

00363 29



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DETERMINACION TEORICA DE COEFICIENTES  
DE CORRELACION ENTRE IRRADIANCIA EN  
SUPERFICIE Y, RAZONES FOTOLITICAS DEL NO<sub>2</sub>.

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS GEOFISICA**

P R E S E N T A :

MARTIN JOSE MONTERO MARTINEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JESUS CARLOS RUIZ SUAREZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## INDICE.

*Resumen.*

*Agradecimientos.*

<b>I. INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>II. TEORIA Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES.</b>	
<i>II.1 Aspectos básicos de la Transferencia de Radiación</i>	<b>6</b>
<b>II.1.1 La ecuación de transferencia.</b>	<b>6</b>
<b>II.1.2 Ley de Beer-Bouguer-Lambert.</b>	<b>7</b>
<b>II.1.3 La ecuación de transferencia para           atmósferas plano-paralelas.</b>	<b>8</b>
<i>II.2 Formulación de la Dispersión de Luz Solar       en Atmósferas Plano-Paralelas.</i>	<b>10</b>
<b>II.3 Aproximaciones para la Transferencia de Radiación</b>	<b>16</b>
<b>II.3.1 Dispersión Simple y el Orden de las           Aproximaciones de Dispersión.</b>	<b>16</b>
<b>II.3.2 Aproximación de dos haces.</b>	<b>18</b>
<b>II.3.3 Aproximación de Eddington.</b>	<b>22</b>

### III. BASE TEORICA Y ESTRUCTURA DEL PROGRAMA DE COMPUTO.

III.1 <i>La correlación de Madhovich.</i>	26
III.2 <i>La Aproximación Delta-Eddington.</i>	31
III.3 <i>La Aplicación de la Teoría de Mie.</i>	33
III.4 <i>Estructura del Programa</i>	36

### IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

IV.1 <i>Resultados.</i>	41
IV.2 <i>Conclusiones.</i>	53

<i>Apéndices.</i>	56
-------------------	----

<i>Bibliografía.</i>	64
----------------------	----

## LISTA DE FIGURAS.

- Fig.II.1 Decrecimiento de la intensidad radiante al atravesar un medio absorbente.
- Fig.II.2 Geometría para atmósferas plano-paralelas.
- Fig.II.3 Intensidades hacia arriba y hacia abajo en una atmósfera plano-paralela finita.
- Fig.II.4 Transferencia de radiación solar en capas plano-paralelas.
- Fig.II.5 Relación de ángulos de dispersión, zenital y azimutal.
- Fig.III.1 Geometría de la reflexión lambertiana.
- Fig.IV.1 Comparación de la irradiancia observada con la irradiancia calculada para diferentes diámetros de partícula
- Fig.IV.2 Comparación de la irradiancia observada con el mejor ajuste de la irradiancia calculada para el día 22 de Enero de 1991.

Fig.IV.3 Comparación de la irradiancia observada con el mejor ajuste de la irradiancia calculada para el día 28 de Enero de 1991.

Fig.IV.4 Irradiancia total vs. ángulo zenital, fijando el diámetro de la partícula de aerosol y variando el albedo de superficie.

Fig.IV.5 Coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $J$ , vs. ángulo zenital, variando el albedo de superficie.

Fig.IV.6 Mediciones de valores de  $J$  para cielo despejado.

Fig.IV.7  $J$  total vs. ángulo zenital, para dos altitudes diferentes.

Fig.IV.8  $J_0/(J_0 + J^d)$  vs. ángulo zenital, variando el albedo de superficie.

Fig.IV.9  $J_0/(J_0 + J^d)$  vs. ángulo zenital, para diferentes valores del albedo de superficie, calculado por Madronich (1987a).

Fig.IV.10  $J_0/(J_0 + J^d)$  vs. ángulo zenital, para dos altitudes diferentes.

Fig.IV.11  $J_0/(J_0 + J^+)$  vs. ángulo zenital, para albedo 0.15, y diferentes elevaciones de superficie, calculado por Madronich (1987a).

Fig.IV.12 Coeficiente  $1/f$  vs. ángulo zenital, variando el albedo de superficie y la elevación de superficie.

Fig.IV.13 Factor de conversión  $1/f$  calculado por Madronich (1987a), para diferentes valores de la elevación y albedo de superficie.

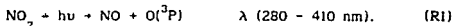
Fig.IV.14 Comparación de la  $J$  teórica con la  $J$  obtenida utilizando la constante de correlación de Madronich para la Cd. de México.

## CAPITULO I.

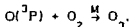
### INTRODUCCION.

La fotoquímica de la atmósfera trata la interacción de gases atmosféricos con la radiación solar incidente (basicamente radiación ultravioleta y visible). Los procesos fotoquímicos inician la mayor parte de la química en la atmósfera de los planetas, de sus satélites, y de los cometas. La absorción de radiación solar por gases atmosféricos da lugar a la fotoionización y fotodisociación de especies atmosféricas. La fotoionización, resulta en la producción de moléculas y átomos cargados positivamente, así como electrones, usualmente en la región más externa de la atmósfera (donde la radiación solar incidente es más intensa y de mayor energía). La fotodisociación comprende el rompimiento de una molécula en sus radicales o átomos constituyentes. Las propiedades de absorción y dispersión\* de una atmósfera, determinan la intensidad y la distribución espectral (por longitud de onda) de la radiación solar incidente que atraviesa la atmósfera.

El presente trabajo, centra su atención en la disociación de moléculas del  $\text{NO}_2$  por la radiación cercana-ultravioleta en la atmósfera



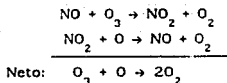
Esta reacción juega un papel primordial en la troposfera donde es la mayor fuente de oxígeno impar, el átomo de oxígeno conduce a la producción de ozono y otras especies foto-oxidantes (Madronich *et al.*, 1983)



\* - dispersión se utilizará como la traducción del término en Inglés "scattering".



En la estratosfera, por el contrario, la reacción (R1) produce una de las mayores pérdidas o sumideros del oxígeno impar, debido a



También en la estratosfera a la luz del día, la reacción (R1) controla la separación del nitrógeno impar,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ). (Madronich et al., 1983)

El cálculo del coeficiente de fotodisociación\*,  $J$  ( $\text{s}^{-1}$ ), se puede lograr integrando el producto del flujo actínico ambiental, la sección transversal de absorción y la eficiencia cuántica de fotodisociación, en el intervalo de longitud de onda donde tiene lugar la fotodisociación. En el caso del  $\text{NO}_2$ , debido a que los datos de eficiencia cuántica y sección transversal de absorción dan por sí solos una incertidumbre combinada estimada en  $\pm 30\%$ , el cálculo de  $J$  es inexacto. Además el cálculo del flujo actínico ambiental debe incluir grandes contribuciones de dispersión molecular múltiple, así como dispersión por "aerosol"\*, nubes y superficie terrestre. Lo anterior lleva a que la incertidumbre en el cálculo de  $J$ , pueda ser significativamente mayor de  $\pm 30\%$ . (Madronich, 1987a).

Se requieren mediciones de  $J$  para probar los cálculos teóricos. Sin embargo, resulta difícil discernir si los posibles errores son de origen instrumental o se deben a simples variaciones de la luz ambiental.

Para evaluar los datos experimentales del coeficiente de fotodisociación  $J$ , Madronich compara mediciones de  $J$  y de la irradiancia ultravioleta hacia abajo. Luego, utiliza un tratamiento simplificado de luz solar difusa y directa (modelo de "dos haces"), para correlacionar la irradiancia UV y  $J$ :

\* - ver definición en el apéndice C.

# - aerosol - conjunto de partículas sólidas, líquidas, o en interfase, que se encuentran suspendidas en el aire.

$$\frac{J}{E} = C (f^{-1} + 2 A_L) \quad (1.1)$$

donde :

$J$  - es el coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$  observado.

$E$  - es la irradiancia en superficie observada, medida con el radiómetro Eppley ( $\lambda$ , 295 - 385 nm),

$A_L$  - es el albedo de superficie,

$C$  - es una constante, y

$$f = [J_0/(J_0 + J^+) \cos \theta_0] + [1 - J_0/(J_0 + J^+)]/2$$

donde

$J_0$  - es la componente calculada del coeficiente de fotodisociación  $J$  debida a luz solar directa,

$J^+$  - es la componente del coeficiente de fotodisociación debida a luz solar difusa "hacia abajo", y

$\theta_0$  - es el ángulo zenital solar.

Cuando los datos experimentales se prueban contra esta correlación, el efecto de la variabilidad de la luz ambiental se minimiza, y de esta manera, se realzan las diferencias de tipo experimental.

Los objetivos de la presente tesis son:

1°) calcular el factor teórico ( $f^{-1} + 2 A_L$ ) de la ec.(1.1) para una atmósfera típica de la Cd. de México. La atmósfera simulada contiene aire,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , y partículas. Para dicho cálculo se utiliza la aproximación  $\delta$ -Eddington para la transferencia de radiación; y

2°) al mismo tiempo, crear una infraestructura numérica que nos permita resolver la ecuación de transferencia de radiación, y así poder calcular intensidades, irradiancia, flujos actínicos, etc., para cualquier intervalo de longitud de onda, y para cualquier nivel de la atmósfera que deseemos.

El propósito de calcular el factor  $(\tau^{-1} + 2 A_L)$  es que nos permitirá poder obtener valores de  $J$  dados a partir de:

$$J = C' (\tau^{-1} + 2 A_L) E' \quad (1.2)$$

donde  $C' = 1.35 \pm 0.05 \text{ cm}^2 J^{-1}$ , es el valor de  $C$  calculado por Madronich para cielo despejado (Madronich, 1987a); y  $E'$  es la irradiancia observada para la Cd. de Mexico. Dichos valores podrán ser comparados con valores de  $J$  calculados a partir de la integración directa del producto del flujo actínico, la sección transversal de absorción, y de la eficiencia cuántica; de esta forma, podrán observarse sus posibles diferencias.

Otro de los aspectos importantes de calcular el factor  $(\tau^{-1} + 2 A_L)$  es que nos permitirá obtener el valor de nuestra propia  $C$ , a través de mediciones propias del coeficiente de fotodisociación  $J$ , y de la irradiancia en superficie  $E$ , para distintos lugares, y así comparar con el resultado obtenido por Madronich. Este proyecto se pretende realizar en un futuro inmediato.

Por otro lado, debido a la flexibilidad del programa de cómputo en cuanto a las concentraciones de especies atmosféricas, nos permite trabajar no solamente con el  $\text{NO}_2$ , sino también con otras especies atmosféricas importantes ( $\text{O}_3$ , HCHO, etc.); (Ruiz Suárez J.C. et al., 1993). Una vez mencionados la importancia y propósitos de la presente tesis, se da a continuación una breve explicación del contenido de la misma.

El capítulo II, tratará sobre los principios fundamentales de la teoría de la transferencia de radiación, así como algunas aproximaciones para la misma. La teoría está basada en el libro *Introduction to Atmospheric Radiation* de Liou (1980).

En el capítulo III, se presenta la base teórica de los conceptos sobre los cuales se sustenta el programa de cálculo de esta tesis, así como la construcción del mismo. Se presenta también el modelo de atmósfera utilizado.

Finalmente, en el capítulo IV, se presentan los resultados y conclusiones del presente trabajo. En la parte de resultados se

hace un análisis gráfico de los distintos productos que se pueden obtener a través del programa, y se realizan diversas comparaciones con los resultados obtenidos por Madronich.

## CAPITULO II.

### TEORIA Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES.

#### II.1 Aspectos básicos de la Transferencia de Radiación.

##### II.1.1 La ecuación de transferencia.

Cuando un haz de radiación atraviesa un medio, se debilita al interactuar con la materia. Si la intensidad de radiación  $I_\lambda$  con unidades de  $\text{Joule m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}\text{st}^{-1}$ , se convierte en  $I_\lambda + dI_\lambda$  después de atravesar un espesor  $ds$  en la dirección de su propagación, entonces

$$dI_\lambda = -k_\lambda \rho I_\lambda ds, \quad (\text{II.1})$$

donde  $\rho$  es la densidad del material, y  $k_\lambda$  denota la sección de atenuación por unidad de masa (unidades de área por masa) para radiación de longitud de onda  $\lambda$ . Así, la reducción en intensidad es debida tanto a la absorción en el material, como a la dispersión de radiación provocada por éste. Por otro lado, la intensidad puede ser aumentada por emisión del material más la dispersión múltiple en otras direcciones en el haz considerado a la misma longitud de onda. El coeficiente de emisión  $j_\lambda$  se define de tal modo que el incremento de intensidad debido a emisión y dispersión múltiple sea dado por

$$dI_\lambda = j_\lambda \rho ds. \quad (\text{II.2})$$

Así, combinando (II.1) y (II.2) tenemos

$$dI_\lambda = -k_\lambda \rho I_\lambda ds + j_\lambda \rho ds. \quad (\text{II.3})$$

Es conveniente definir la función fuente  $J_\lambda$  como

$$J_{\lambda} = -k_{\lambda} I_{\lambda} \quad (11.4)$$

De esta forma, la función fuente tiene unidades de intensidad de radiación. Luego reordenando (11.4),

$$\frac{dI_{\lambda}}{k_{\lambda} \rho ds} = -I_{\lambda} + J_{\lambda} \quad (11.5)$$

Esta es la ecuación general de transferencia sin referencia a algún sistema de coordenadas, y que es fundamental en la discusión de algunos procesos de transferencia radiacional.

### 11.1.2 Ley de Beer-Bouguer-Lambert

Al despreciar la contribución de dispersión y emisión,  $J_{\lambda} = 0$ , la ec.(11.5) se reduce a

$$\frac{dI_{\lambda}}{k_{\lambda} \rho ds} = -I_{\lambda} \quad (11.6)$$

donde  $k_{\lambda}$  representa ahora la sección transversal de absorción de masa (o simplemente el coeficiente de absorción). Si la intensidad incidente en  $s = 0$  es  $I_{\lambda}(0)$ , entonces la intensidad emergente a una distancia  $s$  (ver fig. 11.1) se puede obtener

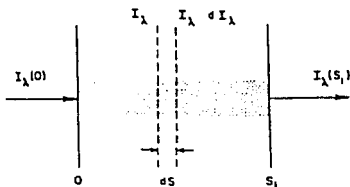


Fig. 11.1 Decremento de la intensidad radiante al atravesar un medio absorbente.

integrando la ec.(II.6), y esta dada por

$$I_{\lambda}(s_1) = I_{\lambda}(0) \exp\left(-\int_0^{s_1} k_{\lambda} \rho ds\right). \quad (II.7)$$

Suponiendo que el medio es homogéneo, entonces  $k_{\lambda}$  es independiente de la distancia  $s$ . Definiendo la masa de la columna como,

$$u = \int_0^{s_1} \rho ds, \quad (II.8)$$

la ec.(II.7) se convierte en

$$I_{\lambda}(s_1) = I_{\lambda}(0) \exp(-k_{\lambda} u), \quad (II.9)$$

donde  $k_{\lambda} u$  es el camino óptico o espesor óptico.

