

SOBRE EL USO DEL SISTEMA $KCl:Eu^{+2}$ PARA ESTUDIAR EL CONTENIDO DE OZONO ATMOSFERICO.

Jorge O. Tocho

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
C.C. 67, 1500 La Plata y Centro de Investigaciones Ópticas,
CIOp (CONICET-CICPBA), C.C. 124, 1500 La Plata.*

Las zonas de absorción del sistema luminiscente $KCl:Eu^{+2}$ se ajustan muy bien para detectar variaciones en la transmisión de la radiación solar provocadas por el cambio en el contenido de ozono atmosférico. Se describe un dispositivo pequeño y liviano basado en este proceso adecuado para realizar perfilajes desde globos zonda.

I. INTRODUCCION

La posible disminución del contenido de ozono estratosférico es un fenómeno conocido por la gran mayoría de la población ya que los medios de comunicación lo han relacionado con la exposición a una radiación peligrosa: la radiación ultravioleta. Se acepta que una dosis desmedida de esta radiación puede producir problemas serios en los ojos, envejecimiento y hasta cáncer de piel.

Sin embargo, cuestiones fundamentales como dosis máximas de exposición, intensidades absorbidas o dependencias con la longitud de onda, no están resueltas de manera firme. Esta falta de información puede estar relacionada con la ausencia de instrumentación simple para medir con facilidad la radiación solar ultravioleta al nivel del suelo.

Por otro lado, el incremento en el contenido de ozono en la biosfera, producido por reacciones fotoquímicas con diferentes contaminantes, ha sido demostrado recientemente. Este hecho ha recibido mucha menos atención ya que ha sido relacionado únicamente con el pequeño efecto "invernadero" que podría producir. Sin embargo, la poderosa acción oxidante del ozono parece ser la responsable de pérdidas cuantiosas en cultivos, de la muerte de árboles en las ciudades y aún de serios problemas en la salud humana. Más aún, la disminución desmedida en la irradiación UV absorbida por los seres humanos en ciudades de alta contaminación podría ser peligrosa para su salud al disminuir, por ejemplo, la capacidad de sintetizar algunas vitaminas.

Este trabajo describe un nuevo método propuesto para la medición de ozono atmosférico, a través del estudio de la radiación ultravioleta. Emplea un detector totalmente de estado sólido basado en las propiedades luminiscentes de los cristales de haluros alcalinos dopados con europio.

II. PROPIEDADES LUMINISCENTES DEL Eu^{+2} .

En la Fig. 1 pueden verse los espectros de absorción y de emisión del sistema $KCl:Eu$ donde la impureza ha sido introducida durante el crecimiento del monocristal con una concentración que puede variar en la región del 1%.

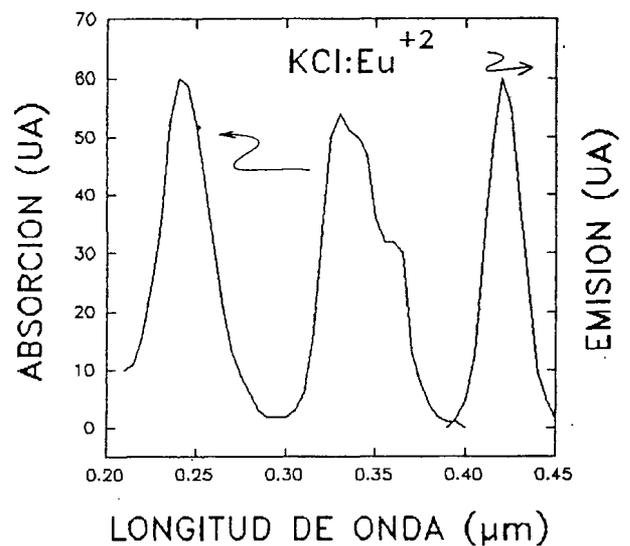


Fig. 1: Espectros de absorción y emisión del sistema $KCl:Eu^{+2}$. Un cristal de 1 mm de espesor con una concentración del 1% de Eu tiene una densidad óptica máxima de 3, de manera que absorbe prácticamente todo el UV que incide sobre él.

Dos bandas de absorción son claramente visibles, una de alta energía, en la región UV-C y otra de menor energía en la zona UV-A. Los cristales presentan fuerte luminiscencia en la zona azul del espectro (aproximadamente en 420 nm). Esta emisión puede ser fotoestimulada, o termoestimulada. Solo radiación absorbida en la banda de alta energía del Eu^{+2} activa y la termo-luminiscencia

(TL). Una descripción más detallada del comportamiento de este sistema luminescente será publicado próximamente¹.

