, doi:10.1016/j.jqsrt.2003.12.008, 2003.
- Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure. Vol.1: Spectra of diatomic molecules*, 1950.
- IPCC: IPCC: IPCC Scientific base, 2007.
- Janssen, M. A. and Wilheit, T. T.: Book-Review - *Atmospheric Remote Sensing by Microwave Radiometry*, *Science*, 262, 773–+, 1993.
- Jazcilevich, A., Garcia, A., and Ruiz, L. G.: A study of air flow patterns affecting pollutant concentrations in the Central Region of Mexico, *Atmospheric Environment*, 37, 183–193, 2003.
- Kaplan, L. D.: Inference of atmospheric structure from remote radiation measurements, *Journal of the Optical Society of America (1917-1983)*, 49, 1004–+, 1959.
- Liou, K.: *An Introduction to Atmospheric Radiation*, academic Press, Elsevier Science, San Diego California, USA, 2002.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B.: Tropospheric chemistry - A global perspective, *JGR*, 86, 7210–7254, doi:10.1029/JC086iC08p07210, 1981.
- Massie, S. T. and Goldman, A.: The infrared absorption cross-section and refractive-index data in HITRAN, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82, 413–428, doi:10.1016/S0022-4073(03)00167-5, 2003.
- Molina, L. T. and Molina, M. J.: *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.
- Molina, L. T., Kolb, C. E., De Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J.: Air quality in North America's most populous city: overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2447–2473, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/2447/2007/>, 2007.

- Molina, M. J. and Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *nat*, 249, 810–812, doi:10.1038/249810a0, 1974.
- Notholt, J.: The Moon as light source for FTIR measurements of stratospheric trace gases during the polar night: Application for HNO₃ in the Arctic, *jgr*, 99, 3607–3614, doi:10.1029/93JD03040, 1994.
- Notholt, J. and Lehmann, R.: The moon as light source for atmospheric trace gas observations: measurement technique and analysis method, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 76, 435–445, doi:10.1016/S0022-4073(02)00069-9, 2003.
- Ortega, I., Stremme, W., and Grutter, M.: Solar and lunar absorption and thermal-emission FTIR Spectroscopy used to study and compare gas composition of eruptive and non-eruptive plumes from Popocatepetl volcano, EGU 2009, 2009.
- Palm, M.: An investigation of remote-sensing VMR-profiles from the ground to the mesopause., thesis Doctorate, Universidad de Bremen, Bremen, Germany, 2006.
- Pougatchev, N. S. and Rinsland, C. P.: Spectroscopic study of the seasonal variation of carbon monoxide vertical distribution above Kitt Peak, *jgr*, 100, 1409–1416, doi:10.1029/94JD02387, 1995.
- Pougatchev, N. S., Jones, N. B., Connor, B. J., Rinsland, C. P., Becker, E., Coffey, M. T., Connors, V. S., Demoulin, P., Dzhola, A. V., Fast, H., Grechko, E. I., Hannigan, J. W., Koike, M., Kondo, Y., Mahieu, E., Mankin, W. G., Mittermeier, R. L., Notholt, J., Reichle, Jr., H. G., Sen, B., Steele, L. P., Toon, G. C., Yurganov, L. N., Zander, R., and Zhao, Y.: Ground-based infrared solar spectroscopic measurements of carbon monoxide during 1994 Measurement of Air Pollution from Space flights., *jgr*, 103, 19 317–19 325, 1998.
- Reyes, F., Grutter, M., Jazcilevich, A., and Gonzalez-Oropeza, R.: Technical Note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: tests on a hybrid car in Mexico City, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 6, 5339–5346, 2006.
- Reyes Coca, S.: Introducción a la Meteorología, universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C, México, 2001.

