

Proyecto de investigación

Estudios de generación de compuestos NO_x en descargas atmosféricas usando espectroscopia de absorción en una cavidad óptica

Estancia posdoctoral
Grupo de Física Atómica, Molecular y Óptica
Laboratorio de Física del Plasma de Baja Temperatura
Instituto de Ciencias Físicas

Dr. Thomas Siegel
Research associate
Quantum Optics Group
Imperial College, Londres UK.
Dr. Antonio M Juárez Reyes
Investigador principal
ICF UNAM

En el laboratorio de Física de Plasmas de Baja Temperatura (LPBT) se complementan los estudios de fotoionización y física atómica y molecular, con aquellos relacionados con la física de los plasmas de baja temperatura. La relación entre estas dos áreas fundamentales da a este laboratorio una cualidad especial, y le dota de un gran potencial para realizar investigación avanzada en ambos temas.

El laboratorio cuenta con un conjunto importante de técnicas experimentales para realizar una gran variedad de estudios fundamentales de física molecular y de plasmas. Apoyados en este bagaje, se han establecido, en fechas recientes, nuevas colaboraciones internacionales relacionadas con estudios fundamentales de moléculas de relevancia ambiental. En particular, un área nueva de estudio que se está abriendo en el LPBT consiste en el estudio de la generación de radicales y compuestos generados en descargas eléctricas en la atmósfera superior, que tienen un probado efecto en el balance global del ozono en las capas superiores de la atmósfera[1]. Un conjunto particular de estos compuestos, el de los óxidos de nitrógeno (denominados con la etiqueta genérica NO_x) tienen su génesis en eventos atmosféricos que ocurren entre los 10 y 90 kilómetros de altura respecto a la superficie terrestre [2]. Estos eventos, conocidos genéricamente como “Eventos Luminiscentes Transitorios –TLEs (transient luminous events), por su siglas en inglés- han sido descubiertos hace relativamente pocos años (Sprites, blue jets, elves) [3], [4]. El impacto de estos eventos, y su capacidad de generar compuestos NO_x es un campo abierto y activo de investigación en la actualidad [5].

Este tipo de estudios requieren del desarrollo de nuevas técnicas de detección de trazas moleculares, al nivel de partes por mil-millones en muestras atmosféricas. En este sentido, la cuantificación y estudio espectroscópico de estos compuestos en descargas de la atmósfera superior presenta un importante reto desde el punto de vista experimental.

Durante los últimos años se han realizado en el LPBT estudios fundamentales de plasmas en distintos rangos, que van del régimen de Townsend al de la descarga subnormal y normal. Para estos estudios se cuenta con un conjunto muy completo de técnicas de diagnóstico y cuantificación de las propiedades, tanto del plasma como

moleculares. Entre estas propiedades podemos mencionar la medición de los coeficientes de ionización y captura de las moléculas, sus distribuciones de energía, la densidad de carga y sus características espectrales, entre otras. Esta experiencia proporciona un campo fértil para llevar a cabo estudios de la génesis de compuestos NO_x , y esto es porque, en las condiciones adecuadas, estas descargas, y en particular las de tipo corona son comparables a aquellas que ocurren en la alta atmósfera [5]. Uno de los retos experimentales de este tipo de estudios consiste en que estos compuestos, NO y NO_2 , se producen por descarga en cantidades del orden de una parte por mil millones, comparada con la abundancia de los gases fundamentales que constituyen la atmósfera (N_2 y O_2). En este sentido, es preciso implementar una técnica robusta y ultrasensible para determinar y cuantificar la presencia de estos compuestos presentes en el seno de una descarga en función del tiempo.

Existe una gran cantidad de técnicas disponibles para realizar este tipo de estudios. Entre estas técnicas podemos mencionar la espectroscopia de fluorescencia inducida por laser (LIF), las técnicas no lineales de excitación-fluorescencia con dos fotones, la técnica FTIR (denominada Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) y las técnicas pulsadas de Ring-down Cavity Spectroscopy, entre muchas otras [6] [7] [8]. A pesar de su poder, estas técnicas requieren recursos relativamente altos, necesarios para adquirir los láseres de frecuencia variable, alta potencia y alta pureza espectral requeridos para implementarlas de manera robusta.

En mis estudios doctorales, en el Imperial College, relacionados con la generación de pulsos ultrarrápidos de armónicos superiores, he adquirido una gran experiencia en temas de óptica avanzada y uso de láseres, técnicas de detección homo y heterodina, y un conocimiento operativo de sistemas de vacío, detectores y electrónica, todos ellos íntimamente relacionados con la física molecular. Estos conocimientos me serán de gran utilidad para contribuir, de manera sustancial a los proyectos relacionados con la detección de NO_x en el Laboratorio de Plasmas de Baja Temperatura en el Instituto de Ciencias Físicas. En particular, le he propuesto al Dr. Antonio M. Juárez Reyes, investigador Titular en esta institución, la implementación de una técnica de detección de trazas y radicales originados en descargas a presión atmosférica. La técnica consiste en el uso, relativamente barato, de fuentes de luz de banda ancha [9] (LEDs de alta potencia) que han sido desarrollados recientemente, y sobre las cuales ya existe experiencia en el LPBT. Estas fuentes de luz pueden emplearse, acopladas a un monocromador de alta resolución espectral y una cavidad resonante de alta ganancia, para implementar la técnica conocida como Espectroscopia de banda ancha de la absorción reforzada de luz en cavidades (por sus siglas en inglés correspondientes a “broadband cavity enhanced absorption spectroscopy -BBCEAS-) [9]. Esta técnica, que ha sido desarrollada sólo hace un par de años, permite realizar estudios de la presencia de trazas atmosféricas con una resolución de una parte en mil-millones, y con un arreglo experimental relativamente simple. La combinación de esta técnica, aplicada a la detección de NO_x en descargas atmosféricas, constituirá la base de un proyecto que generará resultados novedosos en un área de investigación activa y relevante.

