

Статистическое моделирование трансспектральных процессов: реабсорбция ЛИФ

Г.М. Креков, М.М. Крекова, А.А. Лисенко, Г.Г. Матвиенко*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 1.09.2008 г.

Продолжается тематическая серия работ авторов по проблеме: статистическое моделирование трансспектральных процессов. На данном этапе предложена система взаимосвязанных уравнений переноса радиации, дающих формальное основание для численного анализа более широкого круга спектроскопических эффектов, сопровождающих распространение лазерного излучения в окружающей среде. Речь идет о явлении реабсорбции лазерно-индуцируемой флуоресценции, неизбежно возникающей в плотных дисперсных средах, содержащих два и более флуорофоров. Практическое приложение связано с актуальной задачей лидарного мониторинга состояния растительного покрова, в первую очередь концентрации хлорофилла, регулирующего жизнедеятельность растений. Развита новая концепция оптической модели растительного покрова, трактующая лист не как отдельный рассеивающий элемент, а как локальный объем мультифазной среды со сложной полидисперсной структурой. Выполнена определенная модификация алгоритмов метода Монте-Карло, позволившая имитировать процессы флуоресценции и реабсорбции. Проведены тестовые расчеты, показавшие адекватность предложенного подхода.

Ключевые слова: хлорофилл, уравнение переноса, метод Монте-Карло, лидар, лазерно-индуцируемая флуоресценция.

Введение

Современные тенденции развития техники лазерного зондирования атмосферы, океана и подстилающей поверхности связаны с использованием информационных качеств трансспектральных процессов линейного и нелинейного характера, сопровождающих распространение импульсов оптического излучения [1–4]. Среди линейных процессов, которыми мы пока ограничиваем наше рассмотрение, наиболее значимы явления спонтанного комбинационного (рамановского) рассеяния и лазерно-индуцируемой флуоресценции.

Актуальность проблемы обусловлена тем, что лазерно-индуцируемая флуоресценция (ЛИФ) как оптическое явление дает основу для создания высокочувствительных средств обнаружения и контроля широкого класса молекулярных соединений, в том числе опасных для окружающей среды. Однако адекватная количественная интерпретация спектров ЛИФ хлорофилла *a*, как и других возможных пигментов, зависит от корректного учета ряда искажающих факторов. В первую очередь это помехи атмосферного канала. Они достаточно детально рассматриваются в литературе [4, 5], в том числе и в наших работах [6, 7]. Не менее существенны оптические искажения спектра сигнала на уровне первичного объекта, т.е. листа.

Спектр флуоресценции листового покрова характеризуется, как известно [8, 9, 23], двумя характерными полосами эмиссии, первый из которых $I_R(\lambda)$ (λ – длина волны) расположен в красной части видимого спектра с центром в районе $\lambda = 670–690$ нм, другой – в ближней инфракрасной области $I_{IR}(\lambda)$ в районе $\lambda = 730–740$ нм. Отношение интенсивностей ЛИФ (I_R/I_{IR}) широко используется как показатель, характеризующий содержание хлорофилла в листе и его корреляционные связи с окружающей средой (температура, сезон, техногенный стресс и др.) [9, 10]. Однако помимо указанных внешних факторов величина (I_R/I_{IR}) в каждом конкретном случае будет зависеть от внутренних фотохимических процессов в объеме листа. Среди этих процессов наиболее существенную роль играют процессы реабсорбции [11] и межмолекулярной передачи энергии [10, 12, 14].

Явление реабсорбции, на которой мы акцентируем внимание в данной статье, следует из того физически обусловленного обстоятельства, что флуоресцентная эмиссия, генерируемая на молекулах хлорофилла *b* в хлоропласте, имеет шанс при выходе из объема листа испытать вторичное поглощение и реэмиссию на других видах молекулы хлорофилла, например *a* и *c*. Поскольку перекрытие спектров эмиссии хлорофилла *b* и спектра поглощения хлорофилла *a*, в частности, выше в красной области спектра, величина I_R , регистрируемая за пределами листа *in vivo*, неконтролируемым образом уменьшится. Это неизбежно приведет к неправильным выводам о вариации содержания

* Георгий Михайлович Креков (gm@iao.ru); Маргарита Матвеевна Крекова; Андрей Александрович Лисенко; Геннадий Григорьевич Матвиенко.

хлорофилла. В этой связи далее в рамках строгой теории переноса радиации рассматривается задача оценки масштабов трансформации сигнала ЛИФ в реальной схеме лазерного зондирования растительного покрова за счет искажающего влияния процессов реабсорбции в объеме отдельного листа. Принципиальное отличие нашего подхода от известных работ Князихина и Маршака (см. [25], там же обзор предыдущих работ) состоит в том, что отдельный лист в пределах растительного покрова трактуется не как дискретный рассеивающий элемент с известными обобщенными функциями рассеяния и пропускания, а как локальный объем с собственной полидисперсной структурой. Это требует определенной модификации математической модели переноса излучения.

