

УДК 551.46.086

© М. Е. Ли*, Е. Б. Шибанов, 2024

Морской гидрофизический институт РАН, ул. Капитанская д. 2, Севастополь, 299011

*michael.lee.mhi@gmail.com

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СПЕКТРАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА МОРСКОЙ ВОДОЙ В КОНИЧЕСКОЙ ОТРАЖАЮЩЕЙ КЮВЕТЕ С ИНТЕГРИРУЮЩЕЙ СФЕРОЙ

Статья поступила в редакцию 05.03.2024, после доработки 29.07.2024, принята в печать 17.09.2024

Аннотация

Определение спектрального поглощения света в море всегда сталкивается с трудностями сбора на приемном устройстве одновременно как лучей, прошедших определенное расстояние в среде после поглощения, так и всех рассеянных на этом пути фотонов. В применяющихся в настоящее время методах сбор всех рассеянных лучей осуществить не удастся, поэтому приходится учитывать влияние потерянных фотонов на величину поглощения путем теоретического моделирования с последующей коррекцией значений. Предложен новый подход к определению спектрального поглощения света морских вод пропусканием расходящегося пучка сквозь измеряемую среду, помещенную в двустенную коническую отражающую кювету с интегрирующей сферой в качестве светоприемного коллектора. Применением расходящегося пучка можно увеличить длину конической кварцевой кюветы и, за счет повышения чувствительности, обеспечить определение спектрального поглощения света в большем диапазоне прозрачности морских вод. Для компенсации влияния возвращающегося в двустенную кювету диффузного излучения сферы на величину поглощения предложена двухлучевая схема с нормировкой по опорному потоку. Показано, что новый подход позволяет перенаправить к приемнику практически весь рассеянный свет и таким образом минимизировать ошибки определения поглощения света в слабо поглощающей среде. Для количественной оценки преимуществ нового способа были проведены расчеты геометрических параметров распространения рассеянного света для двустенной конусной кварцевой кюветы.

Ключевые слова: поглощение света, рассеивающая среда, полное внутреннее отражение, двустенная конусная кювета, угол рассеяния, ход лучей, интегрирующая сфера

UDC 551.46.086

© М. Е. Lee*, Е. Б. Shybanov, 2024

Marine Hydrophysical Institute RAS, Kapitanskaya st., bldg 2, Sevastopol, 299011, Russia

*michael.lee.mhi@gmail.com

A NEW APPROACH TO DETERMINING THE SPECTRAL LIGHT ABSORPTION OF SEAWATER BY A CONICAL REFLECTING CUVETTE WITH AN INTEGRATING SPHERE

Received 05.03.2024, Revised 29.07.2024, Accepted 17.09.2024

Abstract

Determining the light spectral absorption in the sea always encounters difficulties in collecting at the receiving device simultaneously both the rays that have traveled a certain distance in the medium after absorption and all the photons scattered along this path. In the currently used methods, it is not possible to collect all the scattered rays, so it is necessary to take into account the effect of lost photons on the absorption value through theoretical modeling and subsequent correction of the values. A new approach to determining the seawaters spectral absorption of light is proposed by passing a diverging beam through the measured

Ссылка для цитирования: Ли М.Е., Шибанов Е.Б. Новый подход к определению спектрального поглощения света морской водой в конической отражающей кювете с интегрирующей сферой // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2024. Т. 17, № 3. С. 9–20. doi:10.59887/2073–6673.2024.17(3)–1

For citation: Lee M.E., Shybanov E.B. A New Approach to Determining the Spectral Light Absorption of Seawater by a Conical Reflecting Cuvette with an Integrating Sphere. *Fundamental and Applied Hydrophysics*. 2024;17(3):9–20. doi:10.59887/2073–6673.2024.17(3)–1

medium placed in a double-walled conical reflecting cuvette with an integrating sphere as a light-receiving collector. By using a diverging beam in a conical quartz cuvette, it was possible to extend it and, thus, ensure the determination of spectral absorption of light in a larger range of seawaters transparency. To compensate the influence of the diffuse radiation of the sphere returning to the double-walled cuvette on the absorption value, a two-beam scheme with normalization to the reference flux was used. It is shown that the new approach makes it possible to redirect almost all scattered light to the receiver and thus minimize errors in determining light absorption in a weakly absorbing medium. To quantify the advantages of the new method, calculations were carried out of the geometric parameters of the scattered light propagation for a double-walled conical quartz cuvette.

