

Гипотеза о пространственном согласовании оптических неоднородностей воды и ее подтверждение в экспериментах по измерению рассеяния света

Е. Б. Шибанов⁺¹⁾, Ж. Ф. Бертон*, М. Е. Ли⁺, Дж. Зиборди*

⁺ *Marine Hydrophysical Institute, NAS Ukraine, 99011 Sevastopol, Ukraine*

* *Global Environment Monitoring Unit, Institute for Environment and Sustainability
TP 272 – Joint Research Centre of the European Commission 21020 Ispra (Va), Italy*

Поступила в редакцию 4 июня 2010 г.

После переработки 7 октября 2010 г.

Для объяснения особенностей рассеяния и распространения света в жидкой воде предложена гипотеза о пространственном согласовании оптических неоднородностей воды, имеющих глобальный характер. В приближении Релея – Ганса получено аналитическое выражение для интенсивности однократно рассеянного света на случайно распределенных кластерах, заполняющих весь объем воды. Показано, что теоретические оценки хорошо соответствуют экспериментальным данным об угловом показателе рассеяния света в чистой фильтрованной воде.

Введение. Теория распространения и рассеяния света в воде выводится из системы уравнений Максвелла в предположении о статистически равновесном распределении рассеивающих центров. При этом мы пренебрегаем неоднородностью среды на масштабах, сравнимых с длиной волны. Угловой показатель рассеяния $\beta(\theta, \lambda)$ характеризует угловое распределение интенсивности однократно рассеянного света единицей объема и входит в уравнение переноса излучения, которое позволяет учесть эффекты многократного рассеяния при расчете параметров световых полей в водной среде. В то же время, любая жидкость как конденсированная среда должна иметь неоднородности, аналогичные линейным и планарным дефектам в твердом теле. Более того, по мнению авторов монографии [1], жидкость по сравнению с твердым телом имеет гораздо больше возможностей образования различного вида структур. Экспериментально измеренная величина $\beta(\theta, \lambda)$ содержит информацию об оптических неоднородностях в воде независимо от их физической природы. Корректность же решений уравнения переноса непосредственно зависит от характера неоднородностей и в случае, если они обусловлены структурой воды, можно ли считать структурные неоднородности локальными.

Теория термодинамических флуктуаций учитывает влияние микроскопических флуктуаций плотности, считая их локальными, и отрицает наличие пространственных корреляций неоднородностей в воде. Экспериментальное подтверждение этой теории

основано на измерении спектрального закона рассеяния под углом 90° . При регистрации излучения, рассеянного на меньшие углы, возникает проблема учета паразитных лучей различного происхождения. Наиболее трудно устранимым источником блика считается дифракция на апертуре, ограничивающей размеры светового луча. По оценкам, приведенным в [2], на длине волны 550 нм вклад дифракционной компоненты в малых углах почти на 6 порядков больше сигнала от молекулярного рассеяния. В естественных водах передний пик рассеяния ярко выражен и составляет приблизительно 5 порядков от величины показателя рассеяния в задней полусфере. Это обстоятельство частично облегчает процедуру измерения углового показателя рассеяния естественных вод. Тем не менее, для чистых вод результаты измерений напрямую зависят от априорной информации об угловом показателе рассеяния эталона, относительно которого проводятся измерения вследствие наличия блика. В гидрооптике до сих пор считается, что приближение термодинамического равновесия применимо для всего диапазона углов рассеяния [2], а угловой показатель рассеяния света зависит от физических параметров взвешенных частиц. Казалось бы, в качестве опорной воды можно использовать воду, не содержащую крупных частиц. Однако многие исследователи, начиная с Рамана [3], отмечали трудности получения воды, которая имела бы индикатрису рассеяния, близкую к релеевской. Даже на фоне бликовой засветки было замечено, что малейшие следы примеси влияют на сигнал в малых углах. Следует отметить, что использование сверхчистой воды в качестве эта-

¹⁾ e-mail: e-shybanov@mail.ru

лона было бы технологически весьма затруднительно вследствие ее способности втягивать примесные атомы и молекулы из окружающего пространства [4].