- Rinsland, C.: Atmos/atlas 3 Infrared Profile Measurements of Trace Gases in the November 1994 Tropical and Subtropical Upper Troposphere, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60, 891–901, doi:10.1016/S0022-4073(98)00092-2, 1998.
- Rinsland, C. P., Goldman, A., Murcray, F. J., Murcray, D. G., Smith, M. A. H., Seals, Jr., R. K., Larsen, J. C., and Rinsland, P. L.: Stratospheric N₂O mixing ratio profile from high-resolution balloon-borne solar absorption spectra and laboratory spectra near 1880/cm, *ao*, 21, 4351–4355, 1982.
- Rinsland, C. P., Mahieu, E., Zander, R., Demoulin, P., Forrer, J., and Buchmann, B.: Free tropospheric CO, C₂H₆, and HCN above central Europe: Recent measurements from the Jungfraujoch station including the detection of elevated columns during 1998, *jgr*, 105, 24 235–24 250, doi:10.1029/2000JD900371, 2000a.
- Rinsland, C. P., Salawitch, R. J., Osterman, G. B., Irion, F. W., Sen, B., Zander, R., Mahieu, E., and Gunson, M. R.: Stratospheric CO at Tropical and Mid-Latitudes: ATMOS Measurements and Photochemical Steady-State Model Calculations, *Geophysical Research Letter*, 27, 1395–+, 2000b.
- Rinsland, C. P., Luo, M., Logan, J. A., Beer, R., Worden, H., Kulawik, S. S., Rider, D., Osterman, G., Gunson, M., Eldering, A., Goldman, A., Shephard, M., Clough, S. A., Rodgers, C., Lampel, M., and Chiou, L.: Nadir measurements of carbon monoxide distributions by the Tropospheric Emission Spectrometer instrument onboard the Aura Spacecraft: Overview of analysis approach and examples of initial results, *Geophysical Research Letter*, 33, 22 806–+, doi:10.1029/2006GL027000, 2006.
- Rodgers, C. D.: Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14, 609–+, 1976.
- Rodgers, C. D.: *Inverse Methods for Atmospheric Sounding Theory and Practice*, World Scientific, Singapore, 2000.
- Rodgers, C. D. and Connor, B. J.: Intercomparison of remote sounding instruments, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 108, 4116–+, doi:10.1029/2002JD002299, 2003.

- Rothman, L. S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., Edwards, D. P., Flaud, J.-M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.-Y., Schroeder, J., McCann, A., Gamache, R. R., Wattson, R. B., Yoshino, K., Chance, K., Jucks, K., Brown, L. R., Nemtchinov, V., and Varanasi, P.: The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60, 665–710, doi:10.1016/S0022-4073(98)00078-8, 1998.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., and Yoshino, K.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82, 5–44, doi:10.1016/S0022-4073(03)00146-8, 2003.
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Chris Benner, D., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., and Wagner, G.: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96, 139–204, doi:10.1016/j.jqsrt.2004.10.008, 2005.
- Schafer, K., Emeis, S., Jahn, C., Munkel, C., Schrader, S., and Hoss, M.: New results from continuous mixing layer height monitoring in urban atmosphere, in: *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, vol. 7107 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, doi:10.1117/12.800358, 2008.
- Senten, C., De Mazire, M., Dils, B., Hermans, C., Kruglanski, M., Neefs, E., Scolas, F., Vandaele, A. C., Vanhaelewyn, G., Vigouroux, C., Carleer, M., Coheur, P. F., Fally, S., Barret, B., Baray, J. L., Delmas, R., Leveau, J., Metzger, J. M., Mahieu, E., Boone, C., Walker, K. A., Bernath, P. F., and Strong, K.: Technical Note: New

- ground-based FTIR measurements at Ile de La Runion: observations, error analysis, and comparisons with independent data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3483–3508, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3483/2008/>, 2008.
- Shaw, J. A.: Modeling infrared lunar radiance, *Optical Engineering*, 38, 1763–1764, doi:10.1117/1.602250, 1999.
- Shaw, W. J., Pekour, M. S., Coulter, R. L., Martin, T. J., and Walters, J. T.: The daytime mixing layer observed by radiosonde, profiler, and lidar during MILAGRO, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 7, 15 025–15 065, 2007.
- SMA: Inventario Emisiones ZMCM 2006, <http://www.sma.df.gob.mx/>, <http://www.sma.df.gob.mx/simat/>, 2006.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Olivero, J. J., Bevilacqua, R. M., Schwartz, P. R., Clancy, R. T., and Muhleman, D. O.: Photochemistry and transport of carbon monoxide in the middle atmosphere, *Journal of Atmospheric Sciences*, 42, 1072–1083, doi: 10.1175/1520-0469(1985)042, 1985.
- Steck, T.: Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *ao*, 41, 1788–1797, doi:10.1364/AO.41.001788, 2002.
- Steck, T. and von Clarmann, T.: Constrained Profile Retrieval Applied to the Observation Mode of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, *ao*, 40, 3559–3571, 2001.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J., Ramos, R., Retama, A., and Munoz, R.: Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986–2007, *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 8, 8357–8384, 2008a.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J. B., Ramos, R., Retama, A., and Munoz, R.: Weekly patterns of Mexico City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986–2007, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 8, 5313–5325, 2008b.
- Stull, R.: *An Introductory to Boundary Layer Meteorology*, kluwer Acad Publ, Dordrecht, p666, 1988.