Keywords: light absorption, scattering medium, total internal reflection, double-walled conical cuvette, scattering angle, ray path, integrating sphere

1. Введение

Проникновение солнечного света в глубины моря определяется закономерностями его распространения в слабо поглощающей светорассеивающей среде, какой фактически является морская вода. При этом главными факторами, определяющими прохождение лучей света в толщу моря, являются спектральные свойства поглощения и рассеяния в воде, а также геометрия освещения, погодные условия и состояние поверхности. Поглощение света в море является суммой поглощений собственно самой воды, растворенных в ней окрашенных веществ, а также органических и минеральных взвесей. В прозрачных морских водах избирательное поглощение света является важным элементом, необходимым для производства первичной продукции, а поглощение и рассеяние фитопланктона фактором формирования подводного светового поля открытых акваторий океанов и чистых водоемов. Результатом такой трансформации проникающего в море солнечного света являются спектральные особенности восходящего из моря излучения, которые регистрируются спутниковыми сканерами цвета океана из космоса [1]. Для интерпретации данных спутниковых сканеров цвета весьма важно проводить спектральные измерения величины поглощения в море в приповерхностных слоях, особенно в прозрачных водах. Наиболее часто для этих целей применяются различные вариации метода измерения поглощения *in situ* в кварцевой цилиндрической кювете с использованием явления полного внутреннего отражения для сбора рассеянных лучей [2]. Известно, что при определении поглощения света морской водой наибольшей трудностью является именно устранение сильного влияния ослабления от рассеяния на конечный результат. Проблема в том, каким образом добиться того, чтобы на приемном устройстве собрать как пучок, прошедший определенное расстояние в среде после поглощения, так и весь рассеянный на этом пути свет. В методах с цилиндрической кюветой полный сбор всех рассеянных лучей осуществить не удастся, поэтому приходится учитывать это путем теоретического моделирования с последующей коррекцией значений. Для относительно прозрачной морской воды трудности сбора рассеянных лучей возрастают многократно из-за того, что в море рассеяние настолько преобладает над поглощением, что существующие методы определения поглощения света не позволяют получать достоверные данные пригодные для использования в задачах по восстановлению примесей по цвету моря или в моделировании. Исходя из диапазона изменчивости коэффициента яркости моря в спектральном интервале, где поглощением чистой воды можно пренебречь, а также пользуясь информацией о характерных величинах параметра асимметрии индикатрис рассеяния [3], можно оценить, что соотношение между показателем ослабления света от рассеяния и от поглощения может достигать значений 20 и выше при интенсивном цветении кокколитофорид.

Следует иметь в виду, что в данном случае речь идет именно об относительно чистых водах, а не о специально приготовленных в лаборатории идеально чистых (pure water) или особо чистых океанских водах, для которых прямые методы определения поглощения света не применимы из-за того, что невозможно собрать на приемном устройстве весь рассеянный свет с измерительных баз длиной до десятка метров. Определение спектрального поглощения света для таких идеально чистых вод возможно лишь косвенными способами — методом, основанном на использовании характеристик подводного светового поля проникающего солнечного излучения в наиболее чистых водах отдельных акваторий Мирового океана [4], а для искусственных идеально чистых вод — сложным уникальным методом с двумя интегрирующими полостями [5].

