

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.521.3:535.36

Г.М. Креков, М.М. Крекова

**Статистическое моделирование трансспектральных
процессов при лазерном зондировании окружающей среды.
2. Лазерно-индуцированная флуоресценция**

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 15.11.2006 г.

В результате теоретических исследований предложена новая форма уравнений переноса (УП), точнее, система уравнений переноса, описывающая процесс переноса широкополосного излучения в дисперсных средах. В рамках метода Монте-Карло развит алгоритм численного решения указанной системы УП, позволяющий рассчитывать пространственно-временные и спектральные характеристики лазерно-индуцируемой флуоресценции в граничных условиях, отражающих реальный эксперимент. Выполнены численные оценки, иллюстрирующие эффективность предложенного метода. Оценки подтверждают необходимость учета фона многократного рассеяния при использовании широкоугольных апертур приема. В дальнейшем предполагается учет явлений резонансного переноса энергии при спонтанной флуоресценции в многокомпонентных системах.

Введение

В настоящее время одним из методов, обеспечивающих оперативную информацию о нарушениях нормального функционирования экосистемы, является дистанционное лазерное зондирование. Традиционная техника лазерного зондирования основана на интерпретации пространственно-разрешенного сигнала упругого рассеяния исследуемой среды на одной или нескольких частотах оптического диапазона [1]. В последнее десятилетие определилась закономерная тенденция использования широкого спектра линейных и нелинейных процессов, приводящих к переизлучению материалом зондируемой среды на других частотах, так называемых трансспектральных процессов [2, 3].

Среди линейных процессов, которыми мы ограничим наше рассмотрение в данном цикле исследований, наиболее значимы явления спонтанного комбинационного (рамановского) рассеяния [4–6] и лазерно-индуцируемой флуоресценции [6, 7].

Определенные перспективы связываются с использованием молекулярного рассеяния Мандельштам–Бриллюэна [8], гиперрэлеевского рассеяния [9]. В системах пассивного оптического зондирования, включая действующие орбитальные системы ENVISAT и др., важным является учет Ринг-эффекта [10] и резонансного комбинационного рассеяния [6]. В нашей работе [11] показано, что Раман-лидар при эффективном использовании позволяет получать регулярную информацию о пространственном распределении большинства базовых параметров атмосферы, необходимых для анализа и прогноза состояния воздушного бассейна до уровня перистой облачности.

В данной статье остановимся на особенностях статистического моделирования в задаче переноса широкополосного излучения, возникающего в естественных дисперсных средах за счет спонтанной флуоресценции, в частности лазерно-индуцируемой флуоресценции (ЛИФ).

1. Обзор литературы

Актуальность проблемы обусловлена тем, что ЛИФ как оптическое явление дает основу для создания эффективных средств дистанционного обнаружения и идентификации широкого класса молекулярных соединений, в том числе опасных для окружающей среды [12].

Следует отметить, что в аналитической фотографии и фотобиологии методы флуоресцентной спектроскопии *in situ* давно и успешно используются. Обстоятельный перечень этих результатов (более 500 наименований) приведен в обзоре [13]. Значительное распространение получили методы флуоресцентной лазерной диагностики в медико-биологических приложениях [14, 15]. Первые успешные эксперименты по дистанционному лидарному зондированию на основе широкополосной ЛИФ были выполнены в работах по контролю содержания хлорофилла и фитопланктона в приповерхностном слое океана [16–18].

Попытки применения флуоресцентных методов для диагностики биогенного аэрозоля в тропосфере на первых этапах [19] оказались несостоятельными. Это дало основание автору известной монографии [6] сделать заключение о неперспективности использования флуоресцентных лидаров для дистан-

ционного зондирования малых аэрозольных и газовых примесей в атмосфере, как сложной многокомпонентной среде, ввиду большой скорости тушения флуоресценции и относительно малых сечений поглощения.

В мезосфере процессы тушения играют малую роль, и методы резонансной флуоресценции оказались эффективными для мониторинга поля концентрации радикалов ОН и паров металлов (К, Na, Mg, Fe) [20–22]. Однако внедрение в практику дистанционного зондирования нового поколения фемтосекундных лазерных источников [22, 23] и новой техники стимулирования ЛИФ [24, 25] открыло новые возможности флуоресцентных лидаров в атмосферно-оптических исследованиях [26]. Наиболее плодотворной областью приложения флуоресцентных лидаров (FLIDAR в английской транскрипции) остается мониторинг растительного покрова планеты, который содержит широкий комплекс активных флуорофоров, реагирующих на процессы метаболизма [27, 28].

В последние годы чрезвычайно актуальной стала проблема реализации эффективных дистанционных методов обнаружения и идентификации биоаэрозолей, опасных для здоровья человека (споры, бактерии, вирусы и пр.). Как показывают лабораторные *in situ* измерения [29, 30], ЛИФ обеспечивает наивысшую чувствительность по отношению к другим методам. Лидарные измерения в реальных атмосферных условиях пока ограничены очень короткими трассами [31, 32]. Эти ограничения связаны не только с малой спектральной интенсивностью ЛИФ, но и с трудностями корректной интерпретации получаемых спектров ЛИФ. Дело в том, что спектры ЛИФ от класса протеинов и даже живых микроорганизмов часто имеют подобный качественный характер. Спектры в плотной приземной атмосфере очень широкие и не имеют характерных особенностей. Более того, на протяженных атмосферных трассах, например в вертолетной системе зондирования [33], спектры ЛИФ имеют тенденцию к искажению и сглаживанию за счет интерференции и многократного рассеяния в окружающем естественном аэрозоле. Технически эти трудности преодолеваются путем использования «rimr-and-probe»-метода [24, 25], мультиспектральной флуоресценции [34], многофотонной ЛИФ [35], эффекта насыщения флуоресценции [36], высокочастотной амплитудной модуляции ЛИФ [37].