- Sussmann, R. and Buchwitz, M.: Initial validation of ENVISAT/SCIAMACHY columnar CO by FTIR profile retrievals at the Ground-Truthing Station Zugspitze, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 5, 1497–1503, 2005.
- Velasco, V.: Studies on the Transport of CO and Related Biomass Burning Emissions Using Ground Based Fourier Transform Infrared Spectrometry, thesis Doctorate, Universidad de Bremen, Bremen, Germany, 2006.
- Velasco, V., Notholt, J., Warneke, T., Lawrence, M., Bremer, H., Drummond, J., Schulz, A., Krieg, J., and Schrems, O.: Latitude and altitude variability of carbon monoxide in the Atlantic detected from ship-borne Fourier transform spectrometry, model, and satellite data, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 110, 9306–+, doi:10.1029/2004JD005351, 2005.
- von Clarmann, T.: On the role of non-random errors in inverse problems in radiative transfer and other applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 71, 39–46, doi:10.1016/S0022-4073(01)00010-3, 2001.
- von Clarmann, T. and Echle, G.: Selection of Optimized Microwindows for Atmospheric Spectroscopy, *ao*, 37, 7661–7669, 1998.
- Wark, D. Q.: On Indirect Temperature Soundings of the Stratosphere from Satellites, *jgr*, 66, 77–+, doi:10.1029/JZ066i001p00077, 1961.
- West, J. J., Zavala, M. A., Molina, L. T., Molina, M. J., San Martini, F., McRae, G. J., Sosa-Iglesias, G., and Arriaga-Colina, J. L.: Modeling ozone photochemistry and evaluation of hydrocarbon emissions in the Mexico City metropolitan area, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 109, 19312–+, doi:10.1029/2004JD004614, 2004.
- Whiteman, C. D., Zhong, S., Bian, X., Fast, J. D., and Doran, J. C.: Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican plateau, *jgr*, 105, 10 081–10 102, doi:10.1029/2000JD900039, 2000.
- Wiegner, M., Emeis, S., Freudenthaler, V., Heese, B., Junkermann, W., Munkel, C., and Schafer, K.: Mixing Layer Height over Munich, Germany: variability and comparison of different methodologies, *Journal of geophysical research*, 111, D13 201, 2006.

- Yamamoto, G.: Numerical Method for Estimating the Stratospheric Temperature Distribution from Satellite Measurements in the CO₂ Band., *Journal of Atmospheric Sciences*, 18, 581–588, doi:10.1175/1520-0469(1961)018, 1961.
- Yokelson, R. J., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Toohey, D. W., Alvarado, E. C., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Fisher, M. E., Wold, C. E., Campos, T. L., Adachi, K., Buseck, P. R., and Hao, W. M.: Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7, 5569–5584, 2007.
- Yurganov, L. N., Blumenstock, T., Grechko, E. I., Hase, F., Hyer, E. J., Kasischke, E. S., Koike, M., Kondo, Y., Kramer, I., Leung, F.-Y., Mahieu, E., Mellqvist, J., Notholt, J., Novelli, P. C., Rinsland, C. P., Scheel, H. E., Schulz, A., Strandberg, A., Sussmann, R., Tanimoto, H., Velazco, V., Zander, R., and Zhao, Y.: A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column and surface concentration measurements, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 109, 15 305–+, doi:10.1029/2004JD004559, 2004.

Apéndice A

A.1. Estimación de error y diagnóstico de la recuperación

Aunque este estudio se enfoca en la técnica de medición y en la tendencia y variabilidad de la columna de CO en la capa de mezcla, un análisis y cuantificación de las principales fuentes de error son necesarias para conocer el potencial y limitaciones en comparaciones con modelos de calidad del aire y validación de satélites. Análisis de errores en recuperación de perfil vertical o columna total de un gas en percepción remota es un tema que actualmente sigue en discusiones y para identificar los que juegan un papel importante en la precisión y exactitud se han investigado diferentes tipos de errores y discutidos en el capítulo 3 de manera teórica. Aquí se discute brevemente algunos errores sistemáticos: error de suavización, error en temperatura y error resultado de la forma de línea del instrumento (ILS). El resultado de precisión es estimado a partir de la recuperación de la columna de CO.