Esta es la ley de Beer-Bouguer-Lambert, la cual afirma que el decrecimiento de la intensidad radiante que atraviesa un medio absorbente homogéneo esta de acuerdo a la ley exponencial simple, donde el argumento es el producto de la sección transversal de absorción de masa y la masa de la columna.

### II.1.3 La ecuación de transferencia para atmósferas plano paralelas.

En problemas de transferencia de radiación en atmósferas plano paralelas es conveniente medir distancias lineales normales al plano de estratificación (ver fig. II.2). Si  $z$  denota esta

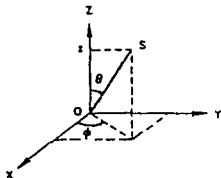


Fig. II.2 Geometría para atmósferas plano-paralelas.

distancia, entonces la ecuación general de transferencia (II.5) está dada por

$$\cos \theta \frac{dI(z; \theta, \phi)}{k\rho dz} = -I(z; \theta, \phi) + J(z; \theta, \phi), \quad (II.10)$$

donde  $\theta$  denota el ángulo con la normal hacia arriba, y  $\phi$  el ángulo azimutal en relación al eje X. Se omitirá el subíndice  $\lambda$  en las cantidades radiativas que dependan de la longitud de onda, dado que los flujos que se manejan son monocromáticos.

Introduciendo el espesor óptico normal

$$\tau = \int_0^{\infty} k\rho dz' \quad (II.11)$$

medido desde la frontera superior hacia abajo, se tiene

$$\mu \frac{dI(\tau; \mu, \phi)}{d\tau} = I(\tau; \mu, \phi) - J(\tau; \mu, \phi), \quad (II.12)$$

donde  $\mu = \cos \theta$ . Esta es la ecuación básica para el problema de dispersión múltiple en atmósferas plano-paralelas.

Ahora, la ec. (II.12) se puede resolver para obtener la intensidad "hacia arriba" (definida como la intensidad para la cual  $\mu > 0$ ) y "hacia abajo" ( $\mu < 0$ ) para una atmósfera finita con condiciones a la frontera en  $\tau = 0$  y  $\tau = \tau_1$  como se ve en la fig. II.3. Para obtener la intensidad hacia arriba al nivel  $\tau$ , se multiplica la ec.(II.12) por un factor  $\exp(-\tau/\mu)$  y se integra desde  $\tau$  a  $\tau = \tau_1$ . Esto nos da

$$I(\tau; \mu, \phi) = I(\tau_1; \mu, \phi) \exp[-(\tau_1 - \tau)/\mu] + \int_{\tau}^{\tau_1} J(\tau'; \mu, \phi) \exp[-(\tau' - \tau)/\mu] \frac{d\tau'}{\mu} \quad (0 \leq \mu \leq 1). \quad (II.13)$$

Para obtener la intensidad hacia abajo al nivel  $\tau$ , se utiliza el factor  $\exp(\tau/\mu)$  y se reemplaza  $\mu$  por  $-\mu$ . Se integra de  $\tau = 0$  a  $\tau$ , y se obtiene

$$I(\tau; -\mu, \phi) = I(0; -\mu, \phi) \exp(-\tau/\mu) + \int_0^{\tau} J(\tau'; -\mu, \phi) \exp[-(\tau - \tau')/\mu] \frac{d\tau'}{\mu} \quad (0 \leq \mu \leq 1). \quad (II.14)$$



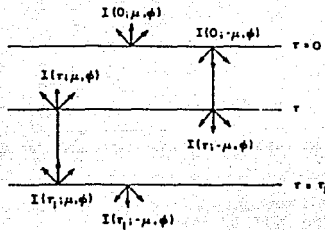


Fig. II.3 Intensidades hacia arriba y hacia abajo en una atmósfera plano-paralela.

En las ecs.(II.13) y (II.14),  $I(\tau; \mu, \phi)$  y  $I(0; -\mu, \phi)$  representan, respectivamente, las intensidades incidentes en las superficies de abajo y de arriba (ver fig. II.3).

## II.2 Formulación de la Dispersión de Luz Solar en Atmósferas Plano Paralelas.

Considérese un atmósfera plano-paralela iluminada por un flujo de radiación  $\pi F_0$  emitido desde el Sol. Suponiendo que la intensidad difusa viene desde abajo, se tendrá una reducción de la intensidad de la radiación difusa causada por eventos de dispersión simple y absorción por partículas, y que es expresada en forma diferencial por [Liou, 1980]

$$dI(z, \Omega) = -\bar{\sigma}_e N(z, \Omega) dz / \cos \theta, \quad (II.15)$$

donde  $dz$  es el espesor diferencial,  $\bar{\sigma}_e$  la sección transversal de extinción media de un conjunto de partículas,  $N$  el número total de partículas por unidad de volumen, y  $\Omega$  el elemento direccional de ángulo sólido que representa el haz de radiación (ver fig. II.4).

Por otro lado, la intensidad de la radiación difusa en la dirección  $\Omega$  puede incrementarse por dispersión múltiple, que surge

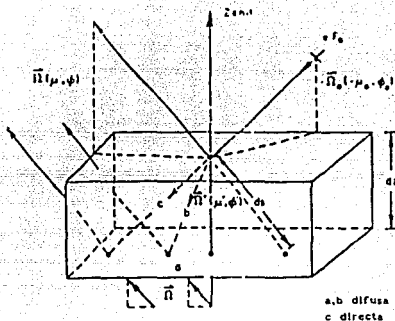


Fig. 11.4 Transferencia de radiación solar en capas plano-paralelas.

de la dispersión de un haz de radiación de ángulo sólido  $d\Omega'$  en la dirección  $\Omega$ . Esto se da por

$$dI(z, \Omega) = \bar{\sigma}_s N dz / \cos \theta \int_{4\pi} I(z, \Omega') \frac{P(\Omega, \Omega')}{4\pi} d\Omega', \quad (11.16)$$

donde  $\bar{\sigma}_s$  denota la sección transversal de dispersión media, y la función fase no-dimensional  $P(\Omega, \Omega')$  nos da la probabilidad de que un haz incidente en la dirección  $\Omega'$  salga dispersado en la dirección  $\Omega$ . Así, la integración sobre "todo el ángulo sólido" ( $4\pi$ ) da todas las posibles contribuciones de energía radiante múltiplemente dispersada de  $\Omega'$  a  $\Omega$ .

En suma, la intensidad de radiación difusa en la dirección  $\Omega$ , también puede incrementarse debido a la dispersión simple de la radiación solar directa cuya dirección se representa por  $-\Omega_0$  (donde el signo menos denota que la radiación solar directa está siempre dirigida hacia abajo). Si el flujo solar directo al nivel  $z$  es  $F(z)$ , entonces

$$dI(z, \Omega) = \frac{\bar{\sigma}_s N dz}{\cos \theta} F(z) \frac{P(\Omega, -\Omega_0)}{4\pi}, \quad (11.17)$$

De la ley de Beer-Bouguer-Lambert,  $F(z)$  es simplemente

$$F(z) = \pi F_0 \exp - \left( \frac{1}{\cos \theta_0} \int_z^\infty \bar{\sigma}_p(z') N(z') dz' \right) \quad (11.18)$$

Combinando las ecs.(11.15) y (11.18), e introduciendo el espesor óptico  $\tau$ , y el albedo de dispersión simple,  $\bar{\omega}$  (ver definición en la sección III.3), se obtiene la ecuación básica para dispersión de radiación solar en atmósferas plano-paralelas como

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI(\tau, \Omega)}{d\tau} &= -I(\tau, \Omega) - \frac{\bar{\omega}}{4\pi} \int_{4\pi} I(\tau, \Omega') P(\Omega, \Omega') d\Omega' \\ &+ \frac{\bar{\omega}}{4\pi} \pi F_0 P(\Omega, -\Omega_0) \exp(-\tau/\mu_0) \end{aligned} \quad (11.19)$$

donde:  $\mu = \cos \theta$ ,  $\mu_0 = \cos \theta_0$ ,  $d\Omega = d\mu d\phi$ ,  $\Omega = (\mu, \phi)$ , y  $\phi$  representa el ángulo azimutal.

En referencia a la sección II.1.2, está claro que la función fuente en la región espectral solar es

$$\begin{aligned} J(\tau; \mu, \phi) &= \frac{\bar{\omega}}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 I(\tau; \mu', \phi') P(\mu, \phi; \mu', \phi') d\mu' d\phi' \\ &+ \frac{\bar{\omega}}{4\pi} \pi F_0 P(\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) \exp(-\tau/\mu_0) \end{aligned} \quad (11.20)$$

La geometría de dispersión se muestra en la fig. II.5. El ángulo de dispersión está definido como el ángulo entre los rayos incidente y dispersado. Las líneas AO y BO en la figura denotan los

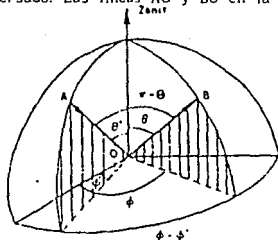


Fig. II.5 Relación de ángulos de dispersión, zenital y azimutal.

\* - representa el porcentaje del rayo de luz que sufrirá dispersión en un evento de dispersión simple.

rayos incidente y dispersado, respectivamente. Basados en la geometría esférica como se muestra en el apéndice A, el coseno del ángulo de dispersión se puede expresar como

$$\begin{aligned} \cos \Theta &= \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos (\phi' - \phi) \\ &= \mu \mu' + (1 - \mu^2)^{1/2} (1 - \mu'^2)^{1/2} \cos (\phi' - \phi). \end{aligned} \quad (11.21)$$

La función fase puede desarrollarse en un número finito  $N$  de polinomios de Legendre. Así,

$$P(\cos \Theta) = \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l(\cos \Theta), \quad (11.22)$$

donde  $\tilde{\omega}_l$  son un conjunto de  $N + 1$  constantes y  $\tilde{\omega}_0 = 1$ . En vista de la ec. (11.21), tenemos

$$P(\mu, \phi; \mu', \phi') = \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l[\mu \mu' + (1 - \mu^2)^{1/2} (1 - \mu'^2)^{1/2} \cos (\phi' - \phi)]. \quad (11.23)$$

Los polinomios de Legendre para el argumento de la ec. anterior se pueden expandir por el teorema de adición para esféricos armónicos (ver el apéndice B) y resulta

$$P(\mu, \phi; \mu', \phi') = \sum_{m=0}^N \sum_{l=m}^N \tilde{\omega}_l P_l^m(\mu) P_l^m(\mu') \cos m(\phi' - \phi), \quad (11.24)$$

donde

$$\tilde{\omega}_l = (2 - \delta_{0,m}) \tilde{\omega}_0 \frac{(l-m)!}{l!} \quad (l = m, \dots, N, 0 \leq m \leq N), \quad (11.25)$$

$$\delta_{0,m} = \begin{cases} 1 & \text{si } m = 0, \\ 0 & \text{de otro modo.} \end{cases} \quad (11.26)$$

donde  $P_l^m$  denotan a los polinomios asociados de Legendre.

En vista de la expansión de la función fase, también podemos expandir la intensidad en la forma

$$I(\tau; \mu, \phi) = \sum_{m=0}^N I^m(\tau; \mu) \cos m(\phi_0 - \phi). \quad (11.27)$$

Substituyendo las ecs.(II.24) y (II.27) en la ec.(II.19) y utilizando la ortogonalidad de los polinomios asociados de Legendre, la ec.(II.19) se divide en  $(N + 1)$  ecuaciones independientes:

$$\mu \frac{dl^m(\tau, \mu)}{d\tau} = l^m(\tau, \mu) - (1 + \delta_{0,m}) \frac{\tilde{\omega}}{4} \sum_{l=m}^N \tilde{\omega}_l^m P_l^m(\mu) \int_{-1}^1 P_l^m(\mu') l^m(\tau; \mu') d\mu' - \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \sum_{l=m}^N \tilde{\omega}_l^m P_l^m(\mu) P_l^m(-\mu_0) \pi F_0 \exp(-\tau/\mu_0). \quad (m=0, 1, \dots, N) \quad (II.28)$$

Cada ecuación se puede resolver independientemente para  $l^m$ , y de la ec.(II.27), se puede determinar  $l$ .

Para  $m = 0$ , la intensidad expresada en la ec. (II.27) corresponde al caso de no dependencia azimutal. Despreciando el subíndice 0 por simplicidad y reescribiendo (II.28) obtenemos

$$\mu \frac{dl(\tau, \mu)}{d\tau} = l(\tau, \mu) - \frac{\tilde{\omega}}{2} \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l(\mu) \int_{-1}^1 P_l(\mu') l(\tau; \mu') d\mu' - \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l(\mu) P_l(-\mu_0) \pi F_0 \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.29)$$

Esta última ecuación es útil para los cálculos de flujo, como se verá en las siguientes discusiones.

Para atmósferas dispersoras, las densidades de flujo hacia arriba y hacia abajo en  $\tau$  están dadas por,

$$F_{dir}^{\uparrow}(\tau) = \int_0^{2\pi} \int_0^1 l(\tau; \mu, \phi) \mu d\mu d\phi, \quad \mu \geq 0, \quad (II.30)$$

$$F_{dir}^{\downarrow}(\tau) = \int_0^{2\pi} \int_0^{-1} l(\tau; \mu, \phi) \mu d\mu d\phi, \quad \mu \leq 0, \quad (II.31)$$

Así, notando que

$$\int_0^{2\pi} \cos m(\phi_0 - \phi) d\phi = 0, \quad m \neq 0, \quad (II.32)$$

en la ec.(II.27), obtenemos las densidades de flujo hacia arriba y hacia abajo

$$F_{dir}^{\downarrow}(\tau) = 2\pi \int_0^{\pi/2} I(\tau; \mu) \mu d\mu. \quad (II.33)$$

Consecuentemente, la ec. (II.29) es suficiente para los cálculos de flujo en la atmósfera, suponiendo simetría azimutal.