1. Оптическая модель среды

Предполагается, что монохроматическое излучение флуоресцентного лида на длине волны возбуждения λ падает на плоский слой растительного покрова, удаленного на расстояние H_0 . Оптико-геометрические параметры лида (угол расхождения лазерного пучка ϕ_s , угол поля зрения приемного телескопа ϕ_d , диаметр телескопа S и др.) соответствуют реальному прототипу [13, 15]. Реальная атмосфера, включающая в себя локальные растительные элементы, представляет собой мультифазную дисперсную среду, которую можно характеризовать некоторым эффективным коэффициентом ослабления $\beta_{ext}(\lambda)$. Значения $\beta_{ext}(\lambda)$ оценивались из сопутствующих измерений сигналов упругого обратного рассеяния. Для участка лиственного леса (береза) они оказались в пределах $\beta_{ext}(\lambda) = 0,15 - 0,25 \text{ м}^{-1}$ на длине волны второй гармоники Nd:YAG-лазера $\lambda = 532 \text{ нм}$ [13, 16]. Эти величины приняты в качестве параметров в настоящем модельном эксперименте.

Физически эффективный коэффициент ослабления объединяет показатели ослабления окружающей атмосферы (дымка, туман) $\beta_a(\lambda)$, ослабление в объеме каждого растительного элемента $\beta_e(\lambda)$, эффекты взаимного затенения листьев, ветвей и стволов деревьев $\beta_s(\lambda)$. Влиянием ветвей и ство-

лов мы пренебрегаем, опираясь на условия проведенных натуральных экспериментов [13, 15], т.е. оптическая модель среды регламентируется как плоскопараллельный объем атмосферного аэрозоля, хаотически заполненный только листьями как элементарными оптическими объектами. Изучение листа как активного оптического объекта является самостоятельной проблемой, имеющей сложившуюся предысторию (см., например, [17]). В данном случае мы привлекаем в качестве модельных параметров оценки спектральных коэффициентов рассеяния $\beta_{st}(\lambda)$ и поглощения $\beta_{el}(\lambda)$, $[\beta_{st}(\lambda) + \beta_{el}(\lambda) = \beta_l(\lambda)]$ (β_l – коэффициент экстинкции листа), паренхимы двудольного листа, полученные в нашей предыдущей работе [18]. Не останавливаясь на деталях обоснования, которые подробно изложены в [18], отметим только, что выбор двудольной модели листа не слишком нарушает общность результатов, поскольку подобная модель наиболее характерна как для древесной, так и травяной растительности [17, 19].

Лист, в свою очередь, аппроксимируется как плоскопараллельная пластинка, геометрическая толщина которой Δh также является параметром задачи. Двудольные листья содержат, как правило [19], только два вида молекул хлорофилла – Chl_a и Chl_b . Относительные вклады фотосистемы I (PSI) и фотосистемы II (PSII) в спектральную интенсивность флуоресценции $I_L(\lambda)$ соответственно Chl_b и Chl_a в чистом виде, т.е. без учета влияния реабсорбции и других факторов, трудно поддаются экспериментальной оценке [20]. Так, в работе [21] предложена следующая эмпирическая зависимость:

$$I_L(\lambda) = k_1 \text{PSI}(\lambda) + k_2 \text{PSII}(\lambda), \quad (1)$$

где $k_1 = 1$, а $k_2 = 5,85$. В то же время, по данным [20, 22], отношение $w_b = \text{PSI}/\text{PSII}$ может изменяться в пределах $w_b = 0,5 - 0,7$. Поскольку эта характеристика оказывает определяющее влияние на процессы реабсорбции, целесообразно включить ее в круг параметров.

На рис. 1 по данным фотохимической базы данных [23] приведены в относительном масштабе спектры поглощения и спектры ЛИФ Chl_a (рис. 1, а) и Chl_b (рис. 1, б).

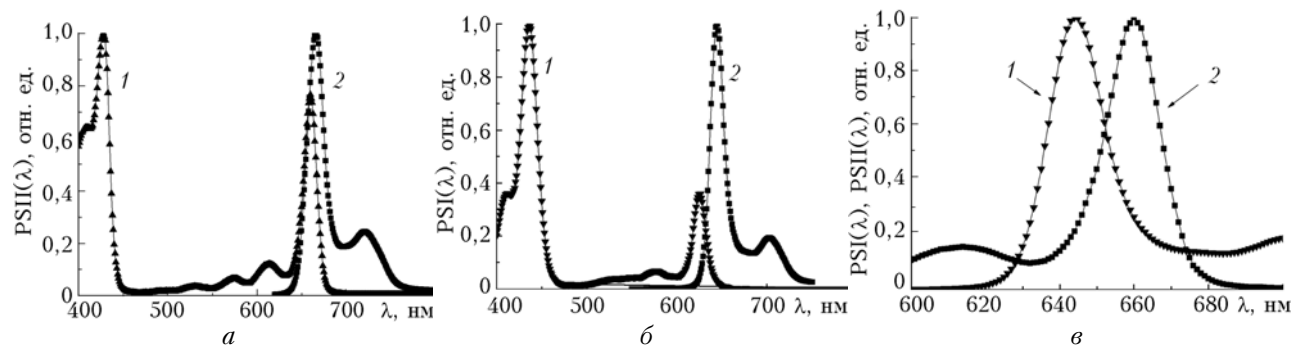


Рис. 1. Спектр поглощения (кривая 1) и эмиссии флуоресценции PSII(λ) (2) (Chl_a) – а; спектр поглощения (кривая 1) и эмиссии флуоресценции PSI(λ) (2) (Chl_b) – б; нормированные спектры эмиссии флуоресценции PSI(λ) (Chl_b) (кривая 1) и поглощения PSII(λ) (Chl_b) (2) – в