В методическом плане хорошие перспективы связываются с применением алгоритмов искусственных нейронных сетей [38, 39]. Однако, как отмечается в [38], точность классификации и распознавания искомым образом (флуорофоров) существенно зависит от погрешности обрабатываемой информации. «Зашумление» входных данных (спектров ЛИФ) 3%-м шумом существенно ухудшает результат; с 10%-й погрешностью выводы теряют однозначность. В этой связи нами далее предпринята попытка количественно оценить пределы возможной трансформации типовых спектров широкополосного ЛИФ в условиях реальных атмосферных

трасс зондирования. Оценка выполнена на основе решения нестационарного уравнения переноса методом Монте-Карло.

2. Уравнение переноса широкополосного излучения

Систематическое описание переноса широкополосного излучения в атмосфере, формируемого неупругими процессами, такими как рамановское рассеяние и флуоресценция, в литературе практически отсутствует. Поэтому далее мы должны кратко изложить физические основания нашего подхода и выполнить определенную модификацию в записи исходных уравнений переноса коротковолновой радиации. Как и ранее [11], будем придерживаться феноменологического подхода [6, 40], основные положения которого следуют в допущении, что световая энергия в дисперсной среде поглощается или упруго рассеивается. Поглощенная часть световой энергии, пропорциональная некоторому коэффициенту поглощения α , преобразуется в тепловую; оставшая часть упруго рассеивается без потери энергии. При наличии в среде флуорофоров часть поглощенной средой энергии вторично проявляется как флуоресценция. Интенсивность флуоресценции зависит от интенсивности I_λ первичного излучения и многих других параметров, в том числе и от оптических свойств среды для широкого набора длин волн λ . Теория переноса радиации в широком энергетическом спектре успешно развивается в нейтронной физике [42, 43, 55]. Некоторые результаты этих исследований используются далее.

Одномерное скалярное уравнение переноса (УП) для солнечного излучения, включающее процессы *неупругого рассеяния*, было впервые сформулировано в работах [52, 53]. Отметим, что в указанных работах спонтанную флуоресценцию трактуют как процесс неупругого рассеяния. В более современных представлениях, например [47, 54], флуоресценция рассматривается как 2-этапный процесс, связанный с поглощением фотона с длиной волны λ и вторичной эмиссией на $\lambda' > \lambda$.

Следуя [47], запишем стационарное УП в скалярной форме, включая основные трансспектральные процессы:

$$\begin{aligned} & \left[\cos \vartheta \frac{d}{dz} + \sigma(\lambda) \right] I(\lambda, z, \Omega) = \\ & = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} G_M(\lambda, \Omega', \Omega) I(\lambda, z, \Omega') d\Omega' + \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_{l=R, F} \int_{\lambda' < \lambda} \int_{\Omega} G_i(\lambda', \Omega', \Omega) I(\lambda', z, \Omega') d\Omega' d\lambda', \quad (1) \end{aligned}$$

где $I(\lambda, z, \Omega)$ — интенсивность излучения на длине волны λ в точке $\mathbf{r}(0, 0, z)$ в направлении Ω ; $G_M(\lambda, \Omega', \Omega)$ — объемный коэффициент направленного упругого светорассеяния в основном рассеяния M_i ;

$$G_i = G_R(\lambda', \Omega', \Omega) + G_F(\lambda', \Omega', \Omega);$$

$G_R(\lambda', \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega})$ — объемный коэффициент направленного рамановского рассеяния на длине волны λ' ; $G_F(\lambda', \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega})$ — коэффициент направленной эмиссии спонтанной флуоресценции; $\sigma(\lambda)$ — полный коэффициент ослабления на длине волны λ , т.е.

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda) + \sigma_S(\lambda). \quad (2)$$

Здесь $\alpha(\lambda) = \alpha_M(\lambda) + \alpha_F(\lambda)$, α_M — коэффициент поглощения частицами среды за счет тепловой диссипации; $\alpha_F(\lambda)$ — поглощение флуорофорами; $\sigma_S(\lambda) = \sigma_M(\lambda) + \sigma_R(\lambda)$; $\sigma_M(\lambda)$, $\sigma_R(\lambda)$ — коэффициенты упругого и неупругого (рамановского) рассеяния.

Обычно (в скалярном случае) G_M и G_R зависят только от угла рассеяния ϑ между векторами $\mathbf{\Omega}'$ и $\mathbf{\Omega}$, т.е. $\cos\vartheta = (\mathbf{\Omega}' \cdot \mathbf{\Omega})$.

Представляя полную интенсивность как суперпозицию вкладов упругого E и неупругого R , F рассеяния

$$I(\lambda, z, \mathbf{\Omega}) = I^E(\lambda, z, \mathbf{\Omega}) + \sum_{i=R,F} I^i(\lambda, z, \mathbf{\Omega}) \quad (3)$$

и вводя оператор

$$\hat{L}_\varphi = \left[\cos\vartheta \frac{d}{dz} + \sigma - \frac{\sigma_S}{4\pi} \int G_M(\lambda, \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega}' \right]_\varphi, \quad (4)$$

авторы [47] разделяют УП (1) на систему уравнений для I^E и I^i :

$$\hat{L}I^E(\lambda, z, \mathbf{\Omega}) = 0, \quad (5)$$

$$\hat{L}I^i(\lambda, z, \mathbf{\Omega}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\lambda' < \lambda} G_i(\lambda', \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega}) I^i(\lambda', z, \mathbf{\Omega}') d\mathbf{\Omega}' d\lambda'. \quad (6)$$