В то же время, обработка данных измерений относительно реальной очищенной воды приводит к парадоксу сингулярности оптических свойств вод – экспериментальная индикатриса рассеяния будет всегда анизотропной, за исключением единственного образца воды, а при улучшении эталона предыдущая эталонная вода станет “плохой”. Действительной виновницей противоречий является идея интерполяции приближения термодинамических флуктуаций в область малых углов рассеяния. В данной работе предлагается коррекция теории рассеяния света в жидкости с целью правильного объяснения известных экспериментальных данных, а также для предсказания результатов более сложных экспериментов.

Модель рассеяния света в воде. Считается, что в равновесных условиях молекулы распределены по закону Максвелла – Больцмана. Однако в конденсированной среде потенциальная энергия молекул неоднозначно связана с плотностью. Вследствие корпускулярности строения вещества и наличия формы у потенциала взаимодействия в плотной среде возможны различные варианты расположения молекул как с одной плотностью, но с разной энергией, так и с близкими энергиями, но с разной локальной плотностью. В жидкости неоднородности плотности обусловлены особенностями перераспределения энергии между молекулами, которые состоят в том, что большинство молекул совершает нелинейные колебания относительно своих временных положений равновесия. Таким образом, молекулы в жидкости локально упорядочены, причем нарушение порядка происходит скачком. Нелинейность во взаимодействии между молекулами приводит к разделению всех процессов молекулярной динамики на медленные и быстрые. К медленным процессам можно отнести перестройку каркаса (или его фрагментов), образованного из положений равновесия, обмен энергией между молекулами каркаса и изолированными молекулами (вследствие малости отношения массы молекулы к массе каркаса), а к быстрым – индивидуальные и корпоративные (звуковые) колебания молекул каркаса, перемещение изолированных молекул и их столкновение друг с другом. Совокупность траекторий изолированных молекул и границы между локально упорядоченными кластерами молекул следует рассматривать как систему оптических неоднородностей в жидкости.

Угловой показатель рассеяния есть результат пространственно-временного осреднения квадрата

суммы амплитуд парциальных электромагнитных волн. Из соображений изотропности показателя рассеяния следует, что для неоднородностей произвольной формы существует система сфер (с показателями преломления, которые зависят от радиуса сферы), рассеивающая свет эквивалентно реальным неоднородностям в воде. В общем случае такие сферы-кластеры могут пересекаться друг с другом.

Рассмотрим идеализированную ситуацию, когда двумерное подпространство разбивает среду на локально однородные области – оптические квазичастицы или кластеры [5]. Положения “кластеров” относительно друг друга независимы, но они, заполняя весь объем, не могут пересекаться.

Пусть примесные молекулы или частицы статистически равномерно распределены в подпространстве дефектов и находятся на расстояниях r_p от точки наблюдения. Их количество на поверхности квазичастицы равно $n = \bar{n} + \Delta n$. Тогда интенсивность рассеяния $I(\theta)$ есть средний квадрат суммы амплитуд $E(\theta, k r_p)$ и вследствие свойства $\overline{\Delta n^2} = \bar{n}$ описывается уравнением

$$I(\theta) = \sum_p E^2(\theta, k r_p) \bar{n} + \left[\sum_p E(\theta, k r_p) \bar{n} \right]^2. \quad (1)$$

Если среднее число частиц \bar{n} велико, то классическим слагаемым можно пренебречь. Второе слагаемое будет зависеть от форм-фактора поверхности оптической квазичастицы. В приближении Релея – Ганса амплитуда рассеяния света на структурированной частице равна