Error de suavización: Para evaluar cómo en promedio la recuperación difiere de el verdadero estado, el error de suavización Σ_s , es calculado a partir de la matriz S_s , como:

$$S_s = (A - 1)S_a(A - 1)^t \quad (\text{A.1})$$

$$\Sigma_s = \sqrt{S_s} \quad (\text{A.2})$$

Este error se refiere a cómo puede variar el perfil vertical de CO (*a priori*) utilizado. La matriz de sensibilidad \mathbf{A} de la columna total se muestra en la figura 4.9,

		STDEV	VMR	Escalando
(a) dos parámetros	en (molec/cm ²)	1.07E18	5.9E16	3.2E17
Σ_s^a	en % del promedio de col	32.7	1.81	9.76
(b) MOPITT	en (molec/cm ²)	8.8E16	3.5E16	2.2E16
Σ_s^b	en % del promedio de col	2.7	1.08	0.67
Total	en (molec/cm ²)	1.07E18	6.9E16	3.2E17
	en % del promedio de col	32.7	2.1	9.81

Tabla A.1: Error de suavización para dos diferentes recuperaciones (usando VMR y escalando) y calculados con diferentes S_a . (a) el caso de variabilidad urbana y (b) la variabilidad regional usando MOPITT. STDEV=desviación estándar. VMR=razón de mezcla de CO.

la matriz de covarianza S_a , que describe la variabilidad del perfil vertical del *a priori* de CO ha sido estimada para calcular el error de suavización. Dos diferentes y estadísticamente independientes fenómenos pueden cambiar el perfil de CO contando con dos diferentes estimaciones del error de suavización: (a) A través de variación en las emisiones de CO en la capa de mezcla y en la dinámica local que puede ocasionar una fuerte variabilidad en la Ciudad de México. (b) A través de transporte regional y cambios en el perfil de CO sobre grandes áreas, por ejemplo, quema de biomasa.

El error de suavización en el caso a, Σ_s^a se calcula usando el posible perfil de CO mediante la concentración en superficie de las 5 estaciones RAMA y la Altura de Capa de Mezcla, este método lo llamamos “dos parámetros”. El error de suavización en el caso b, Σ_s^b , se calcula a partir de una matriz de covarianza alternativa construida del perfil vertical obtenida mediante el satélite MOPITT¹ en un área entre 17-21 °N y 90-105 °O (tabla A.1).

Error en temperatura: El error en temperatura que puede ser clasificado como aleatorio para una serie de tiempo basado en promedios diarios, y puede ser sistemáticamente influenciado por calentamiento solar afectando la recuperación del ciclo diurno de la columna de CO. Este error fue estimado utilizando el mismo espectro con diferentes perfiles de temperatura. El perfil de temperatura tiene influencia en la recuperación de la columna de dos formas: (a) La absorción de cada molécula cambia porque el estado de energía del CO es dependiente de la temperatura y por lo tanto las líneas de absorción serán diferentes. (b) La densidad del aire asumida varía con

¹Datos disponibles en <http://web.eos.ucar.edu/mopitt/>

la temperatura. Ambas partes son parámetros de entrada en SFIT2 y tienen efecto contrario en la recuperación. En un incremento de 5 K en la temperatura con un ángulo de cenit de 45° , la columna de CO cambia en $+2.14\%$ y en -1.96% debido a cambios en absorción por moléculas dependiente de temperatura y por la densidad del aire, respectivamente. El resultado final debido a cambios en temperatura es de $\approx 0.2\%$.

Error en el ILS: Como vimos en la sección 4.10 la forma de línea del instrumento (ILS) juega un papel importante en espectroscopia FTIR y especialmente en este caso de mediana resolución. En la sección 4.10 solo se vio la forma del ILS que resulta con un paso óptico de 1.8 cm y con un FOV de 41.5 mrad. No se hizo la recuperación del ILS mediante LINEFIT ya que se necesita una mayor resolución para poder separar las líneas. El tamaño del error en el ILS fue estudiado de la siguiente manera: se realizó una simulación para una columna típica de CO (col_{real}) y después la columna de CO fue recuperada (col_{recu}) mediante el ILS que resulta con el FOV de 41.5 mrad y la función de apodización *boxcar*. El error relativo, ϵ_{ILS} ,

$$\epsilon_{ILS} = \frac{col_{recu} - col_{real}}{col_{real}} \quad (A.3)$$

fue evaluado en diferentes condiciones experimentales, como se vio en la sección 4.10. Una diferencia típica para mediciones con alta presión y en trabajo de campo fue de 4% y menores al 2% en presión normal y en celdas de laboratorio (tabla A.2).