На рис. 1, *в* показана область перекрытия спектра эмиссии Chl_b с полосой поглощения Chl_a , используемая в алгоритме статистического моделирования. Оптические характеристики аэрозольной атмосферы подробно изложены в литературе, например [24].

2. Математическая модель переноса излучения

Процесс распространения лидарного сигнала на длине волны возбуждения ЛИФ будем описывать, следуя [6], нестационарным уравнением переноса (УП) в 3D-пространстве $\mathbf{r}(x, y, z)$:

$$\left(\frac{n}{v}\right) \frac{\partial I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda)}{\partial t} + \Omega \nabla I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) = -\beta_{ext}(\mathbf{r}, \lambda) I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_{\Sigma}(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda) I(\mathbf{r}, \Omega', t, \lambda) d\Omega' + \Phi_0(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda), \quad (2)$$

где $I(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda)$ – интенсивность излучения на длине волны λ , в точке \mathbf{r} в направлении $\Omega(a, b, c)$; $G_{\Sigma}(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda)$ – объемный коэффициент направленного упругого светорассеяния мультифазной среды; $\beta_{ext}(\lambda)$ – эффективный коэффициент ослабления среды на длине волны λ , т.е.

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_l(\lambda) + \beta_s,$$

$\beta_a(\lambda) = \alpha_A(\lambda) + \beta_{as}(\lambda)$; $\alpha_A(\lambda)$, $\beta_{as}(\lambda)$ – соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния аэрозольной атмосферы;

$$\beta_l(\lambda) = \alpha_T(\lambda) + \alpha_F(\lambda) + \beta_{sl}(\lambda);$$

α_T – коэффициент поглощения материала листа за счет тепловой диссипации; $\alpha_F(\lambda)$ – поглощение флуорофорами; $\beta_{sl}(\lambda)$ – коэффициент упругого рассеяния; n – средний коэффициент преломления материала листа; v – скорость света в воздухе;

$$G_{\Sigma}(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda) = \sum_i K_i G_i(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda). \quad (3)$$

Здесь $G_i(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda)$ – коэффициент направленного упругого светорассеяния i -й фазовой составляющей среды; K_i – весовые коэффициенты (подробнее см. в [18]).

Коэффициент ослабления β_s , связанный с геометрическим перекрытием светового пучка листьями, по определению не зависит от длины волны падающего излучения и определяется, согласно [25], только поверхностной плотностью листьев u_l ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и функцией распределения листовых нормалей Ω_l :

$$\beta_s = \frac{u_l}{2\pi} \int_0^{2\pi} g_l(r, \Omega_l) |\Omega' \cdot \Omega_l| d\Omega_l. \quad (4)$$

Внешний источник $\Phi_0(\mathbf{r}, t)$ возбуждает флуорофоры с коэффициентом поглощения $\alpha_F(\lambda)$ на

длине волны излучения лазера λ . Спектральная интенсивность I_F последующей эмиссии ЛИФ на длине волны $\lambda' \in \Lambda_F$ (Λ_F – область спектра эмиссии) будет удовлетворять нестационарному УП:

$$\left(\frac{n}{v}\right) \frac{\partial I_F(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda')}{\partial t} + \Omega \nabla I_F(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda') = -\beta_{ext}(\mathbf{r}, \lambda') I_F(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda') + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_{\Sigma}(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda') I_F(\mathbf{r}, \Omega', t, \lambda') d\Omega' + \Phi_{L_0}(r, \tau_F, \lambda, \lambda'), \quad (5)$$

где

$$\Phi_{L_0}(r, \tau_F, \lambda, \lambda') = \frac{1}{4\pi} \phi(\lambda') \alpha_F(\lambda) q(\tau_F) \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \Omega', t, \lambda) d\Omega'$$

– функция распределенных по объему среды внутренних источников ЛИФ. Очевидно [10, 26], она будет зависеть от интенсивности возбуждающего излучения, квантовой эффективности (квантового выхода) флуоресценции $\phi(\lambda')$ и функции затухания

$$q(\tau_F) = \frac{1}{\bar{\tau}_F} \exp\left(-\frac{\tau_F}{\bar{\tau}_F}\right), \quad (6)$$