Además, para los casos de no dependencia azimutal, se puede definir la función fase como

$$P(\mu, \mu') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P(\mu, \phi; \mu', \phi') d\phi'. \quad (II.34)$$

En vista de la expansión de la función fase representada por la ec. (II.24), se tendrá que

$$P(\mu, \mu') = \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l(\mu) P_l(\mu'). \quad (II.35)$$

En virtud de ésta última ecuación, la ecuación de transferencia azimutalmente independiente para radiación difusa expresada en (II.29) se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI(\tau, \mu)}{d\tau} = I(\tau, \mu) - \frac{\tilde{\omega}}{2} \int_{-1}^1 P(\mu, \mu') I(\tau; \mu') d\mu' \\ - \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} P(\mu, -\mu_0) \pi F_0 \exp(-\tau/\mu_0). \end{aligned} \quad (II.36)$$

Debido a que la ecuación de transferencia solamente describe la componente difusa de radiación, esto es, radiación dispersada más de una vez, se debe incluir la componente directa de radiación que toma en cuenta la radiación hacia abajo. Esto lo da la sencilla ley de extinción de Beer-Bouguer-Lambert

$$F_{dir}^{\downarrow}(\tau) = \mu_0 \pi F_0 \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.37)$$

Las densidades de flujo totales hacia arriba y hacia abajo para una  $\tau$  dada son, respectivamente,

$$F^{\uparrow}(\tau) = F_{dir}^{\uparrow}(\tau) = 2\pi \int_0^1 I(\tau; \mu) \mu d\mu. \quad (II.38)$$

$$F^{\downarrow}(\tau) = F_{d1r}^{\downarrow}(\tau) + F_{d1r}^{\uparrow}(\tau) = 2\pi \int_0^{-1} I(\tau; \mu) \mu d\mu + \mu_0 \pi F_0 \exp(-\tau/\mu_0) \quad (II.39)$$

Por lo tanto, la densidad de flujo neto para un nivel dado es

$$F(\tau) = F^{\uparrow}(\tau) - F^{\downarrow}(\tau). \quad (II.40)$$

### II.3 Aproximaciones para la Transferencia de Radiación.

#### II.3.1 Dispersión Simple y el Orden de las Aproximaciones de Dispersión.

Considérese que la radiación emergente está constituida de luz que ha sido dispersada solamente una vez. Entonces, la función fuente de radiación es simplemente

$$J(\tau; \mu, \phi) = \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \pi F_0 P(\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.41)$$

Con base en las ecs.(II.13) y (II.14), las intensidades hacia arriba y hacia abajo en una atmósfera finita limitada en ambos lados por  $\tau = 0$  y  $\tau = \tau_1$  son

$$I(\tau; \mu, \phi) = I(\tau_1; \mu, \phi) \exp[-(\tau_1 - \tau)/\mu] + \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \pi F_0 P(\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) \times \int_{\tau}^{\tau_1} \exp\left[-\left(\frac{\tau' - \tau}{\mu} + \tau'/\mu_0\right)\right] \frac{d\tau'}{\mu}. \quad (II.42)$$

$$I(\tau; -\mu, \phi) = I(0; -\mu, \phi) \exp(-\tau/\mu) + \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \pi F_0 P(-\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) \times \int_0^{\tau} \exp\left[-\left(\frac{\tau' - \tau}{\mu} + \tau'/\mu_0\right)\right] \frac{d\tau'}{\mu}. \quad (II.43)$$

Suponiendo que no hay radiación difusa hacia abajo en el tope, ni hacia arriba en la base de la atmósfera finita, entonces

$$\begin{aligned} I(0; -\mu, \phi) &= 0, \\ I(\tau_1; \mu, \phi) &= 0. \end{aligned} \quad (II.44)$$

luego, las intensidades reflejada y transmitida para una atmósfera finita con una profundidad óptica  $\tau_1$  son

$$I(0; \mu, \phi) = \frac{\tilde{\omega} \mu_0 F_0}{4(\mu + \mu_0)} P(\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) \times \left\{ 1 - \exp\left[-\tau_1 \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0}\right)\right] \right\}, \quad (II.45)$$

$$I(\tau_1; -\mu, \phi) = \begin{cases} \frac{\tilde{\omega} \mu_0 F_0}{4(\mu - \mu_0)} P(-\mu, \phi; -\mu_0, \phi_0) [\exp(-\tau_1/\mu) - \exp(-\tau_1/\mu_0)], & \mu \neq \mu_0 \\ \frac{\omega \tau_1 F_0}{4\mu_0} P(-\mu_0, \phi_0; -\mu_0, \phi_0) \exp(-\tau_1/\mu_0), & \mu = \mu_0. \end{cases} \quad (II.46)$$

Es claro que para la aproximación de dispersión simple, las intensidades son directamente proporcionales a la función fase.

El método de órdenes sucesivos de dispersión es uno en el que la intensidad se calcula individualmente para fotones dispersados una, dos, tres, o más veces, con la intensidad total obtenida como la suma sobre todos los órdenes. Por lo tanto, para intensidades difusas reflejada y transmitida se puede escribir, respectivamente,

$$I(\tau; \mu, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} I_n(\tau; \mu, \phi), \quad (II.47)$$

$$I(\tau; -\mu, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} I_n(\tau; -\mu, \phi),$$

donde  $n$  denota el orden de dispersión.

Tomando en cuenta las condiciones de frontera denotadas en la ec.(II.44), la solución formal de la ecuación de transferencia está dada por

$$I(\tau; \mu, \phi) = \int_{\tau}^{\tau_1} J(\tau'; \mu, \phi) \exp[-(\tau' - \tau)/\mu] \frac{d\tau'}{\mu}, \quad (II.48)$$

$$I(\tau; -\mu, \phi) = \int_0^{\tau} J(\tau'; \mu, \phi) \exp[-(\tau - \tau')/\mu] \frac{d\tau'}{\mu}.$$

La función fuente para la dispersión de primer orden de la radiación incidente está dada por la ec.(II.41). Sustituyéndola en la solución formal de la ecuación de transferencia (II.48) e integrando sobre las profundidades ópticas apropiadas, se obtiene



la intensidad debida a fotones dispersados una sola vez. Luego, se sigue que las funciones fuente e intensidades se pueden derivar sucesivamente por medio de las relaciones de recurrencia

$$\begin{aligned}
 J_{n+1}(\tau; \mu, \phi) &= \frac{\bar{\omega}}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 P_n(\mu; \phi; \mu', \phi') I_n(\tau; \mu', \phi') d\mu' d\phi', \\
 I_n(\tau; \mu, \phi) &= \int_{\tau}^1 J_n(\tau'; \mu, \phi) \exp[-(\tau' - \tau)/\mu] \frac{d\tau'}{\mu}, \quad n \geq 1, \quad (II.49) \\
 I_n(\tau; -\mu, \phi) &= \int_0^{\tau} J_n(\tau'; -\mu, \phi) \exp[-(\tau - \tau')/\mu] \frac{d\tau'}{\mu}, \quad n \geq 1,
 \end{aligned}$$

donde la intensidad de orden-cero esta dada por la función  $\delta$  de Dirac

$$I_0(\tau; \mu', \phi') = \pi F_0 \delta(\mu' - \mu_0) \delta(\phi' - \phi_0) \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.50)$$

Las tecnicas numéricas se pueden planear para llevar a cabo las integraciones para un intervalo finito de  $\tau$  en la ec.(II.49) y así obtener la distribución de intensidad.

### II.3.2 Aproximación de dos haces.

A fin de resolver la ec.(II.29) analíticamente, se tiene que reemplazar la integral por una sumatoria sobre un número finito de puntos de cuadratura. Se ha encontrado que la cuadratura de Gauss es superior a otras fórmulas para cuadratura en el rango  $(-1,1)$  (Chandrasekhar, 1960). Para cualquier función  $f(\mu)$ , la fórmula de cuadratura se expresa por

$$\int_{-1}^1 f(\mu) d\mu = \sum_{j=-n}^n a_j f(\mu_j), \quad (II.51)$$

donde los pesos de la cuadratura de Gauss están dados por

$$a_j = \frac{1}{(j+1) \binom{2n}{j}} \int_{-1}^1 \frac{P_{2n}(\mu)}{\mu - \mu_j} d\mu, \quad (II.52)$$

y  $\mu_j$ , los puntos de cuadratura, son los zeros de los polinomios de

order par  $P_{2n}(\mu)$ . Así, se encuentra que

$$a_{-j} = a_j, \quad \mu_{-j} = -\mu_j, \quad \sum_{j=-n}^n a_j = 2. \quad (II.53)$$

Utilizando la cuadratura de Gauss, la ec.(II.29) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \mu_1 \frac{dI(\tau; \mu_1)}{d\tau} = I(\tau; \mu_1) - \frac{\tilde{\omega}}{2} \sum_{l=0}^N \tilde{\omega}_l P_l(\mu_1) \sum_{j=-n}^n a_j P_j(\mu) I(\tau; \mu) \\ - \frac{\tilde{\omega}}{4} F_0 \left[ \sum_{l=0}^N (-1)^l \tilde{\omega}_l P_l(\mu_1) P_l(\mu_0) \right] \exp(-\tau/\mu_0), \quad i=-n, n \end{aligned} \quad (II.54)$$

donde  $\mu_l(-n, n)$  representa a las direcciones de los haces de radiación.

Para resolver la ec.(II.54), por simplicidad se consideran dos haces de radiación, esto es,  $j = -1$  y  $1$ , y  $N = 1$ . Nótese que  $\mu_1 = 1/\sqrt{3}$  y  $a_1 = a_{-1} = 1$ . Después de reordenar términos y denotando  $I^\uparrow = I(\tau; \mu_1)$  y  $I^\downarrow = I(\tau; -\mu_1)$ , se derivan dos ecuaciones simultáneas. Ellas son

$$\mu_1 \frac{dI^\uparrow}{d\tau} = I^\uparrow - \tilde{\omega}(1-b)I^\uparrow - \tilde{\omega}bI^\downarrow - S^- \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.55a)$$

$$-\mu_1 \frac{dI^\downarrow}{d\tau} = I^\downarrow - \tilde{\omega}(1-b)I^\downarrow - \tilde{\omega}bI^\uparrow - S^+ \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.55b)$$

donde

$$g = \frac{\tilde{\omega}}{3} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P(\cos \theta) \cos \theta \, d\cos \theta = \langle \cos \theta \rangle,$$

$$b = \frac{1-g}{2} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P(\cos \theta) \frac{1-\cos \theta}{2} \, d\cos \theta, \quad (II.56)$$

$$S^\pm = \frac{F_0 \tilde{\omega}}{4} (1 \pm 3g\mu_0). \quad (II.57)$$

El parámetro  $g$  es conocido como factor de asimetría y es el primer momento de la función fase, ec. (II.22). Nótese que el momento cero de la función fase es simplemente igual a  $\tilde{\omega}(\omega=1)$ . Para dispersión isotrópica,  $g$  es cero. El factor de asimetría se incrementa cuando

el pico de difracción se hace más acentuado. Es concebible, que el factor de asimetría pueda ser negativo, si la función fase tiene su pico en las direcciones hacia atrás ( $90^\circ - 180^\circ$ ). Para las partículas de Mie, que tienen en general un pico agudo en su función fase a los  $0^\circ$  de ángulo de dispersión, el factor de asimetría denota la relativa importancia de la dispersión hacia adelante. Los parámetros  $b$  y  $(1-b)$  se pueden interpretar como la fracción integrada de la energía dispersada hacia atrás y la energía dispersada hacia adelante respectivamente. Así, es aparente en la ec.(II.55) que la contribución de dispersión múltiple, en la aproximación de dos haces, se representa por las intensidades hacia arriba y hacia abajo pesadas por la fracción apropiada de la función fase hacia adelante o hacia atrás. La intensidad hacia arriba se fortalece por su acoplamiento con la fracción hacia adelante ( $0 - 90^\circ$ ) de la función fase más la intensidad hacia abajo que aparece en la fracción hacia atrás ( $90 - 180^\circ$ ) de la fase. Un argumento similar se sostiene para la intensidad hacia abajo. [Liou, 1980]

Las ecs.(II.55a) y (II.55b) representan dos ecuaciones diferenciales de primer orden no-homogéneas. Sea  $M = I^\uparrow + I^\downarrow$  y  $N = I^\uparrow - I^\downarrow$ , y notando que  $(1 - 2b) = g$ ; entonces por suma y resta, la ec.(II.55) se transforma en

$$\mu_1 \frac{dM}{d\tau} = (1 - \tilde{\omega}g)N - (S^- - S^+) \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.58a)$$

$$\mu_1 \frac{dN}{d\tau} = (1 - \tilde{\omega})M - (S^- + S^+) \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.58b)$$

Además, diferenciando ambas ecuaciones con respecto a  $\tau$ , se tiene,

$$\mu_1 \frac{d^2M}{d\tau^2} = (1 - \tilde{\omega}g) \frac{dN}{d\tau} + \frac{(S^- - S^+)}{\mu_0} \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.59a)$$

$$\mu_1 \frac{d^2N}{d\tau^2} = (1 - \tilde{\omega}) \frac{dM}{d\tau} + \frac{(S^- + S^+)}{\mu_0} \exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.59b)$$

Substituyendo las ecs.(II.58b) y (II.58a) en las ecs.(II.59a) y (II.59b) respectivamente, se obtiene

$$\frac{d^2 M}{d\tau^2} = k^2 M + Z_1 \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.60a)$$

$$\frac{d^2 N}{d\tau^2} = k^2 N + Z_2 \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.60b)$$

donde el valor propio está dado por

$$k^2 = (1 - \bar{\omega})(1 - \bar{\omega}g)/\mu_1^2 \quad (II.61)$$

y

$$Z_1 = - \frac{(1 - \bar{\omega}g)(S^- + S^*)}{\mu_1^2} + \frac{S^- + S^*}{\mu_1 \mu_0}, \quad (II.62)$$

$$Z_2 = - \frac{(1 - \bar{\omega})(S^- - S^*)}{\mu_1^2} + \frac{S^- - S^*}{\mu_1 \mu_0}.$$

Las ecs.(II.60) representan un sistema de ecuaciones de segundo orden, las cuales se pueden resolver añadiendo a la solución de la ecuación homogénea una solución particular. Analizando la parte homogénea, se necesita satisfacer la ec.(II.58) de tal modo que haya solo dos constantes desconocidas involucradas. Siguiendo tal análisis, se obtienen las soluciones

$$I^\uparrow = I(\tau, \mu_1) = K \exp(k\tau) + H \exp(-k\tau) + c \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.63)$$

$$I^\downarrow = I(\tau, -\mu_1) = K \exp(k\tau) + H \exp(-k\tau) + \gamma \exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.64)$$

donde

$$v = (1 + \alpha)/2, \quad u = (1 - \alpha)/2, \quad (II.65)$$

$$a^2 = (1 - \bar{\omega})/(1 - \bar{\omega}g), \quad (II.66)$$

$$c = (\alpha + \beta)/2, \quad \gamma = (\alpha - \beta)/2, \quad (II.67)$$

$$\alpha = Z_1 \mu_0^2 / (1 - \mu_0^2 k^2), \quad \beta = Z_2 \mu_0^2 / (1 - \mu_0^2 k^2). \quad (II.68)$$

Las constantes K y H se determinan de las condiciones de frontera de la radiación difusa en el tope y en la base de la capa dispersora. Para las condiciones de frontera dadas en la ec.(II.44)

se obtiene

$$K = -[c u \exp(-\tau_1/\mu_0) - \gamma u \exp(-k\tau_1)] / [u^2 \exp(k\tau_1) - u^2 \exp(-k\tau_1)], \quad (\text{II.69})$$

$$H = -[c u \exp(-\tau_1/\mu_0) - \gamma u \exp(-k\tau_1)] / [u^2 \exp(k\tau_1) - u^2 \exp(-k\tau_1)]. \quad (\text{II.69})$$

Una vez que las intensidades hacia arriba y hacia abajo han sido evaluadas, las densidades de flujo difuso hacia arriba y hacia abajo son simplemente

$$F^\uparrow(\tau) = 2\pi\mu_1 I^\uparrow, \quad F^\downarrow(\tau) = 2\pi\mu_1 I^\downarrow. \quad (\text{II.70})$$

Esta es la aproximación de dos haces para transferencia de radiación.