Далее уравнения (5) и (6) решаются независимо в приближении так называемой *транспортной фазовой функции* [55]. Полученные аналитические оценки представляют несомненный интерес для задач спектрального радиационного баланса в мутной среде в условиях естественного освещения (солнце, фон дневного неба). Однако для задачи лазерного зондирования окружающей среды с использованием явления ЛИФ уравнения (1), (6) неинформативны, поскольку учитывают вклад трансспектральных процессов только из примыкающей области коротковолнового спектра $\lambda' < \lambda$; λ — длина волны, для которой ищется решение (1). При освещении среды лазерным излучением вторичная эмиссия спонтанной флуоресценции располагается в альтернативной области $\lambda' > \lambda$, поскольку все спонтанные процессы связаны с диссипацией энергии фотона. В качестве типичного примера на рис. 1 приведены спектры поглощения и флуоресцентной эмиссии характерного вторичного метаболита растений [62].

Очевидно, что спектральная область флуоресцентной эмиссии существенно сдвинута в длинноволновую область спектра и вклад ее в интегральное выражение (6) будет практически равен нулю.

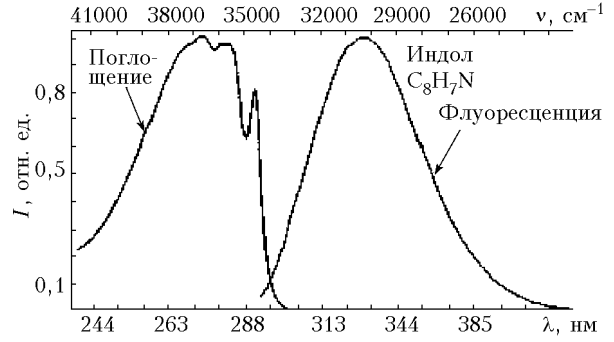


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции индола, возбужденной на длине волны $\lambda = 266$ нм [62]

В недавней работе [54] обсуждаются возможности использования широкополосного излучения ЛИФ растворенного в морской воде органического вещества в области спектра $\Lambda = 355 \div 600$ нм в схеме самолетного лидарного зондирования приповерхностного слоя океана. Предлагаемая методика предполагает приближенное решение систем двух уравнений вида (6) для длин волн $\lambda^{1,2} \in \Lambda$. При этом уравнение (5) для длины волны возбуждения $\lambda = 355$ нм остается не востребуемым. Представляется, что подобный подход требует большего математического обоснования, поскольку решение УП именно для упругого рассеяния описывает пространственно-временное распределение центров флуоресценции, вероятность и уровень их интенсивности. Идея формального разделения процесса переноса широкополосного излучения на части, предложенная в [47], несомненно, плодотворна.

Метод Монте-Карло [11, 15, 41–44, 48], в силу своих возможностей, позволяет более строго сформулировать задачу, исключив ряд упрощающих положений [47, 52–54]. Во-первых, процесс распространения короткого лидарного сигнала на длинах волн возбуждения ЛИФ будем описывать *нестационарным* УП в 3D пространстве:

$$c^{-1} \frac{\partial I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t)}{\partial t} + \mathbf{\Omega} \nabla I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) = -\sigma(\mathbf{r}, \lambda) I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_M(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega}) I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}', t) d\mathbf{\Omega}' + \Phi_0(\mathbf{r}, t), \quad (7)$$

где $\Phi_0(\mathbf{r}, t)$ — функция внешних источников.

Спектральная интенсивность I_F последующей эмиссии флуоресцентного света на длине волны $\lambda' \in \Lambda$ (Λ — область спектра эмиссии) будет удовлетворять уравнению

$$c^{-1} \frac{\partial I_F(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, \tau, \lambda')}{\partial \tau} + \mathbf{\Omega} \nabla I_F(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, \tau, \lambda') = -[\sigma_M(\mathbf{r}, \lambda') + \alpha(\mathbf{r}, \lambda)] I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t) + \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} G_M(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}', \mathbf{\Omega}) I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}', t) d\mathbf{\Omega}' + \Phi_{L_0}(\mathbf{r}, \tau, \lambda, \lambda'), \quad (8)$$

где

$$\Phi_{L_0}(\mathbf{r}, \tau, \lambda, \lambda') = \frac{1}{4\pi} \phi(\lambda') \alpha_F(\lambda) q(\tau) \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \tau, \lambda) d\boldsymbol{\Omega}$$

— функция распределенных по объему среды внутренних источников ЛИФ. Очевидно [57, 60], она будет зависеть от интенсивности возбуждающего излучения, сечения поглощения, квантовой эффективности (квантового выхода) флуоресценции $\phi(\lambda')$ и функции затухания $q(\tau)$.

Система уравнений (7), (8) решается далее совместно методом Монте-Карло. Фотоны от внешнего источника (лазера) поступают в дисперсную среду согласно начальной плотности $\Phi_0(\mathbf{r}, t)$.

3. Особенности статистического моделирования

Первая фаза статистического моделирования состоит в реализации марковской цепи случайных событий, регулируемых ядром (7) в обобщенной интегральной форме (см. ниже). В каждом последовательном акте случайного взаимодействия фотона с дискретным центром среды (молекула, частица) его энергия может рассеяться или поглотиться. При этом возможна следующая вероятностная цепочка:

а) вероятность, что фотон испытает акт рассеяния:

$$P_s(\lambda) = [\sigma_M(\mathbf{r}, \lambda) + \sigma_R(\mathbf{r}, \lambda)] / \sigma(\mathbf{r}, \lambda), \quad (9)$$

б) вероятность, что фотон поглотится:

$$P_c(\lambda) = [\alpha_M(\mathbf{r}, \lambda) + \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda)] / \sigma(\mathbf{r}, \lambda), \quad (10)$$

в) вероятность, что фотон поглотится флуорофором:

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

г) вероятность, что фотон, поглощенный флуорофором, переизлучится:

$$P_f = \phi(\lambda, \lambda') \alpha_F(\mathbf{r}, \lambda) / \sigma(\mathbf{r}, \lambda). \quad (12)$$

Далее, как только реализуется событие «г», процесс блуждания с упругим рассеянием на длине волны λ останавливается.