где τ_F – время затухания флуоресценции; $\bar{\tau}_F$ – среднее время затухания. Если спектр эмиссии ЛИФ флуорофора I попадает в полосу поглощения флуорофора II, то квант света с длиной волны λ' вторично поглощается и с определенной вероятностью может переизлучиться в спектре эмиссии флуорофора II. Имеет место так называемый процесс реабсорбции. Спектральная интенсивность I_R флуоресцентного излучения, возникшего в результате реабсорбции, будет удовлетворять нестационарному УП вида

$$\left(\frac{n}{v}\right) \frac{\partial I_R(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda'')}{\partial t} + \Omega \nabla I_R(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda'') = -\beta_{ext}(\mathbf{r}, \lambda'') I_R(\mathbf{r}, \Omega, t, \lambda'') + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_{\Sigma}(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda'') I_R(\mathbf{r}, \Omega', \Omega, \lambda'') d\Omega' + \frac{1}{4\pi} \phi(\lambda'') \alpha_F(\lambda'') q(\tau_R) \int_{4\pi} I_L(\mathbf{r}, \Omega', \tau_F) d\Omega'; \quad (7)$$

где $\lambda'' \in \Lambda_R$. Функция затухания вторичной эмиссии после реабсорбции имеет несколько другой вид:

$$q(\tau_R) = \exp\left[-\xi \left(\frac{\tau_R}{\bar{\tau}_R}\right)^2\right]. \quad (8)$$

Смысл τ_R и $\bar{\tau}_R$ такой же, как в (6). Отметим, что среднее время затухания ЛИФ для PSI и PSII существенно различное [20], в первом случае $\bar{\tau}_F = 0,1$ нс, во втором – 0,5 нс.

3. Решение системы уравнений переноса методом Монте-Карло

Система нестационарных УП (2), (5), (7) записана в скалярном приближении, т.е. без учета поляризационных эффектов. Тем не менее его строгое аналитическое решение для случая освещения мультифазной среды коллимированным источником не представляется возможным. Среди численных методов наиболее рациональным является метод Монте-Карло [27, 28]. Нет необходимости останавливаться на общепринятых элементах статистического моделирования, они подробно изложены в литературе, например [27, 29]. Отметим только некоторые качественные особенности алгоритма моделирования эффектов реабсорбции по сравнению с ранее используемой схемой [6, 7].

Первая фаза статистического моделирования состоит в реализации марковской цепи случайных событий, регулируемых ядром, в обобщенной интегральной форме (2). В каждом последовательном акте случайного взаимодействия фотона с дискретным центром среды (молекула, частица) его энергия может рассеяться или поглотиться. При этом в случае попадания фотона в объем листа возможна следующая вероятностная цепочка:

а) вероятность того, что фотон испытает акт рассеяния:

$$P_s(\lambda) = \beta_{SI}(\mathbf{r}, \lambda) / \beta_I(\mathbf{r}, \lambda); \quad (9)$$

б) вероятность того, что фотон поглотится:

$$P_c(\lambda) = [\alpha_T(\mathbf{r}, \lambda) + \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda)] / \beta_I(\mathbf{r}, \lambda); \quad (10)$$

в) вероятность того, что фотон поглотится флуорофором:

$$P_{cf}(\lambda) = \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda) / \beta_I(\mathbf{r}, \lambda); \quad (11)$$

г) вероятность того, что фотон поглотится Chl_b :

$$P_b = w_b = \text{PSI} / \text{PSII}; \quad (12)$$

д) вероятность того, что фотон, поглощенный Chl_b , переизлучится:

$$P_f = \phi(\lambda, \lambda') \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda) / \beta_I(\mathbf{r}, \lambda); \quad (13)$$

е) вероятность того, что $\lambda' \leq \lambda_R$, где λ_R — красная граница полосы поглощения Chl_a (см. рис. 1, в);

ж) вероятность того, что фотон, поглощенный Chl_a , переизлучится:

$$P_r = \phi(\lambda', \lambda'') \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda) / \beta_I(\mathbf{r}, \lambda). \quad (14)$$

Отметим, что на этом этапе мы оставляем пока в стороне дальнейшие процессы переноса энергии для донорно-акцепторных пар флуорофоров, возможные в многокомпонентной среде. Далее, как только реализуется событие «г», процесс блуждания с упругим рассеянием останавливается.

Таким образом, первичный фотон с длиной волны λ , формально управляемый УП (2), имеет шанс поглотиться флуорофором в соответствии с (12). Через некоторый отрезок времени τ_F с известной вероятностью может излучиться вторичный фотон, как правило, с меньшей энергией на длине волны $\lambda' > \lambda$. Его последующая история будет управляться уравнением (5). Новая длина волны λ' выбирается на основании заданной для конкретной формы флуорофора функции перераспределения по длинам волн $Y(\nu, \nu')$. В данном случае (см. рис. 1, а, б) она, очевидно, должна удовлетворять соотношениям:

$$Y(\lambda, \lambda') = \frac{\text{PSI}(\lambda')}{\int_{\Lambda_{\text{PSI}}} \text{PSI}(\lambda') d\lambda'}$$

или

$$Y(\lambda, \lambda') = \frac{\text{PSII}(\lambda')}{\int_{\Lambda_{\text{PSII}}} \text{PSII}(\lambda') d\lambda'}, \quad (15)$$

где Λ_{PSI} , Λ_{PSII} — соответственно спектральные области эмиссии фотосистем I и II.