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = -\frac{ik^3}{2\pi} \sum_j (m_j - 1) v_j f_j(\theta) \times \\ \times \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где

$$m_j, v_j, f_j(\theta) = \frac{1}{v_j} \int_{v_j} e^{i\delta} dv$$

– относительный показатель преломления, объем и формфактор j -й фракции. Показатель преломления внутри кластера и показатель преломления его оболочки отличаются от среднего показателя преломления среды. Будем считать, что форма квазичастицы близка к сферической. Пусть v – объемная доля дефектов, зависящая от их толщины z и от функции распределения “кластеров” по размерам $\partial N / \partial r$. Функция распределения должна удовлетворять условиям сходимости интегралов $\int \partial N / \partial r dr$,

$\int r^3 \partial N / \partial r dr$ и отражать случайный характер процесса деления среды на кластеры. В качестве начального приближения использовалась логарифмически нормальная функция распределения с одним переменным параметром $\ln \sigma$, описывающим дисперсию распределения. Если бы сферические молекулы могли занять весь объем среды, то их радиус составил бы $r = 1.93 \text{ \AA}$. Вследствие неполноты покрытия объема системой сфер необходимо, чтобы $\partial N / \partial r$ возрастала с уменьшением радиуса r , поэтому модальный радиус принимался равным радиусу молекулы ($r_{\text{mod}} = 1.4 \text{ \AA}$). Так как дефект принадлежит одновременно двум "кластерам", то объем дефектов будет в два раза меньшим, то есть:

$$v \simeq \frac{\int_0^{\infty} z(r) \frac{\partial N}{\partial r} r^2 dr}{\int_0^{\infty} \frac{\partial N}{\partial r} \frac{r^3}{3} dr} = \frac{\bar{z} \int_{r_1}^{\infty} \frac{\partial N}{\partial r} r^2 dr}{\int_0^{\infty} \frac{\partial N}{\partial r} \frac{r^3}{3} dr} = \frac{3\bar{z}}{2r_{eq}}.$$

Если радиус кластера сопоставим с размером молекулы, то разбиение на кластеры теряет смысл и $\lim_{r \rightarrow 0} z(r) = 0$. Неравенство $\lambda \gg r_1 \gg r_{\text{mod}}$ ограничивает значение нижнего предела интегрирования r_1 . Тогда очевидно, что неопределенность в выборе r_1 влияет на модельный показатель рассеяния как малая поправка, пропорциональная молекулярному рассеянию. В расчетах нижний предел интегрирования был принят равным $r_1 = 19.3 \text{ \AA}$.

Пусть m – относительный показатель преломления дефекта. Тогда при условии малости $|m - 1|$ и линейности диэлектрической проницаемости смеси при малых концентрациях примеси относительный показатель преломления внутри шара будет равен $m^* = 1 - v(m - 1)$. Физический смысл r_{eq} – эквивалентный радиус, при котором средний показатель преломления изолированной квазичастицы $\bar{m} = 1$ (при толщине оболочки $\bar{z}/2$). Пользуясь формулой (2), получим выражение для показателя рассеяния неполяризованного света на случайно распределенных кластерах:

$$\beta_s(\theta, \lambda) = \frac{32\pi^4 (1 + \cos^2 \theta) (m - 1)^2 \bar{z}^2}{\lambda^4} \times \int_{r_1}^{\infty} \frac{\partial N}{\partial r} \left[f_2 r^2 - f_3 \frac{r^3}{2r_{eq}} \right]^2 dr, \quad (3)$$

где $f_2(\theta, \lambda, r) = \sin u/u$ – формфактор полой сферы, $f_3(\theta, \lambda, r) = 3(\sin u - u \cos u)/u^3$ – формфактор шара, $u = 4\pi r/\lambda \sin \frac{\theta}{2}$, λ – длина волны в среде. Из выражения (3) видно, что структурные особенности

среды влияют на угловую зависимость и абсолютные величины показателя рассеяния, а показатель преломления m – только на абсолютные величины показателя рассеяния.