2. Материалы и методы

Интегрирующая сфера часто используется для регистрации спектра поглощения в пробах морской воды, взятых в областях моря с большой мутностью. Если кювета с пробой помещается внутрь сферы, потери на рассеяние устраняются, но регистрируемый спектр страдает от других искажений. Этих искажений можно избежать, поместив кювету с пробой вне сферы, но, поскольку при этом часть рассеянного света неизбежно не доходит до интегрирующей сферы, записанный спектр страдает от остаточных потерь

на рассеяние. Главным образом это относится к свету, рассеянному образцом под углами, близкими и превышающими 90° , которые не достигают приемного отверстия интегрирующей сферы. Поэтому спектр, зарегистрированный в этих условиях, не может быть отождествлен с истинным спектром поглощения исследуемого образца. Даже полный сбор в интегрирующей сфере всего рассеянного в образце света не является гарантией получения истинных спектров поглощения. Отсюда распространенное мнение, что измерение истинного поглощения морской воды со взвесями поглощающих частиц с неизвестными характеристиками рассеяния практически трудно реализовать в обычных спектрофотометрах, оборудованных интегрирующими сферами, если образец находится вне сферы [6].

В то же время, при низкой концентрации взвеси и растворенного органического вещества в морской воде, искажения достаточно малы, чтобы казаться вполне допустимыми, хотя измеренное поглощение выше, чем при подходе, отстаиваемом здесь. Связано это с особенностями рассеяния света в морской воде, в которой рассеяние в прямом направлении значительно преобладает над рассеянием в других, особенно обратных направлениях. Многими исследователями при определении поглощения света предложено ограничиваться тем, чтобы направлять внутрь интегрирующей сферы только свет, выходящий из образца в прямом направлении, что достигается размещением образца снаружи, но рядом с входным отверстием интегрирующей сферы [6–13]. При таком использовании интегрирующая сфера служит для увеличения угла восприятия детектора и становится эквивалентной светоприемному коллектору с почти идеальными характеристиками.

Как альтернатива этим методам были предложены способы определения спектральных характеристик поглощения морских вод, в которых измеряемая среда заполняет весь внутренний объем интегрирующей сферы. В качестве примера можно привести портативный спектрофотометр, разработанный на кафедре биофизики биологического факультета МГУ [14]. В этом спектрофотометре отобранная в исследуемых акваториях из разных горизонтов морская вода без предварительной подготовки заливается в сферическую кварцевую колбу, обложенную по всей внешней поверхности диффузно отражающим флуориолоном (Fluorilon 99- W^{TM}) с очень высоким коэффициентом отражения. При этом методе заполненная морской водой интегрирующая сфера не может полностью обеспечить сферическую симметрию из-за освещения коллимированным пучком и наличия зеркальной компоненты отражения, связанной с кварцевой оболочкой. Тем не менее тщательный анализ, проведенный в работе [15], показал, что при соответствующей градуировке спектрофотометра по эталонному водному раствору можно получать вполне удовлетворительные данные по спектрам поглощения света морских вод.

Для особого случая идеально чистых вод предложен метод с двумя интегрирующими полостями, находящимися одна внутри другой: внутренней, заполняемой водой, и внешней, создающей в измеряемой среде внутренней полости изотропное освещение (ICAM integrating cavity absorption meter [5]). В результате этим методом удалось добиться почти полной независимости от каких-либо эффектов рассеяния, поскольку рассеяние не может изменить изотропный и однородный характер освещения образца. Строгое теоретическое обоснование метода ICAM, рабочие уравнения учета влияния рассеивающих частиц на определение спектрального поглощения особо чистой воды и способы абсолютной калибровки рассмотрены в работе [16]. ICAM использует преимущества высокой отражательной способности стенок интегрирующей полости для достижения очень большой эффективной длины пути за счет многократного прохождения света через образец, обеспечивая тем самым высокую чувствительность к очень малому поглощению. За счет изотропного освещения и очень высокой диффузной отражательной способности интегрирующих полостей ICAM впервые удалось измерить очень малые спектральные показатели поглощения света, практически не зависящие от эффектов рассеяния в образце.