Очевидно, функция перераспределения $Y(\lambda, \lambda')$ будет удовлетворять условию нормировки

$$\int_0^{\infty} Y(\lambda, \lambda') d\lambda' = 1.$$

Если длина волны флуоресцентной эмиссии λ' флуорофора I оказывается в полосе поглощения флуорофора II, происходит процесс реабсорбции, т.е. фотон вторично поглощается и с определенной вероятностью (14) может переизлучиться на длине волны $\lambda'' \geq \lambda'$, $\lambda'' \in \Lambda_R$. Дальнейший процесс случайного блуждания фотона с длиной волны λ'' будет подчиняться УП (7). Функция перераспределения $Y(\lambda', \lambda'')$ формально будет иметь тот же вид, что и (15).

Как видно из рис. 1, а, б, спектр спонтанной ЛИФ может иметь достаточно сложную конфигурацию, особенно в случае многокомпонентной среды. Для моделирования подобных сложных функций наиболее эффективен табличный метод обратных функций, предложенный нами в работе [30].

Один из весовых методов, так называемое «аналитическое осреднение» [27, 29], используется для реализации дискретной вероятностной цепочки (9)–(14), т.е. полагается, что в процессе случайной миграции фотон на основной волне возбуждения λ всегда рассеивается на частице или молекуле, а его статистический вес $\omega_n(\lambda)$ в n -м столкновении редуцируется вероятностью выживания кванта $\omega(\lambda)$, т.е.

$$\omega_n(\lambda) = \omega_{n-1}(\lambda) w(\mathbf{r}, \lambda), \quad \omega_0 = 1.$$

Часть веса $[1 - w(\lambda)] \omega_{n-1}(\lambda)$ остается в среде как поглощенная.

Поглощенный молекулой фотон, следуя (13), имеет определенную вероятность переизлучиться на выбранной в рамках $Y(\lambda, \lambda')$ длине волны флуоресценции λ' . Эта вероятность определена величиной

квантового выхода $\phi(\lambda, \lambda')$. Соответственно вес фотона флуоресцентного излучения

$$\omega_n(\lambda') = \omega_{n-1}(\lambda)[1 - w(\lambda)]\phi(\lambda, \lambda').$$

Не располагая данными о спектральной зависимости $\phi(\lambda, \lambda')$ для выбранных в оценочных расчетах флуорофоров, но зная [31], что эта зависимость несущественна, мы далее полагаем:

$$\phi(\lambda, \lambda') = \phi = \text{const} \approx 0,01 \div 0,05.$$

Угловое рассеяние флуоресцентного фотона, вообще говоря, анизотропно, особенно когда молекулы флуорофора вложены в материал аэрозольных частиц [32]. Однако поскольку эта анизотропия слабо проявляется в приближении скалярного уравнения переноса, мы на первом этапе расчетов также ею пренебрегаем. Последнее допущение, вполне очевидное, состоит в том, что вторичная флуоресценция на длинах волн λ' и λ'' не имеет места. Дальнейшая случайная миграция фотона состоит только из упругих столкновений. Траектория обрывается при выходе фотона за пределы среды. Спонтанная ЛИФ обладает согласно (6), (8) конечным временем затухания. В схеме статистического моделирования это приводит к дополнительному набегу фотона l_n в каждом акте столкновения, сопровождающегося флуоресценцией. Влияние этого эффекта будет проанализировано в следующей статье, хотя предварительные оценки показывают, что на атмосферных трассах большой протяженности это влияние минимально.

4. Результаты модельных оценок

Ниже приводятся некоторые результаты расчетов, иллюстрирующие работоспособность предложенных алгоритмов статистического моделирования. Как отмечалось выше, граничные условия численного эксперимента отражали конструктивную схему реального флуоресцентного лидара, функционирующего в Институте оптики атмосферы СО РАН. Приемопередающая система лидара близка к моностатической; длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 532$ нм; расстояние до однородного участка растительности по горизонтальной трассе $H_0 = 60$ м; другие, менее существенные в численном эксперименте характеристики лидара указаны в [13, 15].

Важным физиологическим параметром, определяющим эффективность проявления реабсорбции в объеме листа, является соотношение относительного содержания хлорофилла a и b , т.е. относительная активность PSI и PSII (12). В рамках статистического моделирования это отношение w_b определяет вероятность реабсорбции. Кривые спектральной интенсивности ЛИФ в зависимости от величины вероятности w_b приведены на рис. 2.

Расчеты выполнены при постоянном значении суммарной концентрации Chl_a и Chl_b , при этом визуально очевидно, что величина характеристического отношения I_R/I_{IR} заметно изменяется, что качественно совпадает с выводами авторов [20, 21].