El proyecto de investigación que propongo, y que consiste fundamentalmente en la la construcción y operación de un espectrómetro basado en el método BBCEAS mencionado arriba. Dicho proyecto consta de las siguientes **metas particulares**:

- 1.- Elaborar un mapa espectroscópico de las transiciones originadas a partir del estado basal y metaestables de los compuestos NO_x , a partir de datos disponibles en la literatura. Este estudio de las características espectrales de los compuestos NO_x

relevantes en descargas atmosféricas será de fundamental importancia por las siguientes razones:

- a. La disponibilidad de estas características espectrales permitirá definir con claridad las características de la óptica (en particular, los espejos del resonador y el rango de la rejilla del monocromador) que se empleará para implementar la técnica. Este conocimiento será fundamental para definir los rangos de operación, confiabilidad y sensibilidad del espectrómetro a construir
- b. El estudio de los factores de fuerza de oscilador (oscillator strength) de las transiciones estudiadas permitirá llevar a cabo, previo a los estudios experimentales, un algoritmo que permita calcular la contribución relativa de cada una de las componentes moleculares presentes en la descarga, a partir de la atenuación de la luz en la cavidad resonante.

2.- Diseñar la geometría del resonador, así como el sistema de foto-detección, automatización y análisis espectrales necesarios para implementar la técnica BBCEAS en el laboratorio de plasmas. Este resonador debe ser compatible con el desarrollo paralelo que de una descarga de resplandor, y posteriormente, de una descarga corona, pulsada, que se harán en el LPBT.

3.- Implementar una técnica de medición dinámica de la reflectividad de los espejos de la cavidad bajo condiciones de operación. El valor de la reflectividad de los espejos que constituyen la cavidad es un parámetro fundamental que se requiere para realizar la cuantificación de los radicales NO_x presentes en la descarga. Estos valores dependen tanto de la longitud de onda de la luz con la que se alimenta la cavidad, como de la muestra a medir. Para este efecto se empleará un proceso de medición bien establecido y que se basa en mediciones de cambio de fase inducido por la cavidad, en una fuente de luz de frecuencia variable, operada en el modo continuo, y empleando un amplificador Lock-in (*applied optics, Vol 19 Issue 1, page 147*)

4.- Implementar un algoritmo de ajuste, basado en el mapa espectroscópico mencionado en la meta 1, que permita estimar la presencia de radicales NO_x en una descarga en función del tiempo

5.- Realizar mediciones piloto de detección de compuestos NO_x en una muestra preparada (o adquirida comercialmente) con concentraciones conocidas de N_2 , O_2 y un radical NO_x específico. De esta manera, será posible determinar los umbrales de detección de la técnica, y tenerla preparada para la segunda fase del proyecto – que correspondería al Dr. Juárez implementar- en la que la técnica desarrollada se emplee en una descarga corona o de resplandor.

Además del trabajo enfocado que llevaré a cabo para concluir de manera exitosa las metas arriba planteadas, colaboraré con el Dr. Juárez en las siguientes actividades:

- (a) Publicar los resultados en revistas indizadas de circulación internacional y alto impacto.
- (b) Presentar los resultados de mi investigación en congresos internacionales.

- (c) Colaborar en seminarios y talleres de trabajo con los estudiantes de licenciatura y posgrado asociados al LFPBT, cuya labor tenga relación con los temas de mi investigación.

Para concluir este plan, quiero enfatizar mi convicción de que las tareas que propongo se integran y complementan con las actividades y los proyectos vigentes en el LPBT. Asimismo, considero que mi formación y experiencia actual podrían contribuir sólidamente al avance y consecución de estos objetivos.

CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Abril-mayo 2011	1.- Revisión bibliográfica de los trabajos más recientes relacionados al uso de cavidades ópticas para la detección de moléculas y radicales libres en fase gaseosa. 2.- Elaboración de un reporte para mi asesor, en el que se haga un sumario de los resultados más importantes
Mayo-julio 2011	1.- Construcción de una cavidad resonante de tamaño medio (90 cm) en la cual se harán las primeras pruebas de sensibilidad de la técnica en mezclas bien conocidas de nitrógeno y Oxígeno. 2.- Participación en reuniones de grupo con los estudiantes asociados al proyecto y con mi asesor, con el fin de discutir problemas y soluciones de la técnica 3.- Hacer una caracterización cuidadosa de la respuesta de los espejos y detectores de la cavidad resonante, con el fin de detallar las especificaciones de las componentes de una cavidad de mayor sensibilidad.
Julio-septiembre 2011	1.-Acondicionamiento de una fuente LED de alta potencia, con un sistema de control de temperatura basado en un sistema Peltier con retroalimentación negativa del tipo PID (proportional, Integral, Diferential control) 2.- Inicio de mediciones espectroscópicas en un monocromador óptico, primero empleando el instrumento en modo de “rendija” para después incorporar una cámara lineal de CCD 3.- Desarrollo de un programa de análisis de los espectros obtenidos a partir de la cavidad, en Labview. Este programa permitirá introducir los valores de fuerza de oscilador de transiciones en O ₂ y N ₂ y ajustar el espectro experimental obtenido. 4.- Participación en reuniones semanales de grupo con los estudiantes asociados al proyecto y con mi asesor, con el fin de discutir problemas y soluciones de la técnica
Agosto-octubre	1.- Inicio de la construcción de una cavidad óptica de 1 m de longitud con espejos de alta reflectividad.

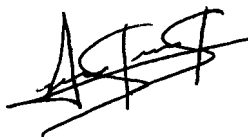
	2.- Pruebas de sensibilidad de la cavidad grande y comparación de estas pruebas con la sensibilidad y resolución de la cavidad previamente construida.
Octubre-diciembre 2011	1.- Inicio de la construcción del sistema de detección dinámica de la reflectividad de el resonador como función de la longitud de onda. En particular, se implementará un sistema de detección sensible a la fase, del tipo Lock In. 2.- Inicio de mediciones, en una mezcla con proporciones bien conocidas de O₂ y N₂, de trazas, en proporciones conocidas, de NO y NO₂. 3.- Refinamiento del programa de ajuste de espectros provenientes de la cavidad de alta sensibilidad, en base a la experiencia adquirida. 5.- Coadyuvar en el trabajo experimental de la descarga en el régimen de resplandor
Diciembre-febrero 2010-2011	1.- Mediciones originales de trazas de NO y NO₂ en una atmósfera de N₂ y O₂ en una descarga de resplandor 2.- Análisis de la variación de concentraciones de NO_x en descargas en aire, en una descarga en el régimen luminiscente, a presiones variables 3.- Análisis de los datos obtenidos e inicio de un manuscrito en el que se resuman los resultados más importantes obtenidos con la técnica de cavidad óptica empleada en descargas-
Febrero-abril 2011	1.- Finalizar la escritura del manuscrito y enviarlo a una revista de estricto arbitraje internacional 2.- Elaborar un reporte final en el que se documente el trabajo experimental y bibliográfico realizado a lo largo del primer año de estancia posdoctoral

Londres, Inglaterra a 18 de octubre de 2010

Vo.Bo



Dr. Thomas Siegel



Dr. Antonio Marcelo Juárez Reyes

Bibliografia

- [1] Y Wang, J.A. Logan, Daniel J. *Global simulation of tropospheric O_3 - NO_x -hydrocarbon chemistry 2. Model evaluation and global ozone budget*; Journal of Geophysical Research, Volume 103, Issue D9, p. 10727, (1998).
- [2] H. Peterson, M Bailey, J. Hallett, W. Beasley, *NO_x production in laboratory discharges simulating blue jets and red sprite*; Journal of Geophysical Research, **114**, A00E07, (2009)
- [3] Y. P. Raizer, G.M. Milikh,; M. N. Schneider, *Streamer- and leader-like processes in the upper atmosphere: Models of red sprites and blue jets*, Journal of Geophysical Research, Volume **115**, Issue A12, (2010).
- [4] T. Neubert *On sprites and their exotic kin*, Science **300** 747–9, (2003)
- [5] V.P Pasko 2003 *Red sprite discharges in the atmosphere at high altitude: the molecular physics and the similarity with laboratory discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **16** S13–S29 (2007)
- [6] S De Benedictis, G Dileccey and M Simekz, *The $NO(A^2\Sigma^+)$ excitation mechanism in a N_2 - O_2 pulsed RF discharge*. J. Phys. D: Appl. Phys. **30** 2887–2894 (1997).
- [7] Sandholm, S. T.; Bradshaw, J. D.; Dorris, K. S.; Rodgers, M. O.; Davis, D. D. *An airborne compatible photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence instruments for measuring background tropospheric levels of NO , NO_x , and NO_2* ; Journal of Geophysical Research, **95**, Issue D7, 10155 (1990)
- [8] M. M Sanz, CM. Domingo, ; T. de los Arcos, ; T, Isabel; VJ Herrero, . VJ *Time-resolved FTIR absorption and emission spectroscopy of plasmas produced in low-frequency-modulated N_2O hollow cathode discharges*; Proc. SPIE Vol. 4063, p. 172-176, 13th Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Leonid N. Sinitsa (2000)
- [9] JM. Langridge, SM. Ball, AJ. L. Shillings, and RL. Jones, *A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection*, Rev. of Sci. Instrum **79**, 123110 (2008)