Errores aleatorios: Errores aleatorios por definición son diferentes en cada medición y ocurren debido a la preparación de espectros a analizar, condiciones de nubes y en el ruido de la medición. Estos errores pueden ser reducidos por un factor de $1/\sqrt{N}$ donde N son el número de espectros promediados para obtener una recuperación. Como vimos en la sección 4.4 en absorción solar cada espectro es analizado individualmente porque el ruido de la medición es bastante pequeño debido a la baja resolución del instrumento. En el caso de absorción lunar, que tiene una señal baja, los espectros fueron promediados cada 10 minutos incrementando la relación señal-ruido. Para evaluar el error aleatorio en mediciones de absorción solar se evaluó la variabilidad de la columna recuperada sobre un intervalo corto de tiempo. Un error aleatorio para una sola medición fue de 5% estimado por la diferencia de mediciones consecutivas y el error aleatorio para el promedio de una hora (≈ 33 espectros) fue de 1.0% (tabla A.3).

Errores	Suavización	Temperatura	ILS	Total
Descripción	ϵ_{smoot}	+5K	(sec.A.1)	sistematicos
En (<i>molec/cm²</i>)	6.9E16	6.5 E15	1E17	1.2E17
En (%)	2.1	0.2	$\approx 2-4$	≈ 4

Tabla A.2: Resumen de los errores sistematicos más importantes.

Errores	Errores aleatorios	
	una medición	promedio en una hora
En (<i>molec/cm²</i>)	1.5E17	3E16
En (%)	4.9	1.1

Tabla A.3: Errores Aleatorios.

Promedio específico: En el capítulo 5, se introdujo el término promedio específico que tiene la siguiente forma:

$$R_i = \frac{1}{w} \sum_{j=0}^{w-1} A_{i+j-w/2}; \quad i = \frac{w-1}{2}, \dots, N - \frac{w+1}{2} \quad (\text{A.4})$$

Donde N es el número de elementos en A y w es el ancho de la ventana para suavizar la función, en el caso de la figura 5.8 se uso $w=500$ y en la figura 5.10 se uso $w=1000$.

A.2. Unidades comunes en constituyentes atmosféricos

En este trabajo se utilizan tres principales medidas en la composición atmosférica: *Razón de mezcla* mejor conocido como VMR (por sus siglas en ingles: *Volume Mixing Ratio*), *número de densidad* y *columna total*.

El VMR de un gas C_X es definido como el número de moles de X por mol de aire. Esta dado en unidades de mol/mol o el equivalente en volumen vol/vol. El VMR siempre permanece constante cuando la densidad del aire cambia (debido cambios de presión o temperatura) y comunmente se da en unidades de partes por millon (ppm) o partes por billon (ppb); 1 ppm= 1×10^{-6} mol/mol, 1 ppb = 1×10^{-9} mol/mol. Por ejemplo la cantidad de CO₂ presente actualmente en la atmósfera es de 380 ppm

(380×10^{-6} mol/mol).

El número de densidad n_X de un gas X es definido como el número de moléculas de X por unidad de volumen de aire. Es expresado comúnmente en unidades de moléculas/cm³ y es utilizado para calcular las velocidades de reacción en fase gaseosa. Concentraciones de radicales y de otros gases de corta vida son expresados en estas unidades para considerar la cinética de reacción.

Otra importante aplicación del número de densidad es medir la absorción o dispersión de radiación por un gas ópticamente activo. La intensidad de la absorción o dispersión depende del número de moléculas de un gas a través del paso óptico y por lo tanto del número de densidad del gas. Si consideramos en la figura A.1 a la atmósfera que se extiende de la superficie de la tierra ($z=0$) hasta un cierto tope ($z=z_T$) y consideramos que dentro de esta atmósfera se encuentra un gas activo X que absorbe radiación. Un área de unidad horizontal y un espesor vertical dz que contienen $n_X dz$ moléculas de X . La integral a lo largo de la atmósfera define la *columna total de X* como:

$$columna_X = \int_0^{z_T} n_X dz \quad (A.5)$$

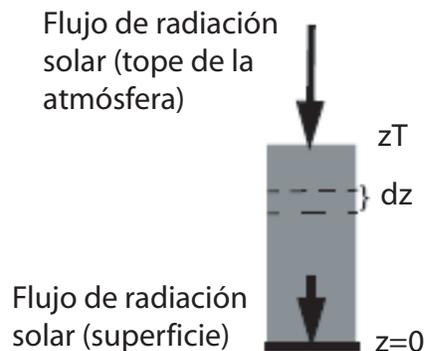


Figura A.1: Absorción de radiación por la columna de un gas atmosférico.