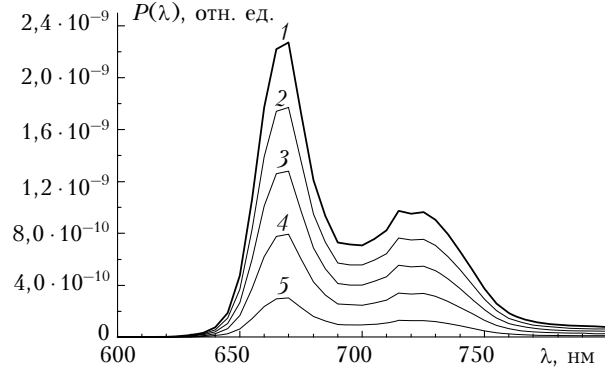


Рис. 2. Спектральная зависимость сигнала флуоресценции от величины вероятности реабсорбции w_b . Толщина листа $\Delta h = 0,25$ мм. Кривые 1–5 соответствуют $w_b = 0, 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$. Угол приема $\varphi_d = 1$ мрад

Часто возникает вопрос, зачем использовать громоздкий математический аппарат теории переноса для оценки радиационных характеристик мелко-масштабных фитоэлементов, каковым является, например, древесный лист. Несложный анализ показывает, однако, что средняя оптическая толщина отдельного листа в видимом и ближнем ИК-диапазонах волн сопоставима с оптической толщиной отдельного кучевого облака малых размеров. И, очевидно, вклад многократного рассеяния (интегральный член УП) в объеме листа на характеристики оптического сигнала локации нельзя недооценивать. Оптическая толщина листа

$$\tau_l(\lambda) = \int_0^{\Delta h} \beta_l(\lambda, h') dh' \approx \beta_{0l}(\lambda) \Delta h,$$

где $\beta_{0l}(\lambda)$ — средний коэффициент ослабления по объему листа. На рис. 3 показана картина трансформации спектрального поведения ЛИФ с увеличением геометрической $\Delta h = 0,1–1,0$ мм и, следовательно, оптической толщины листа при постоянном значении $w_b = 0,3$.

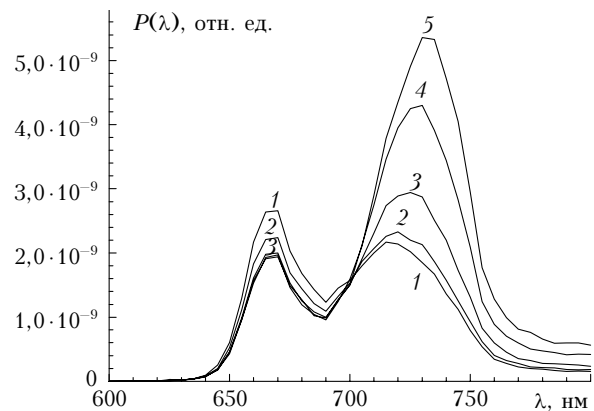


Рис. 3. Спектральная зависимость сигнала флуоресценции от толщины листа Δh . Кривые 1–5 соответствуют $\Delta h = 0,1; 0,15; 0,25; 0,5; 1$ мм. Вероятность реабсорбции $w_b = 0,3$. Угол приема $\varphi_d = 1$ мрад

Высокая оптическая плотность паренхимы листа ($\beta_{0l}(\lambda = 523 \text{ нм}) = 8750 \text{ м}^{-1}$, по данным [18]), приводит к тому, что практически весь фон многократного рассеяния остается в пределах угла поля зрения детектора даже при его малых значениях $\varphi_d = 0,001 \text{ рад}$. Наиболее существенная трансформация спектра происходит в области длин волн $\lambda \geq 710 \text{ нм}$, где заканчивается полоса поглощения хлорофилла. Полоса поглощения H_2O в районе $\lambda = 760 \text{ нм}$ в данном примере не учитывалась.

Рис. 4 иллюстрирует, насколько может отличаться спектр ЛИФ, регистрируемый на реальной атмосферной трассе, от идеального невозмущенного спектра спонтанной флуоресценции ($\text{Chl}_a + \text{Chl}_b$), снятого в лабораторных условиях (кривая 1', по данным [23]).

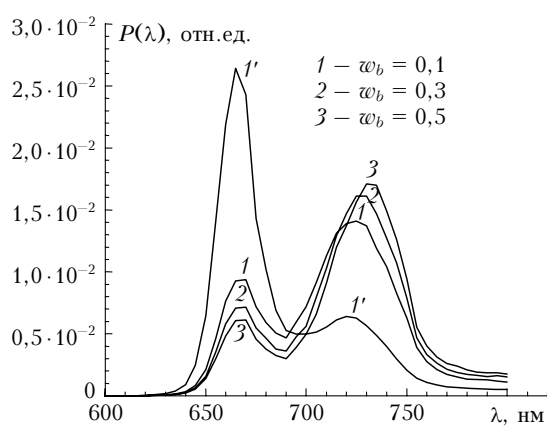


Рис. 4. Модельный профиль сигнала флуоресценции (кривая 1') и нормированный интегральный сигнал ЛИФ (1–3) в зависимости от вероятности реабсорбции $\omega_b = 0,1; 0,3; 0,5$ соответственно. Угол приема $\varphi_d = 1 \text{ мрад}$