Таким образом, истинный спектр поглощения морской воды в кювете, помещенной внутри или вне сферы, можно зарегистрировать только идеальным способом, в котором в приемном устройстве собирается весь свет, выходящий из мутной среды после однократного рассеяния при минимальном количестве отражений от стен кюветы. В настоящее время этого достичь в полной мере пока не удастся. В методах с заполняемой морской водой интегрирующей сферой также не удастся достичь полной независимости определений поглощения света от влияния рассеянного света, а методы с двумя интегрирующими полостями являются уникальными установками, не приспособленными для работ в условиях морских экспедиций.

3. Концепция нового подхода

В работе [17] нами предложен новый способ определения поглощения с применением конусной кварцевой кюветы с конусным отражателем как альтернатива применяющимся в настоящее время методам с цилиндрической кюветой. В ней было показано, что применение конусной кварцевой кюветы с конусным

отражателем позволяет более эффективно перенаправлять и собирать практически полностью все рассеянные лучи на приемном коллекторе, и за счет этого определять поглощение света в среде без необходимости проводить дополнительную коррекцию данных путем теоретического моделирования. Геометрические параметры этого способа таковы, что его применение для относительно прозрачных вод затруднено из-за недостаточной для этих целей длины измерительной базы.

В связи с этим была предложена новая концепция подхода к определению спектрального поглощения света в более широком диапазоне изменений оптических свойств морских вод, основанная на использовании интегрирующей сферы, соединенной по входу с двустенной кварцевой конической кюветой, внешняя стенка которой зеркальная с высоким коэффициентом отражения и отделена от внутренней стенки небольшим воздушным зазором для обеспечения в ней полного внутреннего отражения [18]. При этом важно было учесть взаимодействие диффузного излучения интегрирующей сферы с исследуемой средой кварцевой конусной кюветы, для компенсации которой применена двухлучевая схема (рис. 1).

Работа схемы. Определение спектрального поглощения света морской водой, представленное на рис. 1, происходит следующим образом. Луч света от источника с монохроматором 1 формирует с помощью объектива 2 расходящийся пучок под углом, совпадающим с углом конуса двустенной кюветы. Вращающимся зеркальным диском с вырезами 3 этот пучок разделяется на измерительный и опорный, которые попеременно направляются на входы интегрирующей сферы. На приемный вход интегрирующей сферы направляется измерительный пучок, прошедший через измеряемую среду в двустенной конусной кювете 9, а опорный — по воздуху на другой вход через призму 4 и объектив 5. В этой схеме через среду пропускается не параллельный, как в применяющихся в настоящее время методах, а расходящийся пучок света под углом, совпадающим с углом конуса кюветы. Это дает больше возможностей увеличивать длину кварцевой конусной кюветы и тем самым обеспечить возможность определения поглощения света в более прозрачных водах. Увеличению длины измерительной базы способствовало также то, что внутренняя конусная кварцевая кювета вплотную вложена во внешний зеркальный конус с тонким воздушным зазором между ними. В итоге получилась двустенная конусная кювета, в которой