El número de densidad y el VMR de un gas están relacionados por el número de

densidad del aire n_A (molculas de aire/cm³ de aire):

$$n_X = C_X n_A \quad (\text{A.6})$$

Y el número de densidad del aire esta relacionado con la ley del gas ideal. Si consideramos un volumen V de una atmósfera a una presión P y temperatura T conteniendo N moles de aire. La ley del gas ideal da:

$$n_a = \frac{A_V P}{RT} \quad (\text{A.7})$$

Donde A_V es el número de Avogadro y R es la constante de los gases. Sustituyendo la ecuación A.7 en A.6 obtenemos:

$$n_X = \frac{A_V P}{RT} C_X \quad (\text{A.8})$$

A.3. Química atmosférica del CO

La fotoquímica y transporte de CO en la troposfera es un tema de gran interés ya que esta especie juega un papel importante en la producción de ozono troposférico. Por otro lado en la mediana atmósfera (cerca de 10-100 km) CO no es activo en la fotoquímica del ozono y es inerte con respecto a otros constituyentes. En la mesosfera el tiempo de vida del CO es comparable a la escalas de transporte y su densidad es dependiente de la química y procesos dinámicos.

La oxidación de CO en la troposfera es muy simple y sirve como primer paso en la comprensión de la química de compuestos orgánicos. El CO reacciona con el radical hidróxilo, de la siguiente forma:



Este proceso predomina cuando existe luz del sol ya que el OH es producido por la fotólisis del H₂O y su concentración disminuye en la oscuridad. El átomo de hidrógeno formado en la reacción A.9 se combina rápidamente con O₂ para formar el radical hidroperóxilo HO₂ de la siguiente forma:



Es común escribir la ecuación A.9 como:



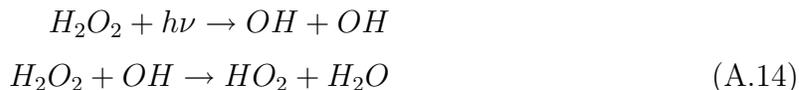
La adición de un átomo de H a O_2 debilita el enlace O-O y el radical HO_2 reacciona mucho más rápido que O_2 . La reacción más importante de HO_2 es con NO cuando esta presente:



El HO_2 reacciona también consigo mismo para producir peróxido de hidrógeno (H_2O_2):



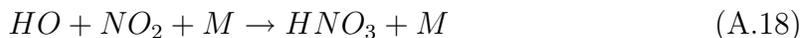
El (H_2O_2) es un reservorio temporal para HO_x ($OH + HO_2$):



El NO_2 formado en la reacción A.12 participa en el ciclo fotoquímico de NO_x ($NO + NO_2$)



Finalmente, el término de la cadena ocurre cuando OH y NO_2 reaccionan para formar ácido nítrico.



La oxidación de CO esta representado en la figura A.2. P_{HO_x} representa la velocidad de generación de OH a partir de la fotólisis de O_3 . El CO es producido también

en la estratosfera por la oxidación de metano, pero es rápidamente destruido por la reacción A.9. La fuente primaria de CO en la la parte alta de la mediana atmósfera (mesosfera y baja termosfera) es por la fotólisis del CO₂:

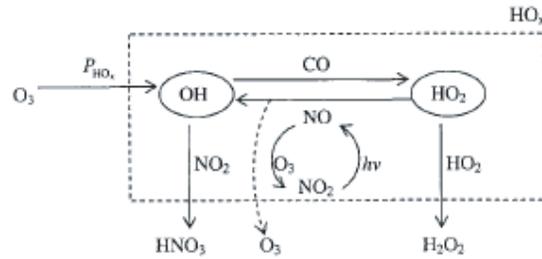


Figura A.2: Reacciones importantes en la oxidación del CO.

La mayor pérdida de CO arriba de los 100 km es debido a la recombinación con oxígeno atómico.



A.4. Artículos y carteles

Los resultados obtenidos en este trabajo formaron parte del artículo publicado:

Using ground-based solar and lunar infrared spectroscopy to study the diurnal trend of carbon monoxide in the Mexico City boundary layer W. Stremme, **I. Ortega**, and M. Grutter, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 11501-11549, 2009.