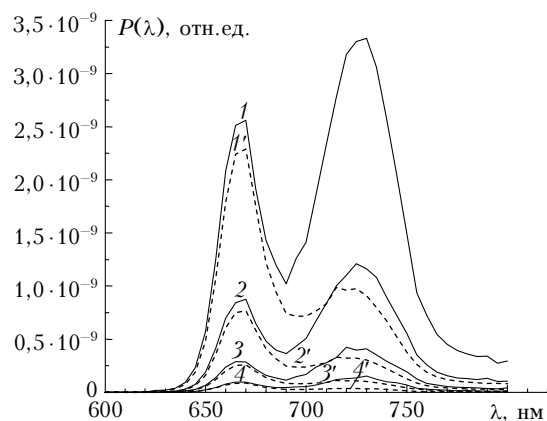


Рис. 5. Влияние фона многократного рассеяния на уровень сигнала ЛИФ, проходящего от среды с глубиной $H = 2,5; 5,0; 7,5$ и 10 м соответственно (кривые 1–4). Кривые 1'–4' — сигнал флуоресценции. Толщина листа $\Delta h = 0,25 \text{ мм}$; вероятность реабсорбции $\omega_b = 0,3$; $\varphi_d = 1 \text{ мрад}$

Совместное влияние процессов реабсорбции и многократного рассеяния приводит к существенному искажению собственных спектров флуоресценции хлорофилла a и b . Предполагая использование в дальнейших экспериментальных измерениях приемников на базе ПЗС-матрицы в сочетании

со скоростным спектрометром, мы провели оценки пространственно-разрешенного сигнала ЛИФ для той же модели мультифазной среды. На рис. 5 приведены сигналы спектральной интенсивности ЛИФ, возбуждаемой коротким δ -импульсом излучения на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$. Метод Монте-Карло позволяет выделять вклад чисто флуоресцентного сигнала, не отягощенного фоном многократного рассеяния, этот сигнал показан пунктиром.

Можно заметить, что энергетический уровень сигнала ЛИФ резко падает на дистанции нескольких метров, заметно искажается форма спектра и сохраняется значительный фон многократного рассеяния.

Заключение

Выполненные на основе строгого радиационного подхода оценки спектральной интенсивности лазерно-индуцируемой флуоресценции в схеме лидарного зондирования растительного покрова показали, что простой эмпирический подход к контролю концентрации хлорофилла, основанный на измерении отношения I_R/I_{IR} , может приводить к существенно смещенным результатам. Установлено, что причиной этого смещения могут быть процессы реабсорбции ЛИФ и многократного рассеяния, приводящие к значительной трансформации спектров флуоресценции, особенно в ближнем ИК-диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-05-64799, 06-05-96962 и 07-01-00509).

1. Поздняков Д.В., Лясковский А.В., Грассл Х., Петтерсон Л. Численное моделирование трансспектральных процессов (ТП) взаимодействия света с водной средой // Исслед. Земли из космоса. 2000. № 5. С. 3–15.
2. Sathyendranath S., Platt T. Ocean – color model incorporating transspectral processes // Appl. Opt. 1998. V. 37. P. 2216–2227.
3. Melfi S.H. Remote measurement of the atmosphere using Raman scattering // Appl. Opt. 1972. V. 11. P. 1605–1610.
4. Lidar: Range – Resolved Optical Remote Sensing of the Atmospheric / Ed. by Claus Weitkamp. Springer Science + Business Media Inc. Singapore, 2005. 451 p.
5. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
6. Креков Г.М., Крекова М.М. Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном зондировании окружающей среды. 2. Лазерно-индуцированная флуоресценция // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 2. С. 148–153.
7. Креков Г.М., Крекова М.М., Матвиенко Г.Г., Ковшов А.В., Суханов А.Я. Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном зондировании окружающей среды. 2. Лазерно-индуцированная флуоресценция; результаты модельных оценок // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 3. С. 262–277.
8. Кондратьев К.Я., Поздняков Д.В. Оптические свойства природных вод и дистанционное зондирование фитопланктона. Л.: Наука, 1988. 183 с.