Рассмотрим более простую модель – модель изолированных кластеров. Предположим, что показатели преломления всех кластеров одинаковы и близки к единице. Тогда величина рассеяния будет инвариантна относительно $C(m - 1)^2$, где C – концентрация локальных кластеров. Поэтому спектрально-угловой показатель рассеяния совокупности локальных кластеров $\beta_v(\theta, \lambda)$ будет пропорционален величине

$$\beta_v(\theta, \lambda) \sim \frac{1 + \cos^2 \theta}{\lambda^4} \int_{r_1}^{\infty} \frac{\partial N}{\partial r} f_3^2 r^6 dr. \quad (4)$$

Эксперимент. Для исследования влияния структурных неоднородностей воды на ее рассеивающие свойства в оптической лаборатории JRC (Испра, Италия) был проведен эксперимент по измерению спектрального углового показателя рассеяния чистой воды при ее смешении с малыми объемами такой же воды, но другой плотности по причине иной температуры или солености. Идея эксперимента заключалась в том, что если скорость объемной диффузии меньше скорости распространения примеси в пространстве структурных дефектов, то показатель преломления дефектов изменится на величину порядка $3 \cdot 10^{-3}$ и двумерный рисунок станет более четким. В качестве исходной использовалась пресная вода, приготовленная на системе MilliQ с концентрацией ионов менее 10^{-11} моль/л. Эта так называемая высокоомная вода была пропущена через фильтр с диаметром пор 0.2 мкм. В исходную воду объемом 4 л и температурой 23 °C добавлялись примерно 20 мл (0.5–0.6%) воды с другой плотностью, а именно: пресная вода при температурах 2.5 и 64 °C, морская вода при температурах 3.5, 23, 35 и 60 °C, также пропущенные через фильтр диаметром пор 0.2 мкм. Соответствующие расчетные значения относительных показателей преломления примеси были равны 1.00097, 0.99337, 1.00563, 1.00503, 1.00396, 1.00001. Показатели рассеяния измерялись при помощи многоканального измерителя объемной функции рассеяния (MVSM), принципиальная схема которого описана в работе [6]. Данный прибор позволяет измерять показатель рассеяния света в спектральном интервале 380–780 нм в диапазоне углов рассеяния от 0.5° до 179°.

Исследуемый образец перед заполнением измерительной камеры прибора предварительно перемешивался в течение 1–2 мин. Вода поступала в прибор через пластиковую трубку длиной 5 м и внутренним

диаметром 7 мм. За временной интервал около 2 мин прибор заполнялся водой. Измерения проводились спустя 1–2.5 мин последовательно в 4-х спектральных интервалах 625, 490, 412, 380 нм с разрешением ± 5 нм. Время сканирования по углам в одном спектральном интервале составляло примерно 1 мин. Для каждого образца измерения продолжались в течение $10 \div 15$ мин (3–4 серии измерений).

При анализе данных измерений было обнаружено заметное увеличение сигнала в диапазоне передних углов рассеяния в воде с примесями по сравнению с сигналом в исходной воде. Для разных образцов воды отношение регистрируемого значения яркости рассеянного света в интервале углов рассеяния $15^\circ\text{--}40^\circ$ к значению яркости в исходной воде варьировалось от 1.8 до 4-х раз. При этом наибольший эффект наблюдался при добавлении пресной холодной воды. Для оценки временного хода были проведены измерения показателя рассеяния на одной длине волны 380 нм. В качестве примеси использовалась морская фильтрованная вода комнатной температуры. Величина дополнительного рассеяния, обусловленного наличием другой жидкости, уменьшалась со временем примерно по экспоненциальному закону. Время релаксации оптического сигнала, среднее для диапазона углов $15\text{--}40^\circ$, оказалось равным 9.5 мин при объемной концентрации 0.5% и 12.5 мин для объемной концентрации примесной морской воды 1.25%. Своеобразный временной ход наблюдался при добавлении морской воды в количестве 5% от всего объема. На протяжении 15 мин величина показателя рассеяния не имела временного тренда и только затем начинала уменьшаться. По-видимому, большое количество примеси не может полностью разместиться в ограниченном пространстве дефектов. Часть примесной жидкости до распространения в область дефектов находится в объемной фазе до тех пор, пока не произойдет диффузия примеси, находящейся в дефектах.