Se participó en la Reunión Europea de Geociencias realizada en Viena, Austria del 19 al 24 de abril del 2009, con los siguientes dos trabajos:

One year of carbon monoxide (CO) column measurements with ground-based solar and lunar FTIR absorption spectroscopy in the Mexico Megacity.

Solar and lunar absorption and thermal-emission FTIR Spectroscopy used to study and compare gas composition of eruptive and non-eruptive plumes from Popocatepetl volcano.

A continuación se muestran los dos carteles expuestos:

One year of carbon monoxide (CO) column measurements with ground-based solar and lunar FTIR absorption spectroscopy in the Mexico megacity

EGU 2009 - 693: AS3.8

Wolfgang Stremme, Iván Ortega-Martínez and Michel Grutter
 Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México
 *stremme@atmosfera.unam.mx

Introduction

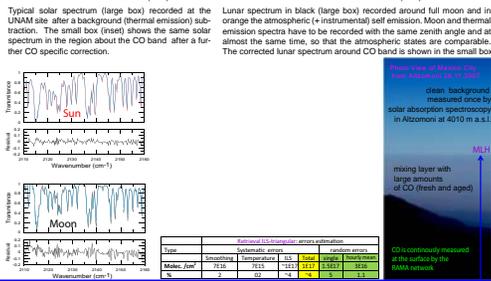
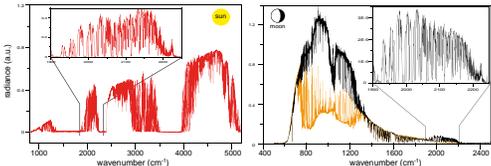
The carbon monoxide (CO) total column is being measured above the UNAM campus in Mexico City (19.33°N, 99.18°W) by ground-based solar and lunar FTIR spectroscopy with 0.5 cm⁻¹ resolution since October 2007. The absolute column, obtained using the retrieval code SFIT2, shows a pattern on annual, weekly and diurnal scales. CO vertical columns and surface CO concentration show different diurnal behaviors and thus under special conditions, an effective mixing layer height can be reconstructed from coincident measurements. The CO emission can be estimated from its column growth-rate by taking the horizontal wind measurements in consideration and making some assumptions. It is shown in this work, that an instrument of moderate spectral resolution can effectively be used for monitoring vertical column densities of trace gases in megacities providing new information of the anthropogenic emissions on a regional scale. Also, continuous monitoring of the CO column gives the possibility for the validation of satellite observations of the so called hot-spots above large urban conglomerations.

Instrumentation:

FTIR spectrometer: Bruker, Opag 22
 Optical path difference (OPD): 1.8 cm
 Nominal spectral resolution: 0.5 cm⁻¹
 Beam splitter: KBr
 Detector: MCT (cryo-cooled)
 Field of view (FOV): 7.5 mrad
 The system is coupled to a video camera and an automatic scanning mirror that actively tracks the light

Retrieval strategy:

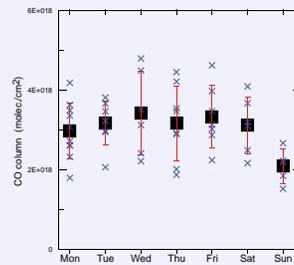
Microwindows: 2110-2160 cm⁻¹
 Interference gases: O₂, H₂O, CO₂
 Constraint: "block VMR" only lower part is free
 Solar-model (for sun spectra): (Hase et al., 2006)
 ILS: a) ILS-triangular b) ILS-FOV-41
 Method: CO-cell measurements improved rms
 ret. columns: slightly greater slightly smaller
 Final ILS: a validation experiment with CO has been done and the best version will be adopted.



CO column densities over Mexico City

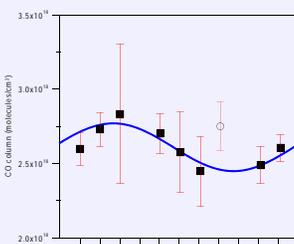
Weekly pattern:

- Average daily CO columns (blue) taken from the late morning (9:00-12:00 LT).
- Data from 15 October 2007 to 27 February 2008 was sorted by day of the week.
- The mean column of a specific weekday (black squares) and the corresponding STDEV (red bars) is also shown.
- Similar strategy as Fokeeva et al. (2007) applied for Moscow.
- Absolut: weekdays and Sundays was found to be (3.2 ± 0.3) and (2.1 ± 0.4) × 10¹⁸ mol/cm²
- Relative: Sundays show a typical 30% lower CO column. CO column on Saturdays are similar as on working days