La disminución marcada en la cantidad de radiación ultravioleta que llega a la superficie de la Tierra es debida a la elevada sección transversal de absorción que tiene el ozono en esa región. La Fig. 2 muestra este espectro junto a la emisión de las lámparas actínicas utilizadas en tratamientos de psoriasis (ver la sección Conclusiones).

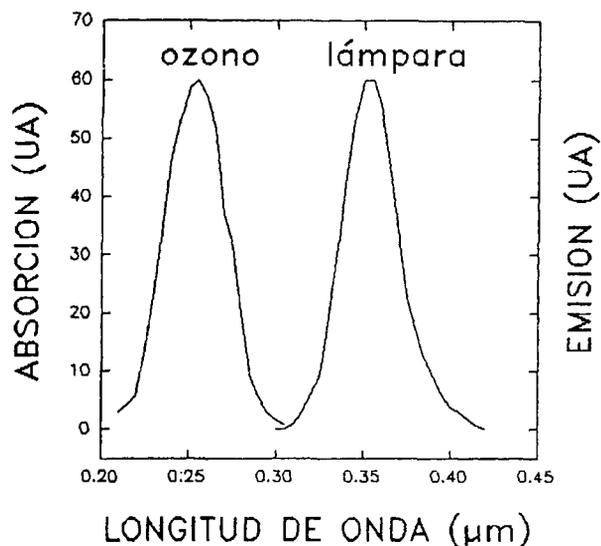


Fig. 2: Espectros de absorción del ozono y de emisión de las lámparas UV utilizadas en tratamientos de Psoriasis que muestran las coincidencias con las zonas activas de los cristales utilizados en este trabajo.

Dada la coincidencia entre la zona espectral activa del éu y la que corresponde a la absorción del ozono es que se ha desarrollado previamente un método para su determinación². El método exige exponer los cristales a la radiación solar y medir posteriormente la intensidad de la TL. Su magnitud es inversamente proporcional a la cantidad de ozono total en la atmósfera del lugar. Si bien es un método extremadamente sensible por la región espectral en que funciona, exige una manipulación de los cristales y un equipamiento relativamente complejo.

III. FUNDAMENTO DEL METODO PROPUESTO.

Este trabajo propone un dispositivo que permite detectar en tiempo real el contenido de ozono midiendo la luminiscencia de cristales de haluros alcalinos dopados con europio cuando éstos son fotoestimulados por la radiación solar.

La distribución espectral de la radiación solar se puede ver en la Fig. 3., tanto fuera de la atmósfera como en la superficie terrestre luego de ser filtrada por diversas causas. A modo de ejemplo se ha representado el efecto de filtro que ejercen el scattering molecular o Rayleigh y el ozono en la distribución espectral.

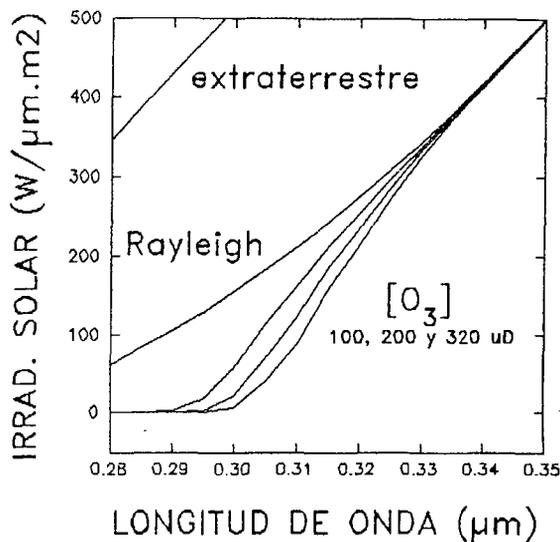


Fig.3: Variación de la irradiancia solar en la superficie terrestre en función de la cantidad de ozono. Se ha indicado el espectro fuera de la atmósfera y el efecto del scattering molecular.

Es claro que en la zona de absorción del Eu^{+2} la causa principal de esta redistribución espectral de la radiación es la presencia del ozono. Otros agentes, partículas en suspensión por ejemplo, disminuyen mucho más uniformemente la radiación. Por lo tanto, la intensidad que es absorbida por el cristal y por ende la que es emitida como luminiscencia, puede correlacionarse con la cantidad de ozono presente en la vertical del detector.