### II.3.3 Aproximación de Eddington.

Ahora, si tomamos la definición de espesor óptico como

$$\tau = \int_0^z k(z') \rho \, dz' \quad (\text{II.71})$$

donde  $k(z')$  es el coeficiente de extinción, entonces la ec. (II.54) se convierte en

$$\begin{aligned} \mu_1 \frac{dI(\tau; \mu_1)}{d\tau} = & -I(\tau; \mu_1) + \frac{\tilde{\omega}}{2} \sum_{i=0}^N \tilde{\omega}_i P_i(\mu_1) \sum_{j=-n}^n a_j P_j(\mu_j) I(\tau; \mu_j) \\ & + \frac{\tilde{\omega}}{4} F_0 \left[ \sum_{i=0}^N (-1)^i \tilde{\omega}_i P_i(\mu_1) P_i(\mu_0) \right] \exp(-\tau/\mu_0), \quad i=-n, n \end{aligned} \quad (\text{II.72})$$

y entonces, la aproximación de Eddington consiste en expandir a la intensidad en la ec.(II.72) como

$$I(\tau, \mu) = I_0(\tau) + I_1(\tau)\mu \quad (-1 \leq \mu \leq 1). \quad (\text{II.73})$$

Luego, haciendo  $N = 1$ , se tiene

$$\mu \frac{d(I_0 + \mu I_1)}{d\tau} = -(I_0 + \mu I_1) + \tilde{\omega}(I_0 + g\mu I_1) + \frac{\tilde{\omega}}{4} F_0 (1 + 3g\mu\mu_0) \exp(-\tau/\mu_0) \quad (\text{II.74})$$

Así, obtenemos un par de ecuaciones para  $I_0$  e  $I_1$  por integración de (II.74) al integrar  $\mu$  veces (II.74) ambas sobre  $\mu$ , i.e.,

$$\frac{dI_1}{d\tau} = -3(1 - \bar{\omega})I_0 + \frac{3}{4}\bar{\omega}F_0\exp(-\tau/\mu_0), \quad (II.75)$$

$$\frac{dI_0}{d\tau} = -(1 - \bar{\omega}g)I_1 + \frac{3}{4}\bar{\omega}g\mu_0F_0\exp(-\tau/\mu_0). \quad (II.76)$$

Las irradiancias difusas se pueden calcular de  $I_0$  e  $I_1$  dando

$$F(\tau) = 2\pi \int_0^{\pm 1} (I_0 + \mu I_1) \mu d\mu = \pi [I_0(\tau) \pm (2/3)I_1(\tau)], \quad (II.77)$$

donde  $\mu > 0$  corresponde a  $F^{\downarrow}(\tau)$  y  $\mu < 0$  corresponde a  $F^{\uparrow}(\tau)$ .

Las condiciones de frontera que definen  $I_0$  e  $I_1$  son:

1) La irradiancia difusa dirigida hacia abajo en el tope de la atmósfera es cero,

$$F^{\downarrow}(0) = 0 = 2\pi \int_0^1 \mu (I_0 + \mu I_1) d\mu = \pi [I_0(0) + (2/3)I_1(0)]. \quad (II.78)$$

2) La irradiancia dirigida hacia arriba en la base de la atmósfera es igual al producto de las irradiancias dirigidas hacia abajo y el albedo de superficie, esto es, la superficie refleja difusamente toda la irradiancia incidente; así,

$$\begin{aligned} F^{\uparrow}(\tau^*) &= \pi [I_0(\tau^*) - (2/3)I_1(\tau^*)] \\ &= A\pi [I_0(\tau^*) + (2/3)I_1(\tau^*) + \mu_0 F_0 \exp(-\tau^*/\mu_0)], \end{aligned} \quad (II.79)$$

donde  $\tau^*$  es el espesor óptico de la atmósfera entera y  $A$  es el albedo de superficie.

El albedo efectivo  $A_e$ , es la razón de la irradiancia difusa dirigida hacia arriba y la irradiancia incidente dirigida hacia abajo; así,

$$A_e = F^{\uparrow}(0)/(\pi\mu_0 F_0). \quad (II.80)$$

En general no es posible encontrar soluciones analíticas a (II.75) y (II.76). Sin embargo, estas ecuaciones se pueden resolver en el caso especial de una atmósfera compuesta de capas homogéneas donde

$$\frac{\partial \tilde{\omega}_1}{\partial \tau} = \frac{\partial g_1}{\partial \tau} = 0.$$

Estamos interesados en una atmósfera que esté representada por capas homogéneas, y supondremos que cada capa está caracterizada por valores diferentes de  $g_i$  y  $\tilde{\omega}_i$ .

Para el caso homogéneo no-conservativo, las siguientes soluciones para (II.75) y (II.76) son apropiadas dentro de cada capa. Así, para la  $i$ -ésima capa ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), tenemos

$$I_0(\tau) = I_0^1(\tau) = C_1^1 \exp(-k_1/\tau) + C_2^1 \exp(k_1/\tau) - \alpha_1 \exp(-\tau_1/\mu_0),$$

$$\tau_{1-1} < \tau < \tau_1, \quad (\text{II.81a})$$

$$I_1(\tau) = I_1^1(\tau) = p_1 (C_1^1 \exp(-k_1/\tau) - C_2^1 \exp(k_1/\tau) - \beta_1 \exp(-\tau_1/\mu_0)),$$

$$\tau_{1-1} < \tau < \tau_1, \quad (\text{II.81b})$$

donde :

$$k_1 = [3(1 - \tilde{\omega}_1)(1 - \tilde{\omega}_1 g_1)]^{1/2},$$

$$p_1 = [3(1 - \tilde{\omega}_1)/(1 - \tilde{\omega}_1 g_1)]^{1/2},$$

$$\alpha_1 = 3\tilde{\omega}_1 F_0 \mu_0^2 [1 + g_1(1 - \tilde{\omega}_1)\mu_0^2]/4(1 - k_1^2 \mu_0^2),$$

y donde  $\tau_0 = 0$ , y  $\tau_N = \tau^*$  es el espesor óptico total de la atmósfera. A fin de determinar los coeficientes  $C_1^1$  y  $C_2^1$  debemos de formular  $2N$  ecuaciones. Las ecuaciones (II.78) y (II.79) proporcionan las dos condiciones a la frontera

$$(1 + 2p_1/3)C_1^1 + (1 - 2p_1/3)C_2^1 = \alpha_1 + 2\beta_1/3, \quad (\text{II.82})$$

$$[1 - A - 2(1 + A)p_N/3] \exp(-k_N \tau^*) C_1^N$$

$$+ [1 - A + 2(1 + A)p_N/3] \exp(-k_N \tau^*) C_2^N$$

$$= [1 - A]\alpha_N - 2[1 + A]\beta_N/3 + A\mu_0 F_0 \exp(-\tau^*/\mu_0). \quad (\text{II.83})$$

Las  $(2N - 2)$  ecuaciones restantes se determinan requiriendo que  $I_0(\tau)$  e  $I_1(\tau)$  sean continuas, esto es,

$$I_0^i(\tau_i) = I_0^{i+1}(\tau_i), \quad i = 1, 2, \dots, (N-1). \quad (\text{II.84a})$$

$$I_1^i(\tau_i) = I_1^{i+1}(\tau_i), \quad i = 1, 2, \dots, (N-1). \quad (\text{II.84b})$$

En el capítulo siguiente veremos la teoría relacionada con la correlación obtenida por Madronich, la aproximación  $\delta$ -Eddington, y la aplicación de la teoría de Mie, los cuales constituyen las bases del programa de cálculo utilizado en este trabajo.



### CAPITULO III.

#### BASE TEORICA Y ESTRUCTURA DEL PROGRAMA DE COMPUTO

##### III.1 La correlación de Madronich.

La correlación del coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ , con la irradiancia ultravioleta determinada por Madronich *et al.* (1983), fué racionalizada usando un método que, aunque en principio es similar al de Harvey *et al.* (1977), depende sólo de la razón entre luz solar difusa y directa, y es esencialmente independiente de la exactitud de los datos espectrales\* del  $\text{NO}_2$ .

La radiancia espectral o intensidad monocromática,  $I(\lambda, \theta, \phi)$ , con unidades =  $\text{Joule m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1} \text{st}^{-1}$ , esta definida por la expresión (ver "intensidad específica", Chandrasekhar, 1960)

$$I(\lambda, \theta, \phi) = dE_{\lambda} / (\cos \theta d\Omega dt d\lambda ds) \quad (\text{III.1})$$

donde  $dE_{\lambda}$  es la energía radiante en el intervalo de longitud de onda  $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$  transportada a través de un elemento de superficie de área  $ds$ , en el tiempo  $dt$ , desde un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  el cual está a un ángulo  $\theta$  de la normal de superficie.

La irradiancia ultravioleta,  $E$ , medida con el radiómetro Eppley estandar, se puede expresar en términos de la radiancia espectral como

$$E = \int R(\lambda) \int I(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta d\Omega d\lambda, \quad (\text{III.2})$$

donde  $R(\lambda)$  es la función de respuesta espectral del radiómetro, y la integración angular se realiza sobre  $2\pi$  estereorradianes (hemisferio superior). La respuesta cosenoidal del radiómetro se muestra explícitamente en esta expresión.

\* - estos son los datos que dependen de la longitud de onda, como la sección transversal de absorción  $\sigma$ , o la eficiencia cuántica  $\psi$ .

El coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $J$ , está relacionado a la radiancia espectral por, (ver apéndice C)

$$J = \int \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) (hc/\lambda) \int I(\lambda, \theta, \phi) d\Omega d\lambda \quad (\text{III.3})$$

donde  $\sigma(\lambda)$  y  $\varphi(\lambda)$  son las secciones transversales de absorción y la eficiencia cuántica, respectivamente, y  $hc/\lambda$  es la energía de un simple fotón. Aquí, la integración angular se lleva a cabo sobre  $4\pi$  estereorradianes. Además se define al flujo actínico como

$$F_A = \int_{4\pi} I(\theta, \phi) d\Omega \quad (\text{III.4})$$

El factor cosenoidal no aparece en la expresión para  $J$  dado que las moléculas de  $\text{NO}_2$  en la atmósfera tienen orientación espacial azarosa.

La relación entre el flujo actínico y la irradiancia puede ser compleja debido a la dependencia angular específica de la radiancia  $I(\theta, \phi)$ . Existen, sin embargo, dos casos extremos, luz colimada y luz isotrópica, las cuales tienen soluciones simples y son al mismo tiempo de importancia práctica debido a que se pueden utilizar para aproximar la radiación atmosférica en situaciones variadas.

La luz colimada es esencialmente paralela y se origina de un ángulo sólido muy pequeño  $\Delta\Omega_0$ . Un ejemplo es el haz solar directo, el cual subtende  $\Delta\Omega_0 \approx 7 \times 10^{-5}$  sr en la Tierra. Sobre este ángulo sólido pequeño la radiancia se puede tomar como constante (o al menos igual a algún valor promedio), mientras que para los demás ángulos sólidos es igual a cero:

$$I(\theta, \phi) = I_0 = \text{constante} \quad \text{para } \Delta\Omega_0, \text{ centrado en } (\theta_0, \phi_0),$$

y

$$I(\theta, \phi) = 0 \quad \text{de otro modo,}$$

donde  $I_0$  es la radiancia debida a la luz solar directa.

Si  $\Delta\Omega_0$  es suficientemente pequeño, las integrales de (III.2) y (III.4) se pueden llevar a cabo para obtener la irradiancia  $E_0$  y el flujo actínico  $F_{A0}$ :

$$E_o = I_o \cos \theta_o \Delta \Omega_o$$

$$F_{A,o} = I_o \Delta \Omega_o$$

Así, si  $I_o$  es la radiancia solar extraterrestre,  $E_o$  es la irradiancia solar en el tope de la atmósfera. (En la práctica, las mediciones de la irradiancia solar directa se hacen apuntando un detector hacia el sol, tal que  $\cos \theta_o = 1$  y los valores reportados por tanto se refieren a  $E_o = F_{A,o} = I_o \Delta \Omega_o$ , un hecho que ciertamente a contribuido a la confusión del flujo actínico y la irradiancia.)

Si en cambio, la luz es isotrópica, la radiancia es por definición independiente de la dirección, esto es, para el hemisferio superior  $I(\theta, \phi) \equiv I^\downarrow = \text{constante}$ . Así el flujo actínico y la irradiancia se evalúan respectivamente, de (III.2) y (III.4) como:

$$E^\downarrow = \pi I^\downarrow, \quad F_A^\downarrow = 2\pi I^\downarrow.$$

- Luz incidente y reflejada: Aproximación isotrópica.

Sea luz colimada e isotrópica incidiendo desde arriba sobre una superficie horizontal que refleja una fracción  $A_L$  (el albedo de superficie local) de la energía entrante de regreso al hemisferio superior. Es de interés calcular la radiancia, irradiancia, y el flujo actínico asociados con la luz reflejada ( $I^\uparrow, E^\uparrow, F_A^\uparrow$ ), en términos de los valores del haz colimado incidente ( $I_o, E_o, F_{A,o}$ ) y el valor isotrópico incidente ( $I^\downarrow, E^\downarrow, F_A^\downarrow$ ).

La situación se ilustra esquemáticamente en la fig. III.1.

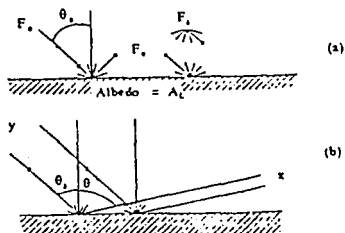


Fig. III.1 (a) Geometría de la reflexión lambertiana, rayos incidentes directo y difuso. (b) Ilustración esquemática del decrecimiento del espacio entre los rayos siguiendo la reflexión lambertiana de un haz colimado.

Debido a que el albedo se refiere a la energía reflejada, es claro que  $E^\uparrow = A_L (E_o + E^\downarrow)$ . Entonces, usando (III.2) y (III.4),

$$E^\uparrow = A_L (E_o + E^\downarrow) = \int I^\uparrow(\theta, \phi) \cos \theta \, d\Omega$$

$$F_A^\uparrow = \int I^\uparrow(\theta, \phi) \, d\Omega$$

pero las integrales sobre ángulos sólidos no se pueden llevar a cabo a menos que la variación angular de  $I(\theta, \phi)$  sea conocido. Para este punto entonces es necesaria una "fuerte" aproximación. La aproximación más común es la de una superficie Lambertiana: Si la superficie es un buen difusor, se puede suponer que irradia energía aproximadamente igual en todas direcciones hacia arriba, esto es, la radiancia hacia arriba es isotrópica ( $I^\uparrow(\theta, \phi) = I^\uparrow = \text{constante}$ ). Las integrales angulares se pueden evaluar, y las relaciones entre cada cantidad radiométrica antes y después de la reflexión Lambertiana se sigue inmediatamente:

$$I^\uparrow = A_L (\cos \theta_o \int_o \Delta\Omega_o / \pi + I^\downarrow)$$

$$E^\uparrow = A_L (E_o + E^\downarrow) \quad (III.5)$$

$$F_A^\uparrow = A_L (2 \cos \theta_o F_o + F^\downarrow)$$

El flujo actínico total se obtiene sumando las contribuciones hacia arriba y hacia abajo,

$$F_{A, \text{tot}} = F_A^o + F_A^\downarrow + F_A^\uparrow = F_A^o (1 + 2A_L \cos \theta_o) + F_A^\downarrow (1 + A_L)$$

Así, la presencia de una superficie altamente reflectora puede incrementar el flujo actínico y consecuentemente los valores de  $J$  tanto como un factor de 3 relativo al de la luz directa solamente:

Si  $A_L = 1.0$ ,  $\theta_o = 0^\circ$ , y  $F_A^\downarrow = 0$ , entonces  $F_{A, \text{tot}} = F_A^o + F_A^\uparrow = 3F_A^o$ .