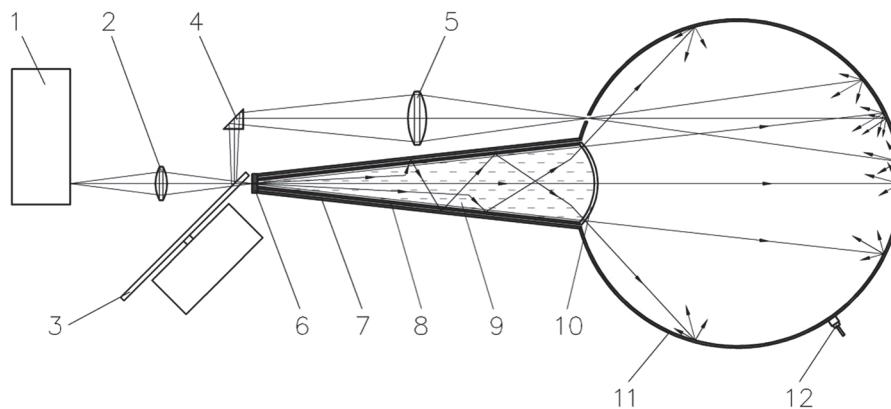


Рис. 1. Схема определения спектрального поглощения света морской водой в двустенной конусной кварцевой кювете с интегрирующей сферой: 1 — источник света с монохроматором; 2 — объектив источника света; 3 — зеркальный диск с вырезами, вращающийся электродвигателем; 4 — прямоугольная призма; 5 — объектив опорного луча; 6 — входной иллюминатор; 7 — внешняя стенка двустенной кюветы с зеркальным покрытием; 8 — конусная кварцевая кювета, обеспечивающая полное внутреннее отражение рассеянных лучей в прямом направлении; 9 — морская вода; 10 — выходной иллюминатор; 11 — интегрирующая сфера; 12 — приемный световод спектрометра

Fig. 1. Scheme for determining the spectral absorption of light by seawater in a double-walled conical quartz cell with an integrating sphere: 1 — light source with a monochromator; 2 — light source lens; 3 — mirror disk with cutouts, rotated by an electric motor; 4 — rectangular prism; 5 — reference beam lens; 6 — entrance port; 7 — outer wall of a double-walled cuvette with a mirror coating; 8 — conical quartz cuvette, providing total internal reflection of scattered rays in the forward direction; 9 — sea water; 10 — exit port; 11 — integrating sphere; 12 — receiving light guide of the spectrometer

весь рассеянный поток света, испытывающий полное внутреннее отражение, перенаправляется практически без потерь в сторону большого входного отверстия интегрирующей сферы. При этом в потоке света, достигающем полости интегрирующей сферы, преобладают лучи, рассеянные в малые углы и прошедшие сквозь среду в кювете без соприкосновения со стенкой или испытав одно-два отражения. Это объясняется характерной особенностью морской воды, в которой распространение света происходит узким пучком в пределах от 0 до 10 градусов из-за пика на несколько порядков в индикатрисе рассеяния в этой области углов [19]. Расчеты показывают, что из-за вытянутости индикатрисы рассеяния морской воды доля всех рассеянных лучей, прошедших через кювету без взаимодействия со стенкой или путем полного внутреннего отражения, составляет порядка 93 %. За пределами области полного внутреннего отражения часть рассеянных под большими углами лучей при взаимодействии со стенкой кюветы выходит из нее в воздушный зазор, а часть отражается обратно в среду. Вышедшие из кюветы лучи в воздушном зазоре отражаются от зеркального слоя внешнего конуса и возвращаются вновь внутрь кюветы в водную среду, но с углом меньшим на величину угла конуса. Такое уменьшение угла происходит при каждом последующем отражении, и по достижении углов области полного внутреннего отражения эти лучи уже не могут выйти из кюветы и перенаправляются к интегрирующей сфере только внутри кварцевой конусной кюветы (рис. 1). Для отраженной части рассеянных под большими углами лучей все происходит в той же последовательности. Поскольку отражение и преломление лучей на поверхности кварцевой кюветы происходит практически без потерь, то все рассеянные под большими углами лучи, порядка 6 %, в итоге окажутся перенаправленными внутрь сферы. Только 1 % рассеянных лучей, испытавших слишком большое число отражений, поглотится на зеркальном покрытии внешней стенки двустенной конической кюветы и на ее поверхностях, соприкасающихся с водой. В результате до сферы не доходят не только эти, а также поглощенные в среде лучи, а все рассеянные по длине кюветы лучи и лучи, не испытавшие ослабления, оказываются внутри интегрирующей сферы. Все эти лучи, попав внутрь интегрирующей сферы, после многократных диффузных отражений, создают равномерное освещение по всему внутреннему объему сферы, которое зависит только от спектрального поглощения света в исследуемой водной среде. Описанная схема определения поглощения света морских вод представляет собой объединение модифицированного нами способа [17] с методом измерений поглощения света в интегрирующей сфере. Такое объединение представляет собой новый концептуальный подход, в котором положительные свойства каждого из способов, суммируясь, дают новые качества, дополняющие существующие в настоящее время методы. Главным преимуществом является то, что диапазон определения поглощения света может быть расширен в сторону более прозрачных вод за счет удлинения пути прохождения света в среде. Использование интегрирующей сферы с высоким коэффициентом диффузного отражения в качестве светоприемного коллектора, собирающего и равномерно распределяющего по всей внутренней поверхности все выходящие из двустенной кварцевой кюветы лучи, позволяет значительно повысить качество определения спектрального поглощения света в широком диапазоне изменений оптических свойств морских вод. Для проведения теоретических расчетов были подобраны наиболее соответствующие реальным морским условиям геометрические параметры определения спектрального поглощения света в море:

- длина кварцевой конусной кюветы (измерительной базы) — 0,25 м;
- длина внешнего зеркального отражателя — 0,25 м;
- угол конуса кварцевой кюветы и зеркального отражателя — 8°;
- угол расходящегося пучка света — 8°;
- диаметр интегрирующей сферы — 0,15 м;
- диаметр приемного отверстия интегрирующей сферы — 0,04 м.

4. Теоретические аспекты использования интегрирующей сферы

В данной работе предлагается использовать интегрирующую сферу в качестве коллектора. Лучи, вышедшие из конуса, образуют неоднородное поле яркости, и предназначение сферы состоит в равномерном распределении яркости по поверхности сферы. Интегрирующие сферы характеризуются коэффициентом усиления, который зависит от материала поверхности — ее альбедо. Конус крепится к входному торцу сферы — иллюминатору, который также может отражать свет. Величины входного зрачка опорного канала и выходного зрачка для фотодетектора выполнены пренебрежимо малыми, чтобы их не учитывать при определении альбедо интегрирующей сферы. Пусть a_s — альбедо поверхности сферы, a_c — альбедо конуса, заполненного водой, s — доля поверхности сферы, занимаемая конусным выходным торцом. Тогда среднее

альbedo всей системы $\bar{a} = (1-s) \cdot a_s + s \cdot a_c$. Коэффициент усиления, согласно теории шара, равен сумме геометрической прогрессии $K = \bar{a} + \bar{a}^2 + \bar{a}^3 + \dots = \frac{\bar{a}}{1-\bar{a}}$. Для идеальной сферы альbedo ее поверхности близко к единице. Тогда в формуле для коэффициента усиления

$$K = \frac{1-s \cdot (1-a_c)}{s \cdot (1-a_c)} \approx \frac{1}{s \cdot (1-a_c)}, \quad s \ll 1, \quad (1)$$

где в знаменателе находится малая величина, зависящая от альbedo конуса. Из выражения (1) видно, что с уменьшением доли поверхности, занимаемой входными и выходными отверстиями, увеличивается неопределенность величины коэффициента усиления. Насколько точно можно рассчитать альbedo конуса? Альbedo конуса зависит от качества зеркального покрытия, количества отражений и оптических свойств воды. Величину альbedo конуса можно представить как

$$a_c \approx r_f^n \exp(-a_w \cdot l_{avg}), \quad (2)$$

где r_f — средний коэффициент отражения от стенок конуса, зависящий от угла падения; n — количество отражений; a_w — показатель поглощения света водой; l_{avg} — средняя длина пути луча в воде, отраженного от стенок и вышедшего обратно в сферу.

Альbedo конуса не обладает свойством независимости от угла падения. Так, луч, преломившийся на границе воздух-вода под углом α , изменит свое направление на обратное за счет $(180 - \alpha)/2\beta$ отражений от стенок, при каждом отражении теряя часть энергии (здесь 2β — угол раствора конуса). Длина пути луча в исследуемом образце также зависит от угла распространения света в конусе. Таким образом, характеристика сферы, ее коэффициент усиления, будет аналитически сложно зависеть как от материала зеркальной поверхности конуса, так и от коэффициента поглощения света водой.