Первичный фотон поглощается, и через некоторый отрезок времени τ_p излучается вторичный фотон, как правило, с меньшей энергией на длине волны $\lambda' > \lambda$. Его последующее взаимодействие со средой будет происходить в соответствии с уравнением (8). Новая длина волны выбирается на основании заданного для конкретной задачи контура спектра флуоресценции, который фактически представляет собой функцию распределения по частотам $Y(v, v')$. Она, очевидно, должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_0^{\infty} Y(v, v') dv' = 1. \quad (13)$$

Для резонансной флуоресценции форма контура функции $Y(v, v')$ детально изучена [56, 58] и описывается, как правило, простыми аналитическими выражениями. Наиболее употребительны распределения Доплера, Лоренца, Фойгта. Для наиболее употребительного доплеровского профиля первые оценки спектральных потоков методом Монте-Карло выполнены в [58], далее в [59]. В нашей работе [59] доплеровский спектр использовался в обобщенном виде, позволяющем учитывать зависимость угла рассеяния в каждом акте взаимодействия:

$$W(x_1, x_2, \mu) = \frac{C}{\sqrt{1-\mu^2}} \exp\left[-\frac{x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2\mu}{1-\mu^2}\right], \quad (14)$$

где

$$x_1 = (v_0 - v_1) / \Delta v_d, \quad x_2 = (v_0 - v_2) / \Delta v_d;$$

v_1 и v_2 — частоты падающего и переизлученного фотонов; v_0 — частота возбуждающего лазерного излучения; Δv_d — полуширина доплеровского спектра; μ — косинус угла рассеяния; C — константа нормировки.

Спектр спонтанной ЛИФ может иметь достаточно сложную конфигурацию. Известны попытки представления подобных по форме рамановских спектров в виде суперпозиции распределения Гаусса [46, 60]:

$$Y(v, v') = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sum_{i=1}^4 \alpha_i \delta_i} \sum_{i=1}^4 \alpha_i \exp\left[-\frac{(v' - v - \Delta v_i)^2}{2\delta_i^2}\right], \quad (15)$$

где α_i , δ_i , Δv_i — подгоночные коэффициенты.

На практике оказывается, что процедура (15) весьма громоздка и неэффективна при моделировании сложных спектров ЛИФ.

Функция $q(\tau)$, входящая в уравнение переноса для ЛИФ (8), регламентирует время затухания флуоресценции. Наиболее известная модель диполь-дипольного резонансного переноса энергии флуоресценции была развита Ферстером [61] в 1948 г. В ее основе лежит допущение о том, что среда содержит произвольно распределенные молекулы двух типов: доноры и акцепторы, каждый из которых обладает своей кинетикой затухания флуоресценции.

Аналитически это приводит к так называемому закону «расширенной» экспоненты [49]:

$$q(\tau) = \frac{1}{\tau_d} \exp\left(-\frac{\tau_p}{\tau_d}\right) + \frac{1}{\tau_d} \exp\left[\xi \left(\frac{\tau_p}{\tau_d}\right)^{1/2}\right], \quad (16)$$

где τ_d — среднее время жизни возбужденного состояния донора; $\xi(N_a)$ — параметр, связанный с концентрацией молекул-акцепторов N_a , характеристиками диффузионного движения и другими системными и физическими свойствами среды. Первый член в уравнении (16) характеризует спонтанную эмиссию доноров, второй — акцепторов. Если среднее

расстояние между молекулами флуорофора больше так называемого радиуса Ферстера [61], эффектом флуоресцентного переноса энергии можно пренебречь. В частности, в атмосферных задачах это условие, очевидно, выполняется всегда, и в нижеприведенных оценках мы используем соотношение (16) в сокращенной форме без второго слагаемого.

Под широкополосным излучением далее будем понимать не излучение источника, например лазера, а вторичное излучение метаболитов, обусловленное эффектами неупругого взаимодействия фотонов с материальной средой.

Система уравнений переноса (7), (8) записана в скалярном приближении, т.е. без учета поляризационных эффектов. Тем не менее его строгое аналитическое решение не достигнуто. Среди численных методов наиболее рациональным является метод Монте-Карло [41]. Хотя данный метод не требует строгой записи уравнения переноса [42], построение эффективных весовых алгоритмов метода [43] основано на преобразованиях интегрального уравнения переноса, адекватного исходной задаче. Преобразование уравнения переноса, содержащего спектральную зависимость оцениваемых функционалов, в интегральную форму приведено, например, в [43], где показано, что оно сохраняет свою каноническую форму Фредгольма 2-го рода:

$$f(x) = \int_X k(x', x) f(x') dx' + \psi(x), \quad (17)$$

где

$$X = \{(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, t, \lambda) : \mathbf{r} \in Q \subset R^3;$$

$$\boldsymbol{\Omega} \in W = \{(a, b, c) \in R^3 : a^2 + b^2 + c^2 = 1\}, t \in T, \lambda \in \Lambda\},$$