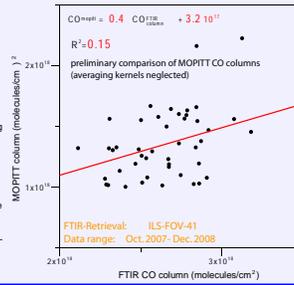
Annual cycle:

- Despite the strong day to day variation from the local meteorological conditions and the large influence of emissions, it is possible to recognize a yearly pattern thanks to the large amount of data acquired.
- The study of the annual cycle is based on monthly means, which are also calculated from daily means. Only morning data between 9-12 LT are considered.
- The red bars show the standard error STDEV/sqrt(N) for the calculated monthly average.
- The fit with a sinus-shaped annual pattern improves when August is excluded.
- The annual cycle is consistent with the annual cycle for the northern hemisphere reported from NDACC FTIR sites.



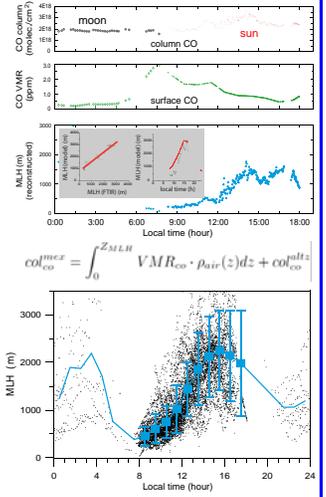
Preliminary satellite validation:

- Coincident criterion: Latitude: 19.0-20.0° N Longitude: 98.5-99.5° W
- FTIR columns were smoothed (to lower local effects).
- MOPITT daily means for the corresponding times were calculated.
- FTIR data were interpolated to MOPITT time.
- The observed CO by MOPITT (retrieval v. 5.93) seems to be underestimating the true local pollution in Mexico City.
- Averaging kernels of the MOPITT CO measurements and the limited spatial resolution could explain the systematic underestimation of CO pollution near the surface.



Reconstruction of the mixing layer height

- A diurnal trend (right) in the measured CO column densities can be identified every day from solar and lunar measurements (when available).
- Surface VMRs (measured by the RAMA network) have their unique evolution and are clearly influenced through MLH changes.
- MLH is reconstructed for particular time periods and conditions with the formula given below the graph.
- Comparison with MLH evolution from regional reanalysis data products (NCEP 2008, grid size 32 km snapshots every 3 h) is possible and good agreements in some days can be obtained like shown in the inset.
- Lower plot: Data range: Oct. 2007 - Feb. 2008. Each measurement during the whole time range is represented by the black points, plotted in the corresponding time of the day. Averages in the same hour and corresponding STDEVs are given in blue squares and bars, respectively. (only data with more than 100 measurements is included in the averages).
- The MLH reconstruction from FTIR will be used in future studies, as criterion for selecting the days when good agreement with the actual MLH is obtained. This will be an indication of good vertical mixing and enhancements in the CO column particularly in the morning hours will translate in regional emission factors...



Conclusions:

The total CO columns have been retrieved from solar and lunar infrared spectra in Mexico City. Their diurnal, weekly and annual patterns are presented. Combining CO column and surface concentration measurements, the mixing layer height could be reconstructed successfully under particular conditions. This reconstruction of the MLH allows for a comparison with NCEP model data and serves as criterion for emission estimation studies. A first and preliminary comparison between the MOPITT v.5.93 and our CO total column retrievals is presented. This evaluation suggests that, as expected, the satellite measurements systematically underestimate the CO pollution in the metropolitan area probably due to its limited spatial resolution. Further work for top-down estimates of the regional emissions and other satellite-comparison studies are under way.

Acknowledgements:

We wish to thank Roland Harig for his support to realize the solar absorption measurements with the scanning infrared system (SIGIS) and important discussions. Victor Ramos from the Servicio Meteorológico Nacional is acknowledged for providing the radiosonde data and Ernesto Caetano for the useful discussions and for preparing the model outputs for the MLH. We would like to thank also Jim Harriago for his support with SFIT2 and for his help in the evaluations, as well for sharing his results from the MILAGRO-INTEXB campaign, and Frank Hase is thanked for his support with LINEFITv.11. MG thanks the support from the Alexander von Humboldt foundation for a research stay in Germany.