Коррекция спектральной зависимости углового показателя рассеяния воды заключалась в вычете молекулярной составляющей $\beta_w(\theta, \lambda)$ и учете временного хода $\beta_s(\theta, \lambda)$. Результат обработки показал полную аналогию поведения кривых углового показателя рассеяния на всех длинах волн.

На рис.1 приведены экспериментальные кривые углового показателя рассеяния на длине волны 490 нм. Из рисунка видно, что эффект имеет ярко выраженный мультипликативный характер по крайней мере до 70° .

В процедуре аппроксимации показателей рассеяния формулами (3) и (4) варьировались параметры $\ln \sigma$, а $z|m-1|$ находился методом наименьших квад-

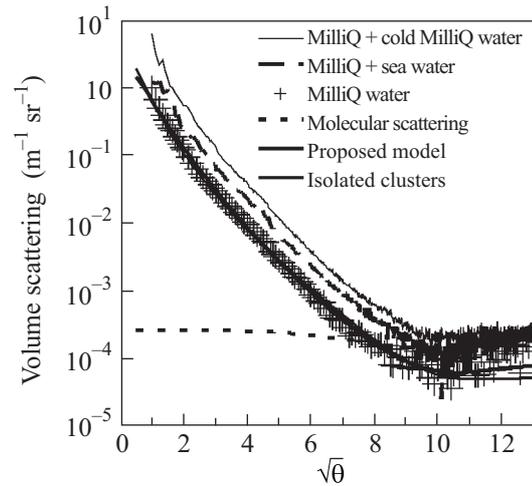


Рис.1. Изменчивость углового показателя рассеяния в “чистой” воде на 490 нм при добавлении 0.5% примесной жидкостей

ратов. В результате расчетов для модельной кривой, аппроксимирующей показатель рассеяния опорной воды, были получены значения: $\ln \sigma = 1.267$ (1.3 – для модели изолированных кластеров), $z|m-1| = 4.42 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $v|m-1| = 1.65 \cdot 10^{-5}$. Модельные кривые в передней полусфере практически совпадают. Полагая $m = 1.15$ (что характерно для минеральных частиц) получим величину концентрации $\approx 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, существенно превышающую концентрацию примесей в MilliQ воде, что свидетельствует о согласованности флуктуаций диэлектрической проницаемости самой воды.

На рис.2 сравниваются спектральные особенности модельных и экспериментальных показателей

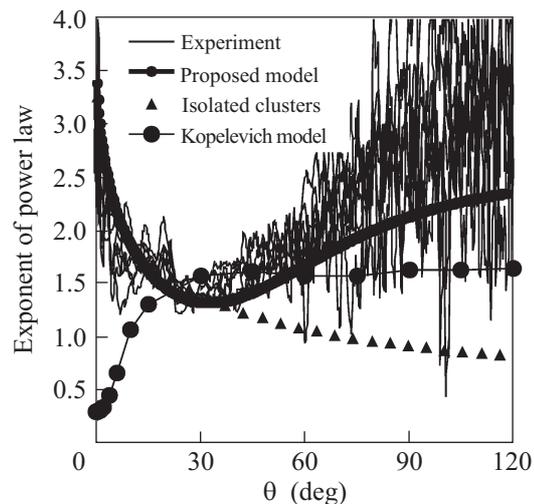


Рис.2. Сопоставление экспериментального и модельного показателей степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния света

рассеяния. Показатель степени спектральной зависимости углового показателя рассеяния $\gamma(\theta)$ есть результат аппроксимации $\beta_s(\theta, \lambda) \approx \beta_s(\theta, \lambda_0)[\lambda_0/\lambda]^{\gamma(\theta)}$. По-видимому, вследствие слабой чувствительности прибора и различий во временах релаксации оптического сигнала в области малых и больших углов хорошего совпадения экспериментальных и модельных кривых после 30° не наблюдается. Однако, как видно из рисунка, наличие локального минимума показателя степени в экспериментальных данных подтверждается модельными расчетами, что является нетривиальным фактом, поскольку ни одна из современных моделей не в состоянии воспроизвести данный локальный минимум. В частности, в современной гидрооптике широко используется модель двухкомпонентной взвеси [7], где $\gamma(\theta)$ монотонно возрастает с ростом θ .