Por lo visto anteriormente, es conveniente separar la radiancia en los tres componentes,

$$I = I_0 + I^\uparrow + I^\downarrow \quad (\text{III.6})$$

asociados con la luz solar directa ( $I_0$ ) y con las contribuciones difusas de la luz propagada hacia arriba ( $I^\uparrow$ ), y hacia abajo ( $I^\downarrow$ ). Una separación similar se puede hacer para  $J$ ,

$$J = J_0 + J^\uparrow + J^\downarrow \quad (\text{III.7})$$

y de (III.5) se sigue que

$$J^\uparrow = A_L (J^\downarrow + 2J_0 \cos \theta_0). \quad (\text{III.8})$$

EL factor  $2 \cos \theta_0$  asegura la conservación de la energía y muestra que la razón de fotólisis puede ser fuertemente afectada por el albedo de superficie local, ej., para sol en el zenit y espesor óptico atmosférico cero, si cambiamos  $A_L$  de cero a la unidad puede incrementarse  $J$  por un factor de 3 (McElroy & Hunten, 1966).

Para evaluar las integrales angulares y espectrales en las ecuaciones de arriba, se requieren de dos aproximaciones. Primero, suponiendo que la luz difusa es isotrópica, las integraciones angulares se pueden llevar a cabo, y se puede mostrar, que combinando las ecuaciones anteriores

$$E \approx \frac{J_0 \cos \theta_0 \int R(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) (\lambda/hc) I_0(\lambda) d\lambda} + \frac{(J^\downarrow/2) \int R(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) (\lambda/hc) I_0(\lambda) d\lambda}. \quad (\text{III.9})$$

Aunque la suposición anterior no es estrictamente válida (ya que para un espesor óptico suficientemente pequeño la luz no necesariamente se comportará como isotrópica), Luther ha mostrado que, los cálculos de dispersión simple en los cuales se considera a la luz difusa como isotrópica, concuerdan con cálculos más detallados (ej. Luther & Gelinas, 1976) por arriba del  $\pm 10\%$  para la mayoría de las altitudes y ángulos zenitales. Segundo, la ec.(III.9) se puede simplificar aún más a

$$E \approx \alpha [J_0 \cos \theta_0 + J^\downarrow/2] \quad (\text{III.10})$$

donde  $\alpha$  es una constante, si las dos razones de integrales con respecto a la longitud de onda son lo suficientemente similares. Este será ciertamente el caso (1) si la dependencia de longitud de

onda de la respuesta del radiómetro,  $R(\lambda)$ , es similar a aquella del producto  $\sigma(\lambda)\phi(\lambda)(\lambda/hc)$ , o (2) si la distribución espectral de la luz difusa,  $I^d$ , es similar a la de la luz directa,  $I_0$ . En una primera aproximación, ambas condiciones (solo una es necesaria) se satisfacen.

La ecuación (III.10) se puede reescribir en términos de la razón de fotólisis total  $J$  usando las ecuaciones (III.8) y (III.9):

$$J/E = C\{r^{-1} + 2A_L\} \quad (III.11)$$

donde

$$f \equiv [J_0/(J_0 + J^d)]\cos \theta_0 + [1 - J_0/(J_0 + J^d)]/2 \quad (III.12)$$

$$C \equiv \alpha^{-1}.$$

Con valores experimentales de  $J$  y  $E$  en el término del lado izquierdo, la ec. (III.11) proporciona la correlación deseada para las medidas de  $J$  y  $E$ , siempre que la contribución de la luz directa para  $J$  y  $J_0/(J_0 + J^d)$  sea conocida. Ya que solamente se requiere la contribución fraccional para  $J$ , los errores debidos a las incertidumbres en los datos espectrales del  $NO_2$  son eliminados en gran parte.

Para las condiciones de cielo despejado, la razón  $J_0/(J_0 + J^d)$  se evaluó utilizando la aproximación  $\delta$ -Eddington para transferencia de radiación. Una cuestión importante de hacer notar es que, no debe confundirse al albedo efectivo  $A$  de la ec. (II.79), con el albedo de superficie local  $A_L$  definido en esta sección, el cual refleja la influencia de la superficie del lugar del experimento y cuyo efecto fué minimizado en la mayoría de los experimentos realizados por Madronich utilizando pintura oscura o tela negra (Madronich, 1987a). Para efectos de comparación, era igualmente despreciado en los cálculos realizados en este trabajo.

### III.2 La Aproximación Delta-Eddington.

La aproximación  $\delta$ -Eddington desarrollada por Joseph et al. (1976), proporciona un método para calcular rápida y exactamente flujos monocromáticos en una atmósfera absorbente-dispersora. Su

aplicación a una atmósfera verticalmente inhomogénea la describió Wiscombe (1977).

La aproximación consiste en reemplazar la función fase dispersora real por una función delta de Dirac con el pico dispersor hacia adelante, con una fracción  $f$  de dispersión, y la función fase ordinaria de Eddington para la porción restante de dispersión, esto es,

$$P(\mu) = 2f\delta(1 - \mu) + (1 - f)(1 + 3g'\mu)$$

donde  $\mu = \cos \theta$ .

Si  $g$  es el factor de asimetría de la función fase,

$$g' = (g - f)/(1 - f). \quad (\text{III.13})$$

La condición de que el segundo momento de  $P$  concuerde con el segundo momento de la función fase de Henyey-Greenstein, se puede mostrar que

$$f = g^2.$$

Substituyendo la expresión para  $P(\mu)$  en la ecuación de transferencia, en la aproximación de Eddington, la radiancia difusa pueda expresarse en la forma  $I = I_0 + \mu I_1$ , conduce a soluciones equivalentes a las soluciones de la aproximación de Eddington, pero expresadas en términos de un albedo de dispersión simple transformado  $\tilde{\omega}'$  y un espesor óptico  $\tau'$ , dados por

$$\tilde{\omega}' = (1 - f)\tilde{\omega}/(1 - \tilde{\omega}f) \quad (\text{III.14})$$

$$\tau' = (1 - \tilde{\omega}f)\tau.$$

La validez de la aproximación  $\delta$ -Eddington ha sido demostrada por Joseph et al. (1976) para valores del factor de asimetría, espesor óptico y albedo de dispersión simple dentro de los siguientes rangos:  $0 \leq g \leq 0.95$ ,  $0.01 \leq \tau \leq 100$ ,  $0.1 \leq \tilde{\omega} \leq 1.0$  y  $0 \leq A \leq 0.8$ , donde  $A$  es el albedo de superficie.

Los parámetros de dispersión para una capa homogénea que contiene más de un componente dispersor o absorbedor, se pueden combinar para dar un conjunto de parámetros efectivos para la capa. El espesor, albedo de dispersión simple y factor de asimetría efectivos están dados, respectivamente, por

$$\begin{aligned}\tau &= \sum \tau_i \\ \tilde{\omega} &= \sum \tau_{sc,i} / \tau \\ g &= \sum \tau_{sc,i} g_i / \tau_{sc}\end{aligned}\tag{III.15}$$

donde  $\tau_{sc,i} = \tilde{\omega}_i \tau_i$ ,  $\tau_{sc} = \tilde{\omega} \tau$ , y el subíndice  $i$  etiqueta el componente atmosférico.

### III.3 La aplicación de la Teoría de Mie.

En una atmósfera perfectamente clara, constituida solamente por moléculas ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, principalmente), ocurre solamente dispersión de Rayleigh, en la cual la función fase es conocida.

Los aerosoles y las nubes son cosa aparte. La atmósfera terrestre contiene nubes y partículas de aerosol cuyos tamaños son mucho más grandes que la longitud de onda de la luz solar visible incidente. Así, el modo dipolar del campo eléctrico que conduce al desarrollo de la teoría de dispersión de Rayleigh, ya no es aplicable. Debido al gran tamaño de la partícula, el haz de luz incidente induce modos de alto-orden de la configuración de polarización, lo cual requiere un tratamiento más avanzado. Es la teoría de Mie la que estudia la dispersión de ondas electromagnéticas por una esfera isotrópica homogénea por medio de ecuaciones de onda clásicas. Debido a que no es el propósito de este trabajo el presentar la teoría de Mie completa, solamente mostraremos los resultados que son aplicables a los cálculos realizados aquí, sin embargo una deducción detallada y elegante de esta teoría se puede consultar en *Principles of Optics* de M. Born y E. Wolf (1975). La teoría introduce primeramente las ecuaciones de Maxwell, las cuales son fundamentales en la óptica teórica. La



solución formal del problema de dispersión se obtiene de la derivación de la solución de la ecuación de onda vectorial en coordenadas esféricas. A partir de la solución final de la teoría de Mie se pueden encontrar expresiones para cantidades definidas para una esfera homogénea de radio  $r$ , e índice de refracción complejo  $n_c = n_r - i n_i$ . Así, se encuentra que la sección transversal de extinción está dada como

$$\sigma_e = (4\pi/\kappa^2) \operatorname{Re}\{S(0)\},$$

donde  $\kappa = 2\pi/\lambda$  y  $S(0) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n)$ ,

$a_n$  y  $b_n$  son dos coeficientes complejos que se obtienen en la solución de la teoría de Mie. Así también se define la eficiencia de extinción para una esfera de radio  $r$  como

$$Q_e = \frac{\sigma_e}{(\pi r^2)} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\},$$

donde  $x = \kappa r$ , es conocido como el parámetro de tamaño.

Por otro lado, se encuentra también que la sección transversal de dispersión está dada como

$$\sigma_s = \frac{\pi}{\kappa^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

y de la misma forma

$$Q_s = \frac{\sigma_s}{\pi r^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2).$$

Finalmente, las secciones transversales y eficiencias de una esfera cumplen de acuerdo a su definición que,

$$\sigma_a = \sigma_e - \sigma_s, \quad Q_a = Q_e - Q_s.$$

Debido a que todas las expresiones anteriores conciernen a la dispersión de ondas electromagnéticas por una sola esfera homogénea

sencilla, se necesitan extender estos resultados para una "muestra" de partículas de nube o de aerosol, tal que puedan derivarse ecuaciones prácticas para el cálculo de los parámetros de extinción. Entonces, *supongamos* que las partículas de aerosol están suficientemente lejos unas de otras y que la distancia entre ellas es mucho más grande que la longitud de onda incidente. Así, es posible estudiar la dispersión de una partícula sin referirnos a las otras. En consecuencia, las intensidades dispersadas por varias partículas pueden ser sumadas sin considerar la fase de las ondas dispersadas. Este fenómeno de dispersión en particular se conoce como *dispersión Independiente*. Es en el contexto del concepto dispersión independiente, en el que están basadas las siguientes discusiones. Consideremos un conjunto de partículas de aerosol (o de nubes), cuyo espectro de tamaños se pueda describir como  $dn(r)/dr$  (en unidades, digamos de  $\text{cm}^{-3}\mu\text{m}^{-1}$ ). Suponiendo que el rango de tamaños de partículas es de  $r_1$  a  $r_2$ ; entonces, el número total de partículas viene dado por

$$N = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dn(r)}{dr} dr.$$

Con la distribución de tamaños de partícula anterior, se pueden definir los parámetros de extinción y dispersión para una muestra de partículas. Los coeficientes de extinción y dispersión (en unidades de  $1/\text{longitud}$ ) se definen respectivamente como

$$\beta_e = \int_{r_1}^{r_2} \sigma_e(r) \frac{dn(r)}{dr} dr, \quad (\text{III.16})$$

$$\beta_s = \int_{r_1}^{r_2} \sigma_s(r) \frac{dn(r)}{dr} dr. \quad (\text{III.17})$$

Finalmente, se define el albedo de dispersión simple para una muestra de partículas como,

$$\tilde{\omega} = \beta_s / \beta_e. \quad (\text{III.18})$$

Aparentemente, el albedo de dispersión simple representa el porcentaje del haz de luz que sufrirá dispersión en un evento de dispersión simple.

En la siguiente sección veremos la forma en la que el programa de cálculo está estructurado, la simulación de la atmósfera para la Cd. de México, y finalmente detallaremos la forma en que se obtuvieron los resultados.

#### III.4 Estructura del Programa.

El programa está diseñado para calcular: irradiancias, flujos actínicos, coeficientes de fotodisociación y por supuesto el factor  $(\tau^{-1} + 2 A_L)$ , en una atmósfera presumiblemente estándar, teniendo como componentes el aire ( $N_2, O_2$ ), ozono ( $O_3$ ), dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) y partículas de aerosol.

Los datos de entrada del programa son: el perfil de concentración en altura para cada componente atmosférico (Elterman L., 1986, y Luther and Gellinas, 1976), coeficientes de absorción y dispersión de cada componente por longitud de onda (Elterman L., 1986, y Atkinson et al., 1989), eficiencia cuántica de cada componente por longitud de onda (Atkinson et al., 1989) y la irradiancia por longitud de onda en el tope de la atmósfera (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

Nuestra atmósfera considerada es una de 50 kms de altura. Los puntos considerados para simular la atmósfera en la Cd. de México fueron los siguientes:

-debido a que los datos de concentración por kilómetro por componente fueron obtenidos para una atmósfera estándar a nivel medio del mar, hubo necesidad de interpolar los datos iniciales a la altura de la Cd. de México (2240 mts);

-los datos de concentración del ozono se escalan para que resulten 270 U. Dobson de espesor total de ozono, típico en la Cd. de México (Bravo, 1984).

Como se menciona anteriormente, el método utilizado para la transferencia de radiación fue la aproximación  $\delta$ -Eddington. Para esto, la atmósfera se dividió en cinco capas.

- 1a. capa de 50 a 35 kms arriba de la superficie.
- 2a. capa de 35 a 20 kms,
- 3a. capa de 20 a 5 kms,
- 4a. capa de 5 a 1 kms, y
- 5a. capa de 1 km a la superficie.

Por otro lado, el intervalo de longitud de onda utilizado fué de 280 a 410 nm (intervalo donde tiene lugar la fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ). Como vimos en la sección III.2 los parámetros principales que se manejan en la aproximación  $\delta$ -Eddington son  $\tau'$ ,  $\tilde{\omega}'$  y  $g'$ , a continuación describiremos brevemente la forma en que estos fueron obtenidos.

El espesor óptico por especie  $\tau_i$  para una capa dada con límite inferior  $z_1$  y superior  $z_2$ , se calculó utilizando la definición para  $\tau$  (ec. II.71), y aproximando la integral como

$$\tau_i = \sum_{z=z_1}^{z=z_2} k_i(z) \Delta z, \quad \text{donde } k_i(z) = \sigma_{e,i} \rho_{i,z} \quad \text{y } \Delta z = 1$$

$\sigma_{e,i}$  - sección transversal de extinción para el componente  $i$ ,

$\rho_{i,z}$  - concentración de la componente  $i$  (en número) a la altura  $z$ .  
 $\Delta z = 1$ , debido a que tenemos datos por km en la concentración  $\rho$ .