или $X = Q \times W \times T \times \Lambda$ — восьмимерное фазовое пространство, или

$$f = Kf + \psi, \quad (18)$$

$$f(x) = \sigma(x)I(x) \quad (19)$$

имеет смысл плотности столкновений фотонов. Далее в уравнении (17)

$$k(x', x) = \frac{w(\mathbf{r}', \lambda)g(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r}', \lambda)\exp[-\tau(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \lambda)]}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ \times \delta(\boldsymbol{\Omega} - \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}) \delta\left[t' - \left(t + \frac{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}{c}\right)\right], \quad (20)$$

где

$$w(\mathbf{r}', \lambda) = [\sigma_S(\mathbf{r}', \lambda) + \sigma_R(\mathbf{r}', \lambda \rightarrow \lambda')] / \sigma(\mathbf{r}', \lambda)$$

— вероятность выживания кванта, а

$$g(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r}', \lambda) = \frac{\sigma_S(\mathbf{r}', \lambda)g_M(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r}', \lambda) + \sigma_R(\mathbf{r}', \lambda)g_R(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r}', \lambda)}{\sigma(\mathbf{r}', \lambda)}$$

— средневзвешенная индикатриса рассеяния; $\boldsymbol{\mu} = \cos(\theta)$; g_M, g_R — нормированные на единицу индикатрисы упругого и неупругого рассеяния;

$$\tau(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \lambda) = \int_0^l \sigma(\lambda, \mathbf{r}, l') dl'$$

— оптическая длина отрезка $l = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$; c — скорость света;

$$\psi(x) = p(\mathbf{r}_0)p(\boldsymbol{\Omega}_0)p(t_0)p(\lambda_0)$$

— мультипликативная плотность внешних источников; $p(m_0)$ — парциальные плотности соответствующих начальных координат m_0 ; естественно

$$\int_R p(m_0) dm = 1.$$

Рациональность метода Монте-Карло состоит в том, что он позволяет получать оценку как потоков излучения, так и линейных функционалов вида

$$I_\lambda = (f, \varphi) = \int_{D \subset X} f(x)\varphi(x) dx \quad (21)$$

по заданной области фазового пространства $D \subset X$ ($\varphi(x)$ — характеристическая функция). При этом интегрирование по части переменных в (21) реализуется в процессе моделирования, что существенно оптимизирует процесс счета. Индекс λ в (21) показывает, что в данной задаче представляет интерес спектральное поведение сигнала обратного рассеяния в области гипотетического детектора. Уловить незначительные вариации δI_λ в пределах узкого спектра рамановского рассеяния, как отмечалось в работе [11], в схеме аналогового моделирования невозможно. В этом случае эффективным оказывается один из весовых методов, связанный с коррелированной выборкой (метод зависимых испытаний) [22]. Вторичный спектр спонтанной флуоресцентной эмиссии является достаточно широким, и процедура коррелированной выборки становится нерациональной. В дальнейшем для моделирования входящей в уравнение (13) функции перераспределения по частотам $Y(\nu, \nu')$ используется канонический метод обратных функций [42] в табличной форме [47].

Один из весовых методов, например «аналитическое осреднение» [42], используется для реализации дискретной вероятностной цепочки (9)–(12). То есть полагается, что в процессе случайной миграции фотон на основной волне возбуждения λ всегда рассеивается на частице или молекуле, а его статический вес $\omega_n(\lambda)$ в n -м столкновении редуцируется фактором $w(\lambda)$, т.е.

$$\omega_n(\lambda) = \omega_{n-1}(\lambda)w(\lambda), \quad \omega_0 = 1. \quad (22)$$

Часть веса $[1 - w(\lambda)]\omega_{n-1}(\lambda)$ остается в среде как поглощенная. Поглощенный молекулой фотон, следуя (12), 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

$$\omega_n(\lambda') = \omega_{n-1}(\lambda)[1 - w(\lambda)]\phi(\lambda, \lambda'). \quad (23)$$

Не располагая данными о спектральной зависимости $\phi(\lambda, \lambda')$ для выбранных в оценочных расчетах флуорофоров, но зная [57], что эта зависимость

несущественна, мы далее полагаем, что для вторичных метаболитов $\phi(\lambda, \lambda') = \phi = \text{const} \approx 0,01 \div 0,05$.

Угловое рассеяние флуоресцентного фотона, вообще говоря, анизотропно, особенно когда молекулы флуорофора вложены в материал аэрозольных частиц [50]. 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 вторичное возбуждение флуоресценции излучения на длине волны λ' не имеет места. Дальнейшая случайная миграция фотона состоит только из упругих столкновений. После выхода фотона за пределы рассеивающей среды мы возвращаемся в точку ветвления и процесс циклически повторяется. Траектория обрывается при выходе за пределы среды фотона на возбуждающей длине волны λ .

Спонтанная ЛИФ обладает согласно [57] конечным временем затухания. В схеме статистического моделирования это формально приводит к увеличению пробега фотона l_n в каждом акте столкновения, сопровождающегося флуоресценцией. Без учета эффекта Ферстера [61] формула (16) допускает непосредственное преобразование

$$l_n = \sigma t \ln(1 - \alpha_n), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (24)$$

где $\alpha_n \in [0, 1]$ – равномерно.

Наконец, малый, как правило, фазовый объем области детектирования D полезных сигналов ЛИФ и упругого рассеяния требует привлечения метода локальной оценки потока, эффективность которого многократно показана [11, 41, 45].