9. Saito Y., Kanoh M., Hatake K., Kawahara T., Nomura A. Investigation laser-induced fluorescence of several natural leaves for application to lidar vegetation monitoring // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. P. 431–437.
10. *Chlorophyll a* Fluorescence: A Signature of Photosynthesis / G.C. Papageorgiou (ed). The Netherlands: Springer, 2004. 735 p.
11. Cordon G.B., Lagorio M.G. Re-absorption of chlorophyll fluorescence in leaves revisited. A comparison of correction models // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2006, V. 5. P. 735–740.
12. Renger T., May V., Kuhl O. Ultrafast excitation energy transfer dynamics in photosynthetic pigment-protein complexes // *Phys. Reports.* 2001. V. 343. P. 137–254.
13. Grishin A.I., Krekov G.M., Krekova M.M., Matvienko G.G., Sukhanov A.Ja., Fateeva N.L., Timofeev V.I. Study of organic aerosol of photogenic origin with fluorescent lidar // *Int. J. Remote Sens.* 2008. V. 29. N 9 (in press).
14. Harriman A. Photophysical processes in condensed phases // *Photochem.* 2001. V. 32. P. 15–46.
15. Гришин А.И., Креков Г.М., Крекова М.М., Матвиенко Г.Г., Суханов А.Я., Тимофеев В.И., Фатеева Н.Л., Лисенко А.А. Исследование органического аэрозоля растительного происхождения с помощью флуоресцентного лидара // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20. № 4. С. 328–337.
16. Krekov G.M., Krekova M.M., Matvienko G.G. Monte Carlo modeling of the light scattering by homogeneous vegetation in optical remote sensing // *Proc. XIII Int. Sympos. «Atmospheric Oceanic Optics».* Tomsk, 2006. P. 127–128.
17. Govaerts Y.M., Jacquemoud S., Verstraete M.M., Ustin S.L. Three-dimensional radiation transfer modeling in a dicotyledon leaf // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. N 33. P. 6575 – 6578.
18. Креков Г.М., Крекова М.М., Ковшов А.В., Лисенко А.А., Суханов А.Я. Расчет радиационных характеристик листа методом Монте-Карло. I. Оптическая модель двудольного листа // *Оптика атмосф. и океана.* 2009. Т. 22 (в печати).
19. Ustin S.L., Jacquemoud S., Govaerts Y.M. Simulation of photon transport in a three-dimensional leaf: implications for photosynthesis // *Plant, Cell and Environ.* 2001. V. 24. P. 1095–1103.
20. Pedrros R., Moya I., Goulas Y., Jacquemoud S. Chlorophyll fluorescence emission spectrum inside a leaf // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008. V. 7. P. 498–502.
21. Franck F., Juneau P., Popovic R. Resolution of the photosystem I and photosystem II contributions to chlorophyll fluorescence of intact leaves at room temperature // *Biochim. Biophys. Acta.* 2002. V. 1556. P. 239–246.
22. Fan D.Y., Hope A.B., Smith P.J. The stoichiometry of the two photosystems in higher plants revisited // *Biochim. Biophys. Acta.* 2007. V. 1767. P. 1064–1072.
23. <http://www.photochemcad.com>
24. Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 256 с.
25. Knyazikhin Y.V., Marshak A.L., Myneni R.B. Interaction of photons in a canopy of finite-dimension leaves // *Remote Sens. Environ.* 1992. V. 39. P. 61–74.
26. Pathakkar D.Y., Chen A.U., Pogue B.W., Patterson M.S., Sevick-Muraca E.M. Imaging of fluorescent yield and lifetime from multiple scattered light re-emitted from random media // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. P. 2260–2272.
27. *Monte Carlo Method in atmospheric Optics* / Ed. by G.I. Marchuk. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. 206 p.
28. *Computing Method in Reactor Physics* / Ed. by H. Greenspan, N.Y.; London; Paris: Gordon and Breach Sci., 1972. 372 p.
29. Креков Г.М., Орлов В.М., Белов В.В., Белов М.Л. Имитационное моделирование в задачах оптического дистанционного зондирования. Новосибирск: Наука, 1988. 164 с.
30. Креков Г.М., Шаманаева Л.Г. Статистические оценки спектральной яркости сумеречной земной атмосферы // *Атмосферная оптика.* М.: Наука, 1974. С. 180–186.
31. Лавров Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
32. Chew H., McNulty P.J., Kerker M. Model for Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in small particles // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 54–57.

G.M. Krekov, M.M. Krekova, A.A. Lisenko, G.M. Matvienko. Numerical simulation of trans-spectral processes: LIF reabsorption.

This paper continues the thematic series of authors publications, in which a statistical model of transfer of broadband radiation of laser-induced fluorescence (LIF) has been developed. Recently, the LIF phenomenon has determined the physical basis for the development of new methods of lidar sensing of vegetation and specific forms of organic aerosol, containing active fluorophores. Spectra of chlorophyll (Chl) fluorescence emission $I_F(\lambda)$ are an important source of information about the structural and functional properties of the photosynthetic apparatus. However, the shape of intrinsic fluorophore emission is in most cases deeply different from the due to the optical distortion effects on the sample level (e.g. fluorescence reabsorption, secondary fluorescence, inner filter, surface and subsurface reflections). Particularly, the fluorescence reabsorption, caused by the overlap between absorption and fluorescence emission spectra, generally distorts the shape of $I_F(\lambda)$. This effect was modeled by Monte Carlo methods for homogeneous and heterogeneous plant tissue and results were compared with experimental data. Some results of numerical simulations give the foundation for creation of new methodology of the fluorescent bioaerosol distant detection in lower troposphere.