El albedo de dispersión simple  $\tilde{\omega}$  se calculó de acuerdo a una expresión equivalente a su definición la ec. (III.18), debido a que los datos con que contamos están dados en intervalos de altura y no en el de radios como lo está la ec. (III.18). Así para cada componente  $i$  y una capa dada con límites  $z_1$  y  $z_2$  tenemos

$$\tilde{\omega}_i = \left[ \sum_{z=z_1}^{z=z_2} \sigma_{s,i} \rho_{i,z} \right] / \left[ \sum_{z=z_1}^{z=z_2} \sigma_{e,i} \rho_{i,z} \right]$$

donde  $\sigma_{s,i}$  es la sección transversal de dispersión para la componente  $i$ .

Para calcular el factor de asimetría  $g$  ( $g$  es distinta de cero solo para la componente "aerosol"), se utilizó un programa proporcionado por el M.C. Agustín Muhlia del Dpto. de Radiación del Instituto de Geofísica de la UNAM, el cual aplica la teoría de Mie a un "modelo" de aerosol que considera a la partícula como esférica

y químicamente homogénea, con un índice de refracción complejo  $n_c$  y diámetro  $D$ , y obtiene el factor de asimetría  $g$  (Leyva, 1985).

La atmósfera simulada supone la carga de aerosoles en la quinta capa. Se utilizó un índice de refracción de aerosol troposférico típico ( $n_c = 1.65 - 0.005i$ ) (Zuyev et al., 1973).

Luego, una vez obtenidos  $\tau_1$ ,  $\tilde{\omega}_1$ , y  $g_1$  para cada capa, se tienen que obtener  $\tau$ ,  $\tilde{\omega}$ , y  $g$  "efectivos", esto se logra aplicando las fórmulas (III.15); así también, de acuerdo al modelo  $\delta$ -Eddington estos últimos parámetros deben transformarse según las ecs. (III.13) y (III.14). Finalmente, utilizando los parámetros  $\tau'$ ,  $\tilde{\omega}'$  y  $g'$  obtenidos de la aproximación  $\delta$ -Eddington, y los datos de irradiancia "monocromática" en el tope de la atmósfera, se resuelven las ecuaciones (II.81a) y (II.81b) a fin de obtener  $I_0$  e  $I_1$ , las cuales de acuerdo con la ec.(II.73),

$$I(\tau, \mu) = I_0(\tau) + I_1(\tau)\mu \quad (-1 \leq \mu \leq 1),$$

constituyen la solución final para el modelo  $\delta$ -Eddington.

Ahora bien, las irradiancias difusas "hacia arriba"  $F^\uparrow$ , y "hacia abajo"  $F^\downarrow$ , se obtienen directamente de la ec. (II.77)

$$F^\uparrow(\tau) = \pi[I_0(\tau) - 2/3 I_1(\tau)]$$

$$F^\downarrow(\tau) = \pi[I_0(\tau) + 2/3 I_1(\tau)]$$

Si  $\tau = \tau^*$  es el espesor óptico de la atmósfera en superficie, entonces la irradiancia "hacia abajo" calculada en superficie será, (ver ec.II.39)

$$\begin{aligned} F(\tau^*) &= F_{dir}(\tau^*) + F^\downarrow(\tau^*) \\ &= \mu_0 \pi F_0 \exp(-\tau^*/\mu_0) + \pi[I_0(\tau^*) + 2/3 I_1(\tau^*)] \end{aligned}$$

donde  $\mu_0 = \cos \theta_0$ , y  $\theta_0$  es el ángulo zenital solar.

Por otro lado, de la definición de flujo actínico ec.(III.4) tenemos,

$$F_A(\tau) = \int_{4\pi} I(\tau; \theta, \phi) d\Omega.$$

$$= 2\pi \int_0^1 I(\tau, \mu) d\mu, \text{ considerando no-dependencia azimutal,}$$

luego, definiendo de manera similar al caso de las irradiancias, y sustituyendo la  $I$  para  $\delta$ -Eddington se tiene,

$$F_A^{\uparrow}(\tau) = 2\pi \int_0^1 [I_0(\tau) + \mu I_1(\tau)] d\mu = \pi [2I_0(\tau) - I_1(\tau)],$$

$$F_A^{\downarrow}(\tau) = 2\pi \int_0^1 [I_0(\tau) + \mu I_1(\tau)] d\mu = \pi [2I_0(\tau) + I_1(\tau)],$$

y

$$F_{A,dir}(\tau) = \pi F_0 \exp(\tau).$$

Ahora, es bueno recordar que las cantidades anteriores ( $\tau$ ,  $\tilde{\omega}$ ,  $g$ ,  $I$ ,  $F$ ,  $F_A$ , entre otras) están definidas para una longitud de onda determinada  $\lambda$ , solo que en el capítulo II omitimos el subíndice  $\lambda$  por comodidad. De esta manera, la irradiancia total en un intervalo de onda determinado se obtiene como,

$$F_{tot} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F_{\lambda} d\lambda. \quad \text{para } \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$$

Esta integral la aproximamos a una sumatoria de la forma,

$$F_{tot} = \sum_{L=\lambda_1}^{L=\lambda_2} F_L \Delta L,$$

se tomó un intervalo de longitud de onda  $\Delta L = 5$  nm, de esta forma,  $L = 280, 285, \dots, 404, 410$  nm. Se ha de mencionar que para las longitudes de onda límite  $\lambda^* = 280, 410$  nm se tomó la mitad del valor de la variable, es decir  $F_L^* = F_L/2$  para mayor exactitud en la aproximación.

De la misma forma, aproximando con una sumatoria la definición del coeficiente de fotodisociación  $J$ , ec.(III,3) se tiene

$$J = \sum_{L=\lambda_1}^{L=\lambda_2} (L/hc) \sigma_{a,L} \varphi_L F_{A,L} \Delta L \quad (\text{III.19})$$

donde  $(L/hc)$  es la energía de un simple fotón,

$\sigma_{a,L}$  es la sección transversal de absorción para el  $\text{NO}_2$  a la longitud de onda  $L$ ,

$\phi_L$  es la eficiencia cuántica para el  $\text{NO}_2$  a la longitud de onda  $L$ ,

$F_{A,L}$  es el flujo actínico total para la longitud de onda  $L$ .

De la misma forma se calculan los componentes  $J^\uparrow$ ,  $J^\downarrow$  y  $J_0$ , sustituyendo  $F_A^\uparrow$ ,  $F_A^\downarrow$  y  $F_{A,\text{dir}}$  por  $F_A$  en la ec. (III.19) respectivamente.

Finalizando, diremos que el programa cuenta con la capacidad de variar el número de capas de la atmósfera, siendo el máximo de 50 capas (es decir una capa por cada kilómetro de altura). Otros de los parámetros que se pueden controlar son el diámetro de la partícula de aerosol  $D$ , el albedo de superficie  $A$  y por supuesto el ángulo zenital solar. A continuación se presentan los resultados y conclusiones obtenidos en la presente tesis.

## CAPITULO IV.

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### IV.1 Resultados.

A continuación se presenta de manera gráfica, algunas de las cantidades que se pueden obtener por medio del programa de cálculo (la irradiancia en superficie, el coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $J$ , el factor  $(r^{-1} + 2 A_L)$ ); en algunas de ellas se hace la comparación con datos observados, y en otras se comparan con los resultados obtenidos por Madronich (1987a). Finalmente, se presentan los resultados del factor  $(r^{-1} + 2 A_L)$ , que se utilizará para calcular la  $J$  obtenida utilizando la constante de correlación de Madronich y que se comparará con la  $J$  obtenida directamente de la definición.

La figura IV.1 nos muestra la comparación de los datos "medios" de la irradiancia observada (datos proporcionados por el Dpto. de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM) con la irradiancia calculada para la atmósfera de la Cd. de México el día 28 de Enero de 1991, en el intervalo de longitud de onda de 295 - 385 nm (que corresponde al intervalo sensitivo del radiómetro Eppley de UV), a diferentes horas y tomando el albedo de superficie  $A = 0.15$ , con 270 UD (Unidades Dobson) y haciendo variar el diámetro de partícula considerando tres casos:

- sin aerosol ( $D = 0$ ),  $D = 0.5$ , y  $1.0 \mu\text{m}$

Los resultados muestran un crecimiento gradual de la irradiancia conforme aumentamos el diámetro de la partícula. Nótese que los valores de la irradiancia observada se encuentran entre los valores para  $D = 0.5 \mu\text{m}$  y  $D = 1.0 \mu\text{m}$ .

\* - Estos datos fueron obtenidos como un promedio de los datos reales cuya forma resulta ser mucho más complicada (Figs IV.2 y IV.3)



IRRADIANCIA, CD. MEXICO  
Albedo = 0.15, 270 U. Dobson

28/01/91

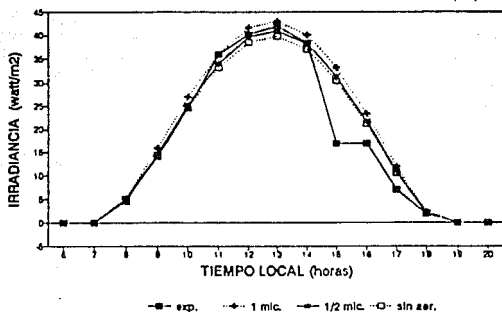


Fig. IV.1. Comparación de la irradiancia observada (exp) con la irradiancia calculada con diferentes diámetros de partícula.

Las figuras IV.2 y IV.3 nos muestran la comparación de los datos de la irradiancia observada para la Cd. de México con los obtenidos por el cálculo con el mejor ajuste, que correspondió a tomar el diámetro del aerosol  $D = 0.7 \mu\text{m}$ , para los días 22 de Enero y 28 de Enero de 1991 respectivamente.

En la fig. IV.2 se notó una menor concordancia entre los datos observados y los datos calculados para el día 22 de Enero, que para los del 28 de Enero (Fig. IV.3). Esto debido quizás a que el día 22 de Enero fué un día más nuboso que el día 28 de Enero, el cual se reporta como un día despejado (a excepción del intervalo entre las 14 y las 18 horas). Recordemos también que los datos calculados en este trabajo corresponden a una simulación para cielo completamente despejado (libre de nubes), con lo cual son razonables las discrepancias entre lo observado y lo calculado que encontramos en las figuras.

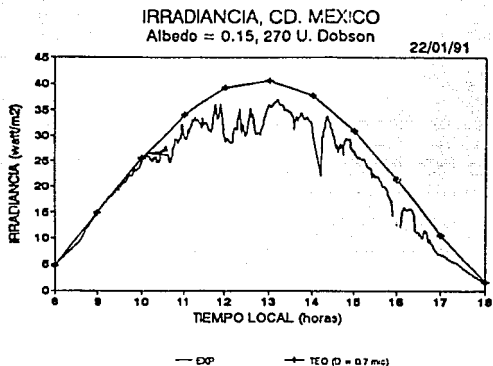


Fig. IV.2 Comparación de la irradiancia observada (exp) con el mejor ajuste de la irradiancia calculada para el día 22 de Enero de 1991.

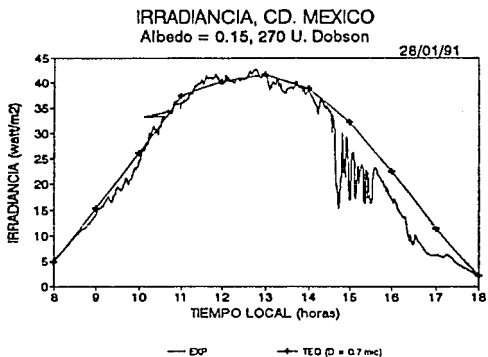


Fig. IV.3 Comparación de la irradiancia observada (exp) con el mejor ajuste de la irradiancia calculada para el día 28 de Enero de 1991.

La figura IV.4 muestra los resultados del cálculo de la irradiancia total vs. ángulo zenital, fijando ahora el diámetro de la partícula ( $D = 1.0 \mu\text{m}$ ) y haciendo variar el albedo de superficie  $A = 0, 0.15, 0.3, 0.5$  y  $1.0$ . Estos resultados fueron calculados tomando el intervalo de longitud de onda de  $280 - 410 \text{ nm}$  (intervalo de la fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ).

Aquí se muestra claramente la disminución de la irradiancia conforme crece el ángulo zenital (es decir que entre más cerca del zenit se encuentra el Sol, más energía solar estará captándose en superficie por unidad de área). También nos muestra un crecimiento gradual de la irradiancia conforme aumentamos el albedo superficial, y si comparamos con la gráfica anterior notamos que el efecto de variar el albedo superficial es mayor que el de variar el diámetro de partícula.

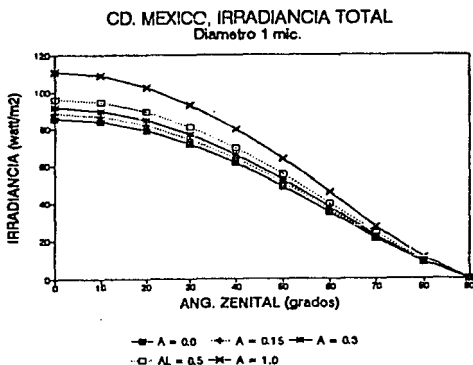


Fig. IV.4 Irradiancia total vs. ángulo zenital, fijando el diámetro de la partícula de aerosol y variando el albedo de superficie.

En la figura IV.5 se presentan los cálculos del modelo para el coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$  vs. ángulo zenital variando el albedo superficial, siendo  $D = 1.0 \mu\text{m}$

Otra vez se observa como era de esperarse, la disminución de la  $J$  total entre mayor sea el ángulo zenital; también se nota con mayor claridad el importante efecto del albedo de superficie en los cálculos, volviendo a notar que conforme se aumenta el albedo superficial, mayor es el coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ . En particular, el albedo que parece reproducir mejor los datos observados (ver fig. IV.6) es aquel con  $A = 0.15$ .

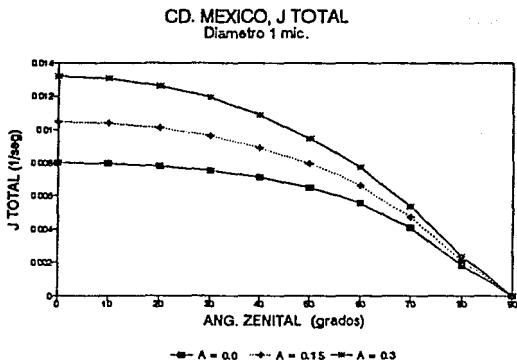


Fig. IV.5 Coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $J$  vs. ángulo zenital, variando el albedo de superficie.