В результате статистического моделирования следует оценка интенсивности обратного рассеяния флуоресцентного лидара

$$I_{i,k}(\lambda) = 1/c \Delta t_k \int_{\Delta r^*} \int_{\Delta \Omega_i^*} \int_{\Delta t_k} I(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}, t, \lambda) d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega} dt \quad (25)$$

в окрестности заданного детектора D . Детектор задан набором углов поля зрения $\Delta \Omega_i^* = \sin \vartheta_d^i d\vartheta d\varphi$,

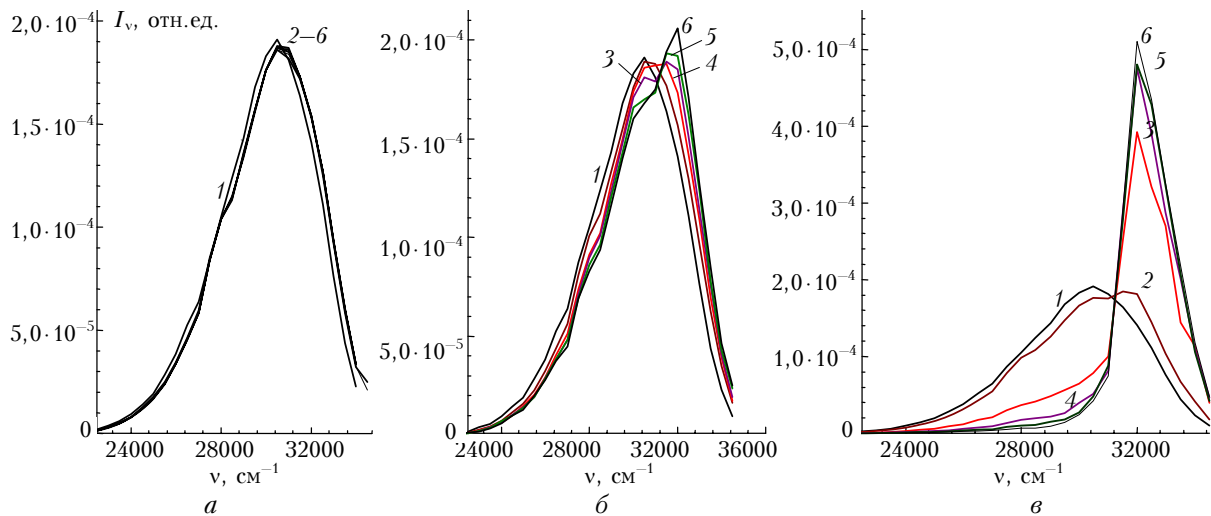


Рис. 2. Пространственно разрешенные спектры ЛИФ индола: $a - \varphi_d = 0,001$ рад, $b - 0,01745$ рад, $v - 0,087$ рад

пространственным объемом $\Delta r^* = \pi R_d$ и сеткой временного разрешения $\Delta t_k = \Delta t_k c$.

4. Результаты модельных оценок

Результаты модельных оценок в полном объеме и их физический анализ будут приведены в последующих сообщениях. Там же будут обсуждаться вопросы, связанные с проблемой идентификации спектров ЛИФ в условиях активных атмосферных помех на основе метода искусственных нейронных сетей (ИНС).

Далее для иллюстрации работоспособности предложенного алгоритма метода Монте-Карло приведем один расчетный пример, который связан с оценкой возможных искажений спектра флуоресценции одного из важнейших вторичных метаболитов, –1Н-Indole (индол) [51]. Индол активно проявляет себя в листовных и травянистых растениях, приходящих в стрессовое состояние при внешнем воздействии ряда химически агрессивных веществ. Кроме того, индол эффективно флуоресцирует при возбуждении 4-й гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате $\lambda_i = 266$ нм.

Параметры детектора и другие граничные условия, определяющие область оценки искомым функционалов вида (25), соответствуют реальной конструкции флуоресцентного лидара, функционирующего в лаборатории лидарных методов ИОА СО РАН, за исключением того, что оценки дополнены результатами для широкоугольного приема, характерного для флуоресцентного лидара со спектральным прибором в канале приема излучения. Традиционные оптические характеристики атмосферы, т.е. значения коэффициентов оптического взаимодействия среды и индикатрис рассеяния, задаются на основании известных оптических моделей [46].

На рис. 2 приведены пространственно-разрешенные спектры ЛИФ, рассчитанные для модели туманной дымки, $\sigma = 0,005 \text{ м}^{-1}$, содержащей изотропно распределенные центры флуоресценции.

Трансформация спектров (см. рис. 2) отражает относительный рост интенсивности коротковолновой компоненты флуоресцентного сигнала («посиление спектра»). Трансформация является следствием упругого многократного рассеяния флуоресцентного излучения по мере увеличения угла поля зрения детектора: $\varphi_d = 0,001; 0,01745; 0,087$ рад. Глубина прихода сигнала, указанная номерами кривых (1–6), составляла соответственно 50; 100; 150; 200; 250 и 300 м. Следует заметить, что возникший в коротковолновой части спектра максимум кривых на рис. 2, в практически целиком обусловлен сигналом многократного рассеяния и не несет полезной информации о спектральном характере ЛИФ. Это заставляет с осторожностью подходить к перспективам использования широкоугольных систем оптического детектирования в лидарных системах.

В заключение отметим, что, имея в виду дальнейшее применение математического аппарата ИНС, все спектральные кривые на рис. 2 привели к виду плотности вероятности, т.е. численно нормировали к единице. Это позволяет также визуально оценить качественную трансформацию спектров независимо от глубины проникновения лидарного сигнала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 07-01-00509, 07-05-00926.