Следует заметить, что различие в показателях преломления кластеров или их несферичность с оптической точки зрения аналогично объемным локальным неоднородностям. То есть истинная кривая показателя степени должна находиться между двумя модельными кривыми, полученными с помощью формул (3), (4).

Заключение. Теория, основанная на принципе термодинамического равновесия, не может служить основой для описания оптических свойств воды, поскольку неоднородности в жидкости пространственно согласованы. Предлагаемая модель рассматривает оптические неоднородности в воде как двумерный рисунок, контрастность которого зависит от концентрации примесей. В результате проведенных экспериментальных исследований и моделирования получено, что количество молекул, которые находятся в дефектах и обмениваются энергией в основном между собой, составляет примерно 1%. По-видимому, этим и обусловлено большое время релаксации оптического сигнала при смешивании воды с малыми долями воды другой плотности. Исходя из оценок функции распределения неоднородностей по размерам, увеличение рассеяния во всем диапазоне углов не может быть вызвано турбулентностью.

Предположение о согласованности отклонений показателя преломления от среднеобъемного значения позволяет объяснить спектрально-угловые особенности показателя рассеяния света в воде, а также его из-

менчивость при диффузии малых концентраций примесей. Наиболее принципиальный вывод состоит в том, что неоднородности носят в основном нелокальный характер. В этом случае поляризация в точке среды зависит не только от ε в этой точке, но и от поля в других точках, то есть среда обладает свойством пространственной дисперсии [8]. Присутствие в рассеянном излучении пространственных гармоник, обусловленных структурной неоднородностью среды, может влиять на средние объемные оптические характеристики среды по мере ослабления падающего излучения. Измерения световых полей в самых чистых водах Мирового океана показывают [9], что в коротковолновой части видимого диапазона показатель вертикального ослабления света $K_d = (a + bb)/\bar{\mu}$, где a – показатель поглощения морской воды, bb – показатель обратного рассеяния, $\bar{\mu}$ – средний косинус тела яркости, оказывается существенно ниже лабораторно измеренных величин показателя поглощения искусственной чистой воды. Логично предположить, что согласование многократно рассеянного света со структурой воды приводит именно к уменьшению поглощения света.

Несмотря на простоту изложенной модели неоднородностей в воде, теория рассеяния и распространения света в воде существенно усложняется. Отметим также, что пользоваться результатами оптических измерений для изучения структуры воды следует крайне осторожно, поскольку в основе методов измерений и алгоритмов обработки лежат совсем другие принципы.

-
1. В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. С. Ильин, *Основы физики воды*, Киев: Наукова думка, 1991.
 2. M. Jonasz and G. R. Fournier, *Light Scattering by Particles in Water*, Academic press, Elsevier, 2007.
 3. C. V. Raman, Proc. R. Soc. London **101**, (1922).
 4. R. M. Pope and E. S. Fry, Appl. Opt. **36**, 33 (1997).
 5. Е. Б. Шибанов, МГФЖ **2** (2008).
 6. M. Lee and M. Lewis, J. Atmos. Ocean. Tech. **20** (2003).
 7. О. В. Копелевич, *Оптика океана*, т. 1, М.: Наука, 1983.
 8. J. T. Foley and D. N. Pattanayak, Opt. Commun. **12** (1974).
 9. A. Morel, B. Gentili, H. Claustre et al., Limnol. Oceanogr. **52**, (2007).