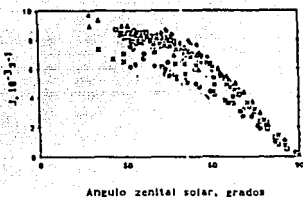


Fig. IV.6 Mediciones de valores de  $J$  para cielo despejado. (Madronich, 1987a)

◆, Cámara UNC (13/10/76); ◇, Zafonte et al. (17/9/75); ■, Sickles et al. (12/19/75); □, Harvey et al.; ▲, Dickerson et al. (3 km) △, Parrish et al. (21/8/80); X, Madronich et al.

La figura IV.7 relaciona  $J$  total vs. ángulo zenital, pero esta vez para la altura de la Cd. de México (2240 mts) y para nivel del mar. Para esta gráfica se tomaron los datos de la atmósfera estandar (que son a nivel del mar) (Elterman L., 1968, Luther and Gelinas, 1976), mientras que los correspondientes a la Cd. de México se interpolaron la altura dada. Como se nota, existe un incremento pequeño pero no despreciable de la  $J$  total conforme aumentamos en altitud, siendo este incremento más o menos proporcional para cualquier ángulo zenital.

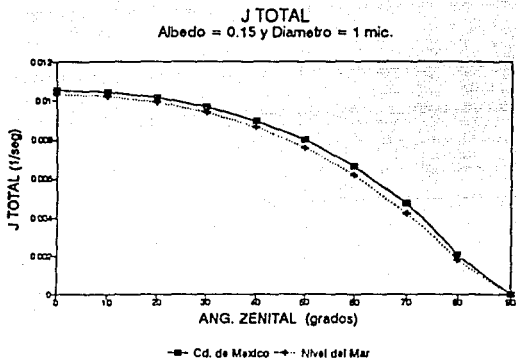


Fig. IV.7 J total vs. ángulo zenital, para dos altitudes diferentes.

La figura IV.8 muestra el comportamiento de las razones fotolíticas  $J_0/(J_0 + J^+)$  vs. ángulo zenital para los albedos superficiales  $A = 0.0, 0.15, 0.3, 0.5, 1.0$ . En las figuras se presenta  $J^+ = J_d$ .

Al comparar estos resultados con los obtenidos por Madronich (1987a) (fig. IV.9) se observa una gran similitud de carácter cualitativo, no se puede hacer una comparación cuantitativa debido a que los resultados de Madronich son a nivel del mar, en tanto que estos son para la Cd. de México (2240 m snm). Es así como se puede observar que para  $A = 1.0$  las curvas son casi idénticas, pero conforme se disminuye el albedo observamos que la forma de la gráfica se conserva, pero se empieza a notar un efecto debido a la altura, resultando que los valores del presente trabajo (2240 m snm) son mayores que los obtenidos por Madronich (nivel del mar).

CD. MEXICO,  $J_o/(J_o + J_d)$   
 Diametro 1 mic.

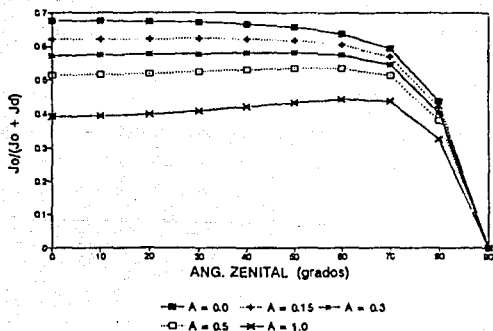


Fig. IV.8  $J_o/(J_o + J_d)$  vs. ángulo zenital, para diferentes valores del albedo de superficie.

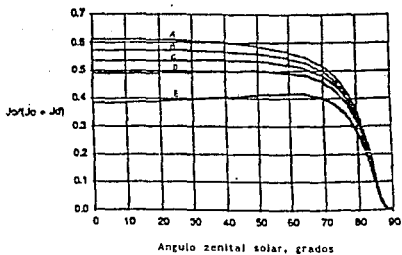


Fig. IV.9  $J_o/(J_o + J_d)$  vs. ángulo zenital, calculado por Madronich (1987a), para los albedos: A 0.0; B 0.15; C 0.3; D 0.5; E 1.0.

La figura IV.10 muestra de nuevo los resultados de  $J_o/(J_o+J_d)$  vs. ángulo zenital, para  $A = 0.15$ .

Comparando los resultados para la Cd. de México y los nivel del mar se observa un aumento en la relación  $J_o/(J_o + J_d)$  conforme aumenta la altura, pero se sigue manteniendo prácticamente la misma forma de la gráfica. Es aquí donde se puede hacer una comparación completa con los resultados de Madronich (fig. IV.11). Si observamos el caso de Madronich para  $A = 0.15$  a nivel del mar, y comparamos, es fácil darse cuenta que las diferencias son por demás mínimas (menores al 5%), y la similitud relativamente sorprendente, ya que que los trabajos fueron hechos con distintos modelos de transferencia de radiación (Madronich uso un modelo de dos haces) y, por otro lado, tampoco sabemos que modelo de atmósfera estándar utilizó este último.

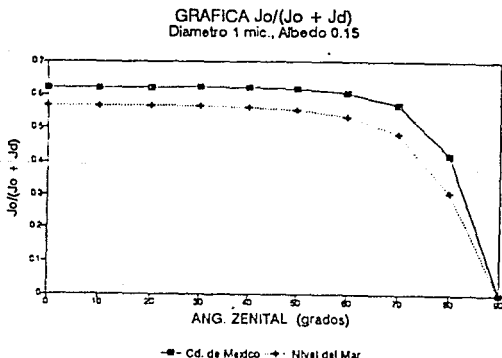


Fig. IV.10  $J_o/(J_o+J_d)$  vs. ángulo zenital, para dos altitudes diferentes.



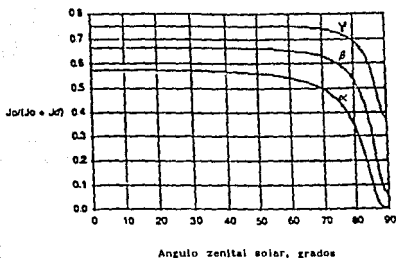


Fig. IV.11  $J_o/(J_o+J_d)$  vs. ángulo zenital calculado por Madronich (1987a), para diferentes elevaciones de superficie arriba del nivel del mar:  $\alpha$  0 km;  $\beta$  3 km;  $\gamma$  6 km.  $A = 0.15$ .

La figura IV.12 muestra la gráfica de  $1/f$  vs ángulo zenital, para varios casos:

- en la Cd. de México con  $A = 0.15, 1.0, y$
- a nivel del mar con  $A = 0.15$ .

Los resultados vuelven a mostrar grandes similitudes comparandolo con el caso de Madronich (figura IV.13). Es posible distinguir mediante estas tres gráficas, la diferencia que existe cuando variamos la altura de superficie y cuando variamos el albedo superficial. Si fijamos el albedo, los valores para nivel del mar son ligeramente más grande comparados con los de una altura mayor, en el rango de los  $0^\circ$  a los  $60^\circ$ ; todos coinciden en  $60^\circ$  (dada la fórmula de  $1/f$ ); y de los  $60^\circ$  a los  $90^\circ$  los del nivel del mar quedan por debajo de los de una altura mayor. Si ahora fijamos la altura superficial (en este caso la de la Cd. de México), los valores de  $1/f$  serán mayores entre más grande sea el albedo de superficie de los  $0^\circ - 60^\circ$ , ocurriendo lo contrario de los  $60^\circ - 90^\circ$ .

GRAFICA de  $1/f$   
 Diametro 1 mic.

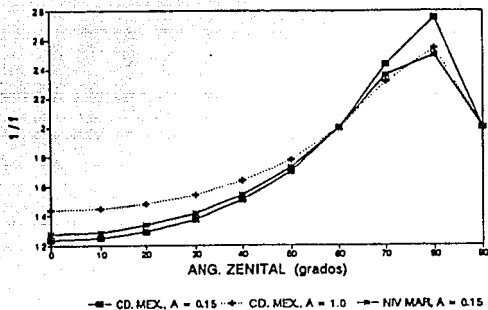


Fig. IV.12 Coeficiente  $1/f$  vs. ángulo zenital, variando albedo y elevación de superficie.

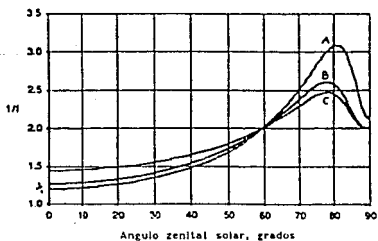


Fig. IV.13 Factor de conversión para ciclo-despejado para las correlaciones  $J$ /irradiancia, para diferentes valores de la elevación y albedo de superficie: A 0 km, A=0.15, B 0 km, A=1.0; C 3 km, A=0.15.

Finalmente, la figura IV.14 nos muestra la comparación entre la  $J$  calculada directamente de su definición [ver ec.(III.19)] utilizando  $D = 1 \mu\text{m}$ ,  $A = 0.15$ , y la  $J$  calculada utilizando la fórmula (I.2)

$$J = C' (r^{-1} + 2 A_L) E',$$

donde

$C' = 1.35 \pm 0.05$  es la correlación obtenida por Madronich para cielo despejado (Madronich, 1987a),  $E'$  son los datos observados para la irradiancia el día 28 de Enero de 1991, y  $(r^{-1} + 2 A_L)$  es el factor de conversión calculado en esta tesis y objetivo de la misma. Este factor se calculó utilizando el intervalo completo 280 - 410 nm, y tomando  $D = 1 \mu\text{m}$ ,  $A = 0.15$  y  $A_L = 0$ , ya que este último es despreciado en los experimentos realizados por Madronich. (Madronich, 1987a)

La figura nos muestra varios detalles:

i) el cálculo de la  $J$  teórica sobrepasa al cálculo obtenido mediante la correlación, debido a que en principio la  $J$  teórica es un cálculo que se obtiene para un modelo de atmósfera con cielo-despejado, y sin embargo la  $J$  de la correlación contiene información de datos medidos reales (estos corresponden a los valores de  $E'$ , en los cuales la atmósfera puede ciertamente contener nubosidad), y

ii) observando de nuevo la fig. IV.1, vemos que las discrepancias en el cálculo de la irradiancia entre lo observado y lo teórico, se traducen en un error más grande al comparar los resultados para  $J$ , lo que seguramente se debe a la incertidumbre de  $\pm 30\%$  de los datos espectrales de lo cual se habló en el capítulo introductorio de esta tesis (Cap. I).

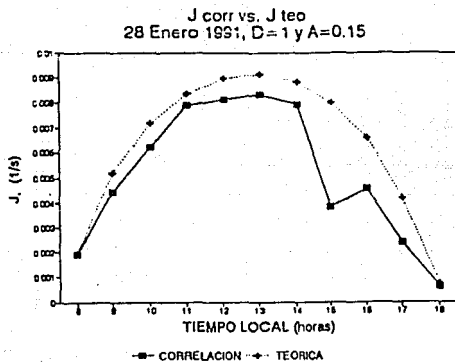


Fig. IV.14 Comparación de la  $J$  teórica con la  $J$  obtenida de la correlación de Madronich para la Cd. de México.

#### IV.2 Conclusiones.

Basándonos en los resultados calculados, podemos concluir los siguiente:

- el programa simula eficientemente los datos observados, de irradiancia en superficie (Figs. IV.1, IV.2, IV.3) siempre y cuando estos se den para cielo despejado, esto se debe precisamente a que nuestro programa fué diseñado para estas condiciones;

- por otro lado, el cálculo del coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ , también se ajusta notablemente con las mediciones realizadas por otros autores (Madronich et al. (1983), Dickerson et al. (1982), Parrish et al. (1983), Harvey et al. (1973), Sickles et al. (1978)) (Figs. IV.5 y IV.6), sin embargo debemos recordar que para fines prácticos este cálculo resulta poco confiable (Cap. 1);

- también resultó evidente la gran similitud que existe entre

los datos calculados para las contribuciones fraccionales a  $J$  por la luz solar directa  $J_0/(J_0 + J^4)$ , y el factor de conversión  $f^{-1}$ , con los obtenidos por Madronich para condiciones de cielo-despejado (Figs. IV.10 y IV.11, IV.12 y IV.13), a pesar de haber utilizado modelos de transferencia de radiación distintos;

- por último retomando el análisis de la fig. IV.14, objetivo principal de esta tesis, podemos detectar el riesgo que se corre al estimar el coeficiente de fotodisociación  $J$  utilizando únicamente su definición ( $J_{teo}$ ), debido a que está sobreestima el cálculo del coeficiente de fotodisociación real. Podemos afirmar lo anterior debido al hecho de que, aunque no contamos con datos de  $J$  "reales", si contamos con una estimación de  $J$  muy próxima a la real ( $J_{corr}$ ), ya que ésta se calculó utilizando medidas de datos "reales" (la irradiancia) y se tomó una constante de correlación ( $C = 1.35 \pm 0.05$ ) que es el promedio de muchos datos observados (Madronich, 1987a).

Una vez expuestos los puntos anteriores, resulta factible la confiabilidad de trabajar con el programa de cálculo desarrollado aquí, aunque solo sea para calcular bajo condiciones de cielo despejado.

Los puntos a seguir en el desarrollo de este proyecto son los siguientes:

- tratar de adaptar el programa para que calcule bajo condiciones de cielo nublado,
- por otro lado, aunque puede controlar de manera fácil parámetros como el albedo de superficie  $A$ , y el diámetro de la partícula  $D$ , no ocurre lo mismo cuando se calcula para otra altura de superficie determinada, ya que hay que interpolar los datos de nivel del mar, a la nueva altura dada; por lo tanto se trabajará en tratar de hacer lo último de manera automática,

finalmente mencionaremos, que actualmente ya se cuenta con el equipo para realizar mediciones del coeficiente de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $J$ , y así se podrán realizar mediciones de  $J$  y de  $E$  (irradiancia) simultáneas para diferentes lugares, de ésta manera podremos calcular nuestra propia constante de correlación  $C$  y la podremos comparar con la obtenida por Madronich.