1. Креков Г.М., Кавкьянов С.И., Крекова М.М. Интерпретация сигналов оптического зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1987. 185 с.
2. 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.
3. Sathyendranath S., Platt T. Ocean-color model incorporating transspectral processes // Appl. Opt. 1998. V. 37. P. 2216–2227.
4. Melfi S.H. Remote measurement of the atmosphere using Raman scattering // Appl. Opt. 1972. V. 11. P. 1605–1610.
5. Whitman D.N. Examination of traditional Raman lidar technique // Appl. Opt. 2003. V. 42. P. 2571–2608.
6. Межерис П. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
7. Gelbwachs J., Dirnhaum M. Fluorescence of atmospheric aerosol and lidar implications // Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 2442–2447.
8. Fry E.S., Emery Y., Quan X., Katz J.W. Accuracy limitations on Brillouin lidar measurements of temperature and sound speed in the ocean // Appl. Opt. 1997. V. 36. P. 6887–6894.
9. Mishina E.D., Misurgaev T.V., Nikulin A.A., Novak V.R., Rasing Th., Aksamitov O.A. Hyper-Rayleigh scattering from Langmuir films of C₆₀ and its derivatives // J. Opt. Soc. Amer. 1999. B./V. 16. P. 1692–1696.
10. Chance K.V., Spurr J.D. Ring effect studies: Rayleigh scattering including molecular parameters for rotational Raman scattering, and Fraunhofer spectrum // Appl. Opt. 1997. V. 36. P. 5224–5229.
11. Креков Г.М., Крекова М.М., Статистическое моделирование трансспектральных процессов при лазерном зондировании окружающей среды: I. Рамановское рассеяние. // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 10. С. 845–853.
12. Topics in Fluorescence Spectroscopy. V. 5. Nonlinear and Two-Photons-Induced Fluorescence / Ed. by R. Lacovicz. N. Y.: Kluwer Acad. Pub., 2002. 551 p.
13. Harriman A. Photophysical processes in condensed phases // Photochem. 2001. V. 32. P. 15–46.
14. Liu C.H., Das B.B., Glassman W.L., Tang G.C. Raman fluorescence and time-resolved light scattering as optical diagnostic techniques to separate diseased and normal biomedical media // J. Photochem. and Photobiol. 1992. V. 16. P. 187–209.
15. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light scattering methods and instruments for medical diagnosis. Bellingham: SPIE Opt. Engng. Press, 2000. 315 p.
16. Кондратьев К.Я., Поздняков Д.В. Оптические свойства природных вод и дистанционное зондирование фитопланктона. Л.: Наука, 1988. 183 с.
17. Hoge F.E., Swift R.N. Absolute tracer dye concentration using airborne laser – induced water Raman backscatter // App. Opt. 1981. V. 20. P. 1191–1201.
18. Bristow M., Nielson D., Bundy D., Furtek R. Use of water Raman emission to correct airborne laser fluorosensor data for effects of water optical attenuation // Appl. Opt. 1981. V. 20. P. 2889–2906.
19. Gelbwach J., Birnbaum M. Fluorescence of atmospheric aerosols and lidar implication // Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 2442–2447.
20. Brinksma E.J., Mijer Y.J., McDermid I.C. First lidar observations of mesospheric hydroxyl // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 21. P. 1–54.
21. Yeh S.-D., Browell E.V. Shuttle lidar fluorescence investigation. 1.: Analysis of Na and K measurements // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 2365–23274.
22. Lidar: Range – Resolved Optical Remote Sensing of the Atmospheric / Ed. by Claus Weitkamp. Springer Science + Business Media Inc., Singapore. 2005. 451 p.
23. Rairoux P., Schillinger H., Niedermeier S., Rodrigues M., Ronneberger F. Remote sensing of the atmosphere using ultrashort laser pulses // Appl. Phys. 2000. V. 71. P. 573–580.
24. Buehler Ch., Dong C.Y., So P.T.C., French T., Gratton E. Time-resolved polarization imaging by pump-probe (stimulated emission) fluorescence microscopy // Biophys. J. 2000. V. 79. P. 536–549.
25. Clericetti A., Calpini B., Durieux E., Van Bergh H. Pump-and-probe lidar for *in situ* probing of atmospheric chemistry // Proc. SPIE. 1992. V. 1714. P. 291–302.
26. Chehalyuk A.M., Hoge F.E., Wright C.W., Swift R.N., Yungel J.K. Airborne test of laser pump-and-probe technique for assessment of phytoplankton photochemical characteristics // Photosynth. Res. 2000. V. 66. P. 35–56.
27. Gunter K.P., Dahn H.-G., Ludeker W. Remote sensing vegetation status by laser-induced fluorescence // Remote Sens. Environ. 1994. V. 47. P. 10–17.
28. Ounis A., Cerovic Z.G., Briantais J.M., Moya I. Dual-excitation FLIDAR for the estimation of epidermal UV absorption in leaves and canopies // Remote Sens. Environ. 2001. V. 76. P. 3–48.
29. Kaye P.H., Barton J.E., Hivst E., Clarc J.M. Simultaneous light scattering and intrinsic fluorescence measurement for the classification of airborne particles // Appl. Opt. 2000. V. 39. P. 3738–3745.
30. Hill S.C., Pinnick R.G., Niles S., Fell N.F., Pan Y., Bottiger J., Bronk B.V., Holler S. Fluorescence from airborne microparticles: dependence of size, concentra-