La intensidad luminescente puede calcularse como una función del contenido de ozono total (3). Usualmente esta magnitud se expresa en unidades Dobson (uD) y se indica por $[\text{O}_3]$. Una unidad Dobson es 100 veces la altura en cm de una columna de 1cm^2 de base que a presión y temperatura normales contiene todo el ozono de la zona en cuestión. En estas condiciones la corriente generada por un fotodiodo que detecte la luminiscencia, resulta proporcional a:

$$\int I_0(\lambda) \exp\{-10^{-3} [\text{O}_3] \sigma^{03} - 0.00873(\lambda)^{-4}\} \sigma^{\text{Eu}}(\lambda) d\lambda$$

donde $I_o(\lambda)$ es la distribución espectral de la radiación solar fuera de la atmósfera, que llega al cristal reformada por la absorción del ozono (σ^{O_3}) y el scattering Rayleigh proporcional a λ^{-4} . Una parte, proporcional a la absorción σ^{Eu} del cristal, es captada en el intervalo $d\lambda$. La integral extendida sobre todas las longitudes de onda en las que hay radiación absorbida mide la luminiscencia; el rendimiento cuántico de fluorescencia de estos cristales es muy alto, cercano a 1.

La Fig. 4 permite visualizar la variación de la señal del dispositivo en términos del contenido de ozono. Se ha indicado el valor esperado alrededor del índice normal para la latitud de la Pcia. de Buenos Aires en el verano (320 uD). Puede detectarse la linealidad de la emisión en la región de interés. La reducida sensibilidad se debe a la fuerte absorción del Eu en su banda de baja energía, donde la radiación solar es intensa y escaso el efecto fil-trante del ozono. La exploración de otras matrices cristalinas que disminuyan este efecto es necesaria.

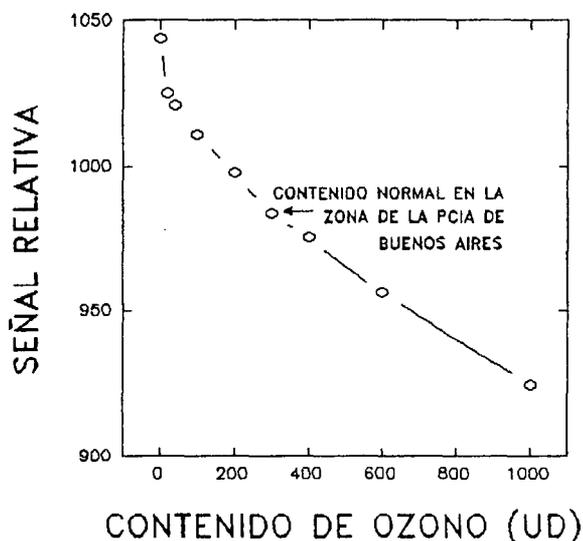


Fig.4.- Respuesta del dispositivo en términos del contenido de ozono en unidades Dobson (uD).

La zona espectral de emisión luminiscente (ver Fig. 1) simplifica la detección ya que un simple fotodiodo como el BPW 34, versión con encapsulado transparente del popular BP utilizado en controles remotos del TV, tiene suficiente sensibilidad en esta región.

Un dispositivo prototipo fue construido con un cristal de $KCl:Eu$ de $4 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ fijado por debajo de una lámina de cuarzo. Un conjunto de 8 fibras ópticas de plástico de 0,5 mm de diámetro pe-

gadas a los cantos del cristal guiaban la luminiscencia hasta el fotodiodo. Todo el conjunto fue protegido de la humedad con caucho de siliconas, dado el carácter higroscópico de los cristales de haluros alcalinos. La corriente generada por el dispositivo es del orden de $10 \mu A$ lo que permite un procesamiento simple. El análisis de los resultados de este detector continúa activamente.

IV. CONCLUSIONES

Un detector de este tipo es apto para realizar un perfil en altura del contenido de ozono atmosférico, a partir de la señales desde un globo zonda. Dado lo complejo del movimiento de estos globos que producirían variaciones inevitables en la dosis de iluminación, se ha diseñado un detector con dos sensores: uno que genera una señal proporcional a la luminiscencia y otro que sirve de referencia midiendo la radiación en una ventana infrarroja. El cociente de estas dos señales resulta entonces fácilmente asimilable a la cantidad de ozono total por encima del globo. Este dispositivo será probado próximamente en colaboración con el grupo de investigación de Telemetría y Globos Zonda de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Como resultado secundario estos dispositivos podrán ser utilizados para fijar dosis de exposición en tratamientos de psoriasis. Las lámparas utilizadas en estos procesos (ver Fig. 2) sufren variaciones importantes de sus rendimientos lumínicos que hacen necesaria su calibración periódica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CONICET a través del PID "Espectroscopía Láser" y por el Ministerio de Educación y Ciencia de España a través del Proyecto Conjunto " Nuevos Materiales Optoelectrónicos".

REFERENCIAS

1. D.C. Schinca y Jorge O. Tocho. Anales de la Asociación Física Argentina, enviado para su publicación.
2. I. Aguirre de Carcer, G. Lifante, F. Cussó, F. Jaque and T. Calderón. Appl. Phys. Lett. 58, 1825, (1991).
3. *An Introduction to Solar Radiation*, Muhammad Iqbal, Academic Press, Ontario, (1983).