#### Apéndice A

### LA GEOMETRIA DE LA DISPERSION

Lo que queremos probar es que

$$\cos \theta = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi').$$

En referencia a la figura (II.5), tenemos

$$\begin{aligned}\overline{CD} &= \overline{CO} \tan \theta', & \overline{OD} &= \overline{CO} \sec \theta', \\ \overline{CE} &= \overline{CO} \tan \theta, & \overline{OE} &= \overline{CO} \sec \theta,\end{aligned}\tag{A1}$$

donde CD y CE son las líneas tangentes de los arcos CA y CB. Para el triángulo CDE encontramos

$$\overline{DE}^2 = \overline{CD}^2 + \overline{CE}^2 - 2 \overline{CE} \overline{CD} \cos DCE.\tag{A2}$$

Para el triángulo ODE tenemos

$$\overline{DE}^2 = \overline{OD}^2 + \overline{OE}^2 - 2 \overline{OD} \overline{OE} \cos DOE.\tag{A3}$$

Sustituyendo las ec. (A.1) en las ecs. (A.2) y (A.3), obtenemos

$$\overline{DE}^2 = \overline{CO}^2 [\tan^2 \theta' + \tan^2 \theta - 2 \tan \theta' \tan \theta \cos(\phi - \phi')],\tag{A4}$$

$$\overline{DE}^2 = \overline{CO}^2 [\sec^2 \theta' + \sec^2 \theta - 2 \sec \theta' \sec \theta \cos \theta].\tag{A5}$$

Y se sigue que

$$\begin{aligned}\tan^2 \theta' + \tan^2 \theta - 2 \tan \theta' \tan \theta \cos(\phi - \phi') \\ = \sec^2 \theta' + \sec^2 \theta - 2 \sec \theta' \sec \theta \cos \theta.\end{aligned}\tag{A6}$$

Pero  $\sec^2\theta - \tan^2\theta = 1$ , entonces la ec. (A.6) queda

$$2 - 2 \sec \theta' \sec \theta \cos \Theta = -2 \tan \theta' \tan \theta \cos(\phi - \phi'). \quad (\text{A7})$$

Así,  $\cos \Theta = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$

$$= \mu\mu' + (1 - \mu^2)^{1/2}(1 - \mu'^2)^{1/2}\cos(\phi - \phi'). \quad (\text{A8})$$



## Apéndice B

### TEOREMA DE ADICION PARA LOS POLINOMIOS DE LEGENDRE.

Sea  $g(\mu, \theta)$  una función arbitraria en la superficie de una esfera donde ésta, y todas sus primeras y segundas derivadas sean continuas. Entonces  $g(\mu, \theta)$  se puede representar por unas series absolutamente convergentes de armónicos esféricos como

$$g(\mu, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [\alpha_{l0} P_l(\mu) + \sum_{m=1}^l (\alpha_{lm} \cos m\phi + b_{lm} \sin m\phi) P_l^m(\mu)]. \quad (B1)$$

Los coeficientes están determinados por

$$\alpha_{l0} = \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 g(\mu, \theta) P_l(\mu) d\mu d\phi, \quad (B2)$$

$$\alpha_{lm} = \frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 g(\mu, \theta) P_l^m(\mu) \cos m\phi d\mu d\phi, \quad (B3)$$

$$b_{lm} = \frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 g(\mu, \theta) P_l^m(\mu) \sin m\phi d\mu d\phi. \quad (B4)$$

Notamos que

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\mu) P_k^m(\mu) d\mu = \begin{cases} 0, & l \neq k \\ \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}, & l = k. \end{cases} \quad (B5)$$

$$\int_0^{2\pi} \cos m\phi \cos n\phi d\phi = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ \pi, & m = n, \end{cases} \quad (B6)$$

y también que  $P_l(1) = 1$ ,  $P_l^m(1) = 0$ . Así, escribimos

$$[g(\mu, \phi)]_{\mu=1} = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_{l0} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 g(\mu, \theta) P_l(\mu) d\mu d\phi. \quad (B7)$$

Ahora definimos la función armónica de superficie como

$$Y_l(\mu, \phi) = \sum_{m=0}^l (\alpha_{lm} \cos m\phi + b_{lm} \sin m\phi) P_l^m(\mu). \quad (B8)$$

$$\{Y_l(\mu, \phi)\}_{\mu=1} = \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 Y_l(\mu, \phi) P_l^m(\mu) d\mu d\phi \quad (B9)$$

Basándonos en la geometría de esparcimiento, tenemos

$$\cos \Theta = \mu\mu' + (1 - \mu^2)^{1/2}(1 - \mu'^2)^{1/2} \cos(\phi - \phi') \quad (B10)$$

Así, tenemos

$$\begin{aligned} P_l(\cos \Theta) &= \sum_{m=0}^l (c_m \cos m\phi + d_m \sin m\phi) P_l^m(\mu) \\ &= \frac{c_0}{2} P_l(\mu) + \sum_{m=1}^l (c_m \cos m\phi + d_m \sin m\phi) P_l^m(\mu). \end{aligned} \quad (B11)$$

Utilizando las propiedades ortogonales denotadas en las ecs. (B5) y (B6), encontramos

$$\int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 P_l(\cos \Theta) P_l^m(\mu) \cos m\phi \, d\mu d\phi = \frac{2\pi(1+m)!}{(2l+1)(1-m)!} c_m. \quad (B12)$$

Ponemos  $P_l^m(\mu) \cos m\phi = Y_l(\mu, \phi)$ , y en virtud de la ec. (B9), la ec. (B12) queda como

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 P_l(\cos \Theta) [P_l^m(\mu) \cos m\phi] \, d\mu d\phi &= \frac{4\pi}{2l+1} [P_l^m(\mu) \cos m\phi]_{\cos \Theta=1} \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} P_l^m(\mu') \cos m\phi'. \end{aligned} \quad (B13)$$

Note que si  $\cos \Theta = 1$  entonces  $\Theta = 0$ , así tenemos  $\mu = \mu'$ , y  $\phi = \phi'$ .

Se sigue de (B11) que

$$c_m = \frac{2(1+m)!}{(1-m)!} P_l^m(\mu') \cos m\phi'. \quad (B14)$$

De manera similar,

$$d_m = \frac{2(1+m)!}{(1-m)!} P_1^m(\mu') \sin m\phi'. \quad (\text{B15})$$

Así, de las ecs. (B14), (B15), y (B11) se obtiene

$$P_1(\cos \Theta) = P_1(\mu)P_1(\mu') + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(1-m)!}{(1+m)!} P_1^m(\mu)P_1^m(\mu') \cos m(\phi' - \phi). \quad (\text{B16})$$

## Apéndice G

### "ECUACION DE TRABAJO" PARA J

Las ecuaciones de razón química para uso en modelos atmosféricos, procesos de fotodisociación están representados por la ecuación de razón diferencial de primer orden, (Madronich, 1987b)

$$(-dn/dt)_{h\nu} = Jn \quad (C1)$$

donde  $n$  es la concentración de una especie molecular disociada en particular  $X$ , y  $J$  es la constante de velocidad de fotodisociación para ésta especie. En la ausencia de otros procesos de pérdida o formación, la concentración de  $X$  decae con una vida media

$$t_{1/2} = \ln 2/J.$$

Esta expresión define la constante de velocidad de primer orden para fotodisociación (o coeficiente de fotodisociación, unidades de tiempo recíproco), pero no se puede utilizar para predecir el valor de  $J$  en alguna ubicación atmosférica en particular. Tal predicción depende de la luz utilizable así como de las propiedades internas de la molécula (probabilidad de absorción de fotón, probabilidad de disociación seguida de la absorción de fotón). Por lo tanto es necesaria una relación entre  $J$  y estas cantidades físicas.

Refiriendonos a la fig. (C1), considérese una capa atmosférica de un espesor óptico vertical infinitesimal  $dz$ , iluminado desde arriba. La "cantidad" de luz incidente sobre la superficie de arriba de la capa depende en general de la longitud de onda  $\lambda$  y de la dirección de incidencia (coordenadas esféricas  $\theta, \phi$ ) de la luz, ésta dependencia está especificada por la radiancia espectral  $I(\theta, \phi)$ , que está definida como

$$I(\lambda, \theta, \phi) = dE/(\cos \theta \, ds \, d\Omega \, dt \, d\lambda) \quad (C2)$$

donde  $dE$  es la energía radiante en el intervalo de longitud de onda

$d\lambda$ , que es transportado a través de un elemento de superficie particular de área  $ds$ , en el tiempo  $dt$ , originado desde un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  que está a un ángulo  $\theta$  de la normal de superficie (ver fig. C1). Las unidades de radiancia son, por ejemplo,  $\text{ergs nm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{sr}^{-1}$ , o alternativamente, fotones  $\text{nm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{sr}^{-1}$ , porque la energía de cada fotón está especificada únicamente por  $hc/\lambda$ . Las unidades de fotón se pueden utilizar aquí porque la fotodisociación es debida a la absorción de cuantos individuales de luz. Si la radiancia es conocida, el número de fotones que entran en la capa (a través de  $ds$ , en el tiempo  $dt$ , de un ángulo sólido  $d\Omega$ , y en un rango de longitud de onda  $d\lambda$ ) se calcula reorganizando (C2),

$$dE = I(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \, ds \, d\Omega \, dt \, d\lambda$$

Después que los fotones entran en la capa, pueden interactuar con las moléculas dentro de la capa y ser absorbidos. Por definición, consideremos que la capa contiene  $N$  moléculas de la especie absorbidora  $X$ , distribuidas uniformemente en el volumen  $V$  con una concentración (densidad de número)  $n = N/V$ . Debido a que la capa es infinitamente delgada la forma diferencial de la ley de Beer-Bouguer-Lambert se puede utilizar para calcular el número de fotones absorbidos por las moléculas  $X$ , como

$$\sigma(\lambda) n \zeta(\theta) dE$$

donde  $\sigma(\lambda)$  es la sección transversal de absorción de cada molécula  $X$  y  $\zeta(\theta)$  es la longitud de camino del recorrido, igual a  $dz/\cos \theta$ , como es claro de la fig. C1. Para cada fotón absorbido por una molécula  $X$ , existe una probabilidad  $\varphi(\lambda)$  de que esta molécula sea disociada (la eficiencia cuántica para fotodisociación), así que el número de moléculas disociadas es,

$$\begin{aligned} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) n \zeta(\lambda) I(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \, ds \, d\Omega \, dt \, d\lambda \\ = \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) n I(\lambda, \theta, \phi) \, ds \, dz \, d\Omega \, dt \, d\lambda \end{aligned}$$

El número total de eventos de disociación en el volumen se obtiene

por integración sobre todos los ángulos sólidos, sobre la superficie más alta de la capa, y finalmente, sobre todas las longitudes de onda:

$$dN = -(dz \int_s ds)(ndt) \int_{\lambda} \varphi(\lambda)\sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\Omega d\lambda$$

El primer factor del lado derecho es el volumen total de la capa, la cual se puede dividir de ambos lados para escribir la razón de cambio de la concentración

$$dn/dt = -n \int_{\lambda} \varphi(\lambda)\sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\Omega d\lambda$$

La comparación de esta última expresión con la definición empírica de  $J$ , (ecuación (C1)) da el resultado:

$$J = \int_{\lambda} \varphi(\lambda)\sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\Omega d\lambda \quad (C3)$$

La ecuación (C3) es la "ecuación de trabajo" para  $J$ , y no, como frecuente pero incorrectamente supuesta, la definición de la misma, que es realmente (C1). La derivación no requiere una atmósfera ópticamente delgada, contrario a las afirmaciones de algunos textos de química de la atmósfera.

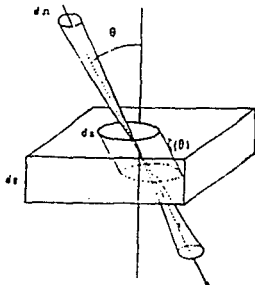


Fig. C1. Geometría de una capa atmosférica infinitesimalmente delgada utilizada para la derivación de  $J$ . (Madronich, 1987b)

*Bibliografía.*

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F.Jr, Kerr J.A. and Troe J. (1989). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III. *J. Phys. chem. Ref. Data* 18, 881-1097.

Born, M., and Wolf, E. (1975). Principles of Optics. *Pergamon Press*, New York. Chapter 13, Section 13.5.

Bravo J.L. (1984). Determinación del espesor de la capa de Ozono con un espectrofotómetro de Dobson en una atmosfera urbana. Tesis de Maestría.

Chandrasekhar S. (1960). Radiative Transfer. *New York, Dover* Chapter 1.

Dickerson R.R., Stedman D.H. and Delany A.C. (1982). Direct measurement of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, 87, 4933-4946.

Elterman L. (1968). UV, Visible, and IR Attenuation for Altitudes to 50 km. *Environmental Research Papers*, No. 285. *Office of Aerospace Research*.

Finlayson-Pitts B.J. and Pitts I.N. (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. *Wiley - Interscience*. Chapter 3.

Harvey R.B., Stedman D.H. and Chameides W. (1977). Determination of the absolute rate of solar photolysis of  $\text{NO}_2$ . *J. Air Pollut. Control Ass.*, 27, 663-666.

Joseph J.H., Wiscombe W.J. and Weinman J.A. (1976). The Delta-Eddington Aproximation for Radiative Flux Transfer. *J. Atmos. Sci.*, 33, 2452-2459.

Leighton H.G. (1980). Application of the delta-Eddington Method to the Absorption of Solar Radiation in the Atmosphere. *Atmosphere-Ocean*, 18 (1), 43-52.

Leyva A., Muhlia A. y Vasiliev O.B. (1985). Acerca del calculo de las características del campo de radiación dispersado por partículas de Mie. *Geofisica Internacional* 22, 2, 265-294.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

- Liou K.W. (1980). An introduction to atmospheric radiation. *New York, Academic Press*, Chapter 1 and 6.
- Lodge, J.P. (1962). Identification of Aerosols. *Advan. Geophys.*, 9, 67-130.
- Luther F.M. and Gelinas R.J. (1976). Effect of molecular multiple scattering and surface albedo on atmosphere photodissociation rates. *J. of Geoph. R.*, 81, 1125-1132.
- Madronich S., Hastie D.R., Ridley B.A. and Schiff H.I. (1983). Measurement of the Photodissociation Coefficient of  $\text{NO}_2$  in the Atmosphere: I. Method and Surface Measurements. *J. Atmos. Chem.*, 1, 3-25.
- Madronich S. (1987a). Intercomparison of  $\text{NO}_2$  Photodissociation and U.V. Radiometer Measurements. *Atmospheric Envir.*, 21, 569-578.
- Madronich S. (1987b). Photodissociation in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 92, 9740-9752.
- McElroy M.B. and Hunten D.M. (1966). A method of estimating the Earth albedo for dayglow measurements. *J. geophys. Res.*, 71, 3635-3678.
- Parrish D.D., Murphy P.C., Albritton D.L. and Fehsenfeld F.C. (1983). The measurement of the photodissociation rate of  $\text{NO}_2$  in the atmosphere. *Atmospheric Envir.*, 17, 1365-1379.
- Ruiz Suarez J.C., Ruiz Suarez L.G., Gay C., Castro T., Montero M., Eidels Dubovoi S. and Muhlia A. (1993). Photolytic Rates for  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , and HCHO in the Atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Envir.*, 27A, 427-430.
- Shettle E.P. and Weinman J.A. (1970). The transfer of solar irradiance through inhomogeneous turbid atmosphere evaluated by Eddington's approximation. *J. Atmos. Sci.*, 27, 1048-1055.
- Sickles J.E.II, Ripperton L.A., Eaton W.C. and Wright R.S. (1978). Nitrogen dioxide photolytic radiometric and meteorological field data. *Report to EPA No.EPA-600/7-78-053*.
- Wayne Richard P. (1988). Principles and Applications of Photochemistry. *Oxford University Press*.
- Wiscombe W.J. (1977). The delta-Eddington approximation for a vertically inhomogeneous atmosphere. *Tech. Note NCAR/TN-121*.
- Wiscombe W.J. and Joseph J.H. (1977). The Range of Validity of the Eddington Approximation. *Icarus*, 32, 362-377.



Zafonte L., Rieger P.L. and Holmes J.R. (1977). Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles atmosphere. *Envir. Sci. Technol.* 11, 483-487.

Zuyev V.Ye., Ivlev L.S., and Kondrat'yev K.Ya. (1973). Recent Results from Studies of Atmospheric Aerosols. *Atmospheric and Oceanic Phys.* 9, 371-385.