- tion of fluorophorus, and illumination intensity // Appl. Opt. 2002. V. 41. P. 4432.
31. *Гришин А.И., Матвиенко Г.Г., Харченко О.В., Тимофеев В.И., Клишкин В.М., Соколов В.Г., Астафурова Т.П., Зотикова А.П.* Дистанционная оценка состояния фотосинтетического аппарата в растениях методом индуцируемой лазером флуоресценции // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 4. С. 334–337.
 32. *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.
 33. *Balichenko S., Dudelzak A., Poryvkina L.* Laser remote sensing of coastal and terrestrial pollution by FLS-LIDAR // EARSel Proc. 2004. V. 3. P. 1–7.
 34. *Gray P.C., Shokair I.R., Rosental S.E., Tisone G.C., Wagner Y.S., Rigdon L.D.* Distinguishability of biological material by use of ultraviolet multispectral fluorescence // Appl. Opt. 1998. V. 37. P. 6037–6041.
 35. *Cristesen S., Merrow C., DeSha M., Wong A.* UV fluorescence lidar detection of bioaerosols // Proc. SPIE. 2004. V. 2222. P. 228–237.
 36. *Fadeev V.V., Dolenko T.A., Filippova E.V., Chubarov V.V.* Saturation spectroscopy as a method for determining the photophysical parameters of complicated organic compounds // Opt. Commun. 1999. V. 166. P. 25–33.
 37. *Shreiberg U.* Detection of rapid induction kinetics with a new type of high frequency modulated chlorophyll fluorometer // Photosynth. Res. 1986. V. 9. P. 261–272.
 38. *Доленко С.А., Гердова И.В., Доленко Т.А., Фадеев В.В.* Лазерная флуоресценция смесей сложных органических соединений с использованием искусственных нейронных сетей // Квант. электрон. 2001. Т. 31. С. 834–838.
 39. *Moshon D., Vrindts E., Ketelaere B., Baerdemaek J., Ramon H.* A neural network based plant classifier // Computers and Electronic in Agriculture. 2001. V. 31. P. 5–16.
 40. *Chandrasekhar S.* Radiative transfer. N.Y.: Dover, 1960. 395 p.
 41. *Monte Carlo Method in atmospheric Optics* / Ed by *G.I. Marchuk.* Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. 206 p.
 42. *Фано У., Спенсер Л., Бергер М.* Перенос гамма-излучения. М.: Госатомиздат, 1963. 284 с.
 43. *Computing Method in Reactor Physics* / Ed. by *H. Greenspan, Gordon and Breach* // Science. P. 1. N.Y.; London; Paris, 1972. 372 p.
 44. *Матвиенко Г.Г., Веретенников В.В., Креков Г.М., Крекова М.М.* Дистанционное зондирование атмосферных аэрозолей с использованием фемтосекундного лидара белого света // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 12. С. 1107–1115.
 45. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 672 с.
 46. *Зуев В.Е., Креков Г.М.* Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 256 с.
 47. *Haltrin V.I., Kattawar G.W.* Self-consistent solution to the equation transfer with elastic and inelastic scattering in oceanic optics. I. Model // Appl. Opt. 1993. V. 32. P. 5356–5367.
 48. *Креков Г.М., Шаманаева Л.Г.* Статистические оценки спектральной яркости сумеречной земной атмосферы // Атмосферная оптика. М.: Наука, 1974. С. 180–186.
 49. *Agranovich V.M., Galanin M.D.* Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1982. 866 p.
 50. *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.
 51. *Escolastico C., Torres M.A., Santa Maria M.D., Clarumunt R.M.* Spectroscopic properties of two highly substituted PAH heteroanalogues: octakis(pyrazol-1-yl)naphthalene and octakis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)naphthalene // ARKIVOC. 2000. V. 1. Part 4. P. 612–626.
 52. *Gordon H.R.* The diffuse reflectance of the ocean: the theory of its augmentation by chlorophyll a fluorescence at 685 nm // Appl. Opt. 1979. V. 18. P. 1161–1166.
 53. *Preisendorfer R.W., Mobley C.D.* Theory of fluorescent irradiance fields in natural waters // J. Geophys. Res. D. 1988. V. 93. P. 10831–10855.
 54. *Hoge F.E.* Beam attenuation coefficient retrieval by inversion airborne lidar-induced chromophoric dissolved organic matter fluorescence. I. Theory // Appl. Opt. 2006. V. 45. P. 2344–2351.
 55. *Davison B.* Neutron Transport Theory. Clarendon, Oxford. 1957. P. 255–284.
 56. *Иванов В.В.* Перенос излучения и спектры небесных тел. М.: Наука, 1969. 472 с.
 57. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
 58. *Gumbel J., Witt G.* Monte Carlo studies of the resonance fluorescence technique for atmospheric atomic oxygen measurements // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1997. V. 58. P. 1–17.
 59. *Креков Г.М., Скоринов В.Н.* Решение задачи переноса излучения в частотах спектральных линий методом Монте-Карло // Тезисы докл. II Всесоюз. симпоз. по распространению лазерного излучения в атмосфере. Томск, 1973. С. 176–178.
 60. *Schroeder M., Barth H., Reuter R.* Effect of inelastic scattering on underwater daylight in the ocean: model evaluation, validation, and first results // Appl. Opt. 2003. V. 42. P. 4244–4260.
 61. *Forster T.* Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz // Ann. Phys. (BRD). 1948. B. 2. S. 55–75.
 62. *Тимофеев В.И.* Частное сообщение.

G.M. Krekov, M.M. Krekova. **Statistical modeling of trans-spectral processes in lidar sensing of the environment. 2. Laser-induced fluorescence.**

As a result of theoretical studies, a new form of transfer equations (TE) is proposed, strictly speaking, a system of transfer equations describing the process of the wide-band radiation transfer in dispersion media. In the framework of the Monte Carlo method, the algorithm of numerical solution of the TE system is improved, which allows calculation of the spatial-temporal and spectral LIF characteristics in actual experimental boundary conditions. Numerical estimates demonstrate the efficiency of the proposed method and confirm a necessity of taking into account of the multiple scattering background when using wide-angle receiving apertures. In the future, it is supposed to take into account the phenomenon of the energy resonance transfer at spontaneous fluorescence in many-component systems.