Для следующих параметров: длина конуса $L_0 = 250$ мм, коэффициент отражения зеркальной поверхности $r_f = 95\%$, угол раствора конуса $2\beta = 8^\circ$, минимальный диаметр конуса $d_0 = 10$ мм были проведены расчеты геометрии переотраженных лучей в конусе в случае, если диффузный свет падает со стороны шара на границу раздела воздух-вода. Алгоритм расчетов аналогичен описанному ниже с той лишь разницей, что интегрирование проводится не по объему, а по углам на поверхности раздела. Было получено, что при малых величинах поглощения света водой альbedo составляет около 0,371, причем длина пути в среде увеличивается более чем в три раза, т. е. $l_{avg} = 3,17 \cdot L_0$. В величину альbedo также включен френелевский коэффициент отражения от поверхности воды. Количество отражений оказалось равным $n = 21,8$, что означает, согласно формуле (4), сильную зависимость альbedo от коэффициента отражения от стенок конуса и зеркального покрытия. Чтобы избежать неопределенности в величинах коэффициента усиления шара вследствие зависимостей от свойств поверхностей и от оптических свойств воды предлагается схема с опорным сигналом. Для определения коэффициента усиления предлагается проводить опорные измерения с источником света опорного сигнала. Фактически, используя сигнал опорного источника, мы находим калибровочную характеристику прибора в каждой серии измерений. Из общих соображений понятно, что диффузное излучение сферы, возвращаясь в кювету, приведет к изменению величины поглощения, а нормировка на опорный сигнал даст нам искомую величину пропускания $T \approx \exp[-a_w \cdot L_0]$, зависящего в основном от показателя поглощения воды.

5. Расчеты геометрии и хода рассеянных лучей

В описываемом способе определения поглощения света в море очень важно учесть все многообразие особенностей отражения, преломления и поглощения рассеянных лучей при взаимодействии со стенками кварцевой кюветы и внешним конусным зеркальным отражателем для минимизации ошибок от их влияния на конечный результат. Для этого были проведены соответствующие расчеты геометрических параметров распространения рассеянного света с учетом отражения от границ раздела вода-стекло, стекло-воздух и от внешнего конусного зеркального отражателя. В предложенной схеме определения спектрального поглощения используется расходящийся пучок света. Углы распространения рассеянного света связаны с углами рассеяния и координатами точки рассеяния посредством преобразования поворота относительно оси, перпендикулярной плоскости, проходящей через ось конуса и точку рассеяния, на угол расходимости прямого луча χ . Пусть в некоторой точке A прямой свет рассеивается под углом относительно оси конуса θ_0 с азимутом φ_0 , и распространяется в направлении, задаваемым углами θ и φ . Тогда, зная расстояние x от точки A до оси конуса и расстояние r_0 от A до воображаемой вершины конуса, можно выписать следующие соотношения:

$$\cos\theta = \cos\theta_0\cos\chi - \sin\theta_0\sin\chi\cos\varphi_0, \quad (3)$$

$$\sin\varphi = \sin\varphi_0\sin\theta_0 / \sin\theta, \quad (4)$$

$$\sin\chi = x/r_0. \quad (5)$$

Дальнейшие расчеты проводились в соответствии с формулами, приведенными в [17]. Блок-схема алгоритма расчетов показана на рис. 2.

В предлагаемой схеме отражение происходит на трех границах раздела: вода-стекло, стекло-воздух, воздух-зеркало. Этому соответствуют три коэффициента отражения Френеля R_{wg} , R_{ga} , R_m . Суммарный коэффициент отражения вычислялся с учетом многократных переотражений по формулам, аналогичным формулам метода «сложения» слоев [20].

$$Rf = Rf_1 + Rf_2 + Rf_3, \quad (6)$$

$$Rf_1 = R_{wg}, \quad (7)$$

$$Rf_2 = R_{ga} \frac{(1 - R_{wg})^2}{1 - R_{wg} R_{ga}}, \quad (8)$$

$$Rf_3 = R_m \frac{T_{wg}^2}{1 - R_m T_{wg}}, \quad (9)$$

где $T_{wg} = \frac{(1 - R_{wg})(1 - R_{ga})}{1 - R_{wg} R_{ga}}$ есть величина коэффициента пропускания света из воды в воздух через стекло.

Каждому коэффициенту (7)–(9) ставился в соответствие собственный отраженный луч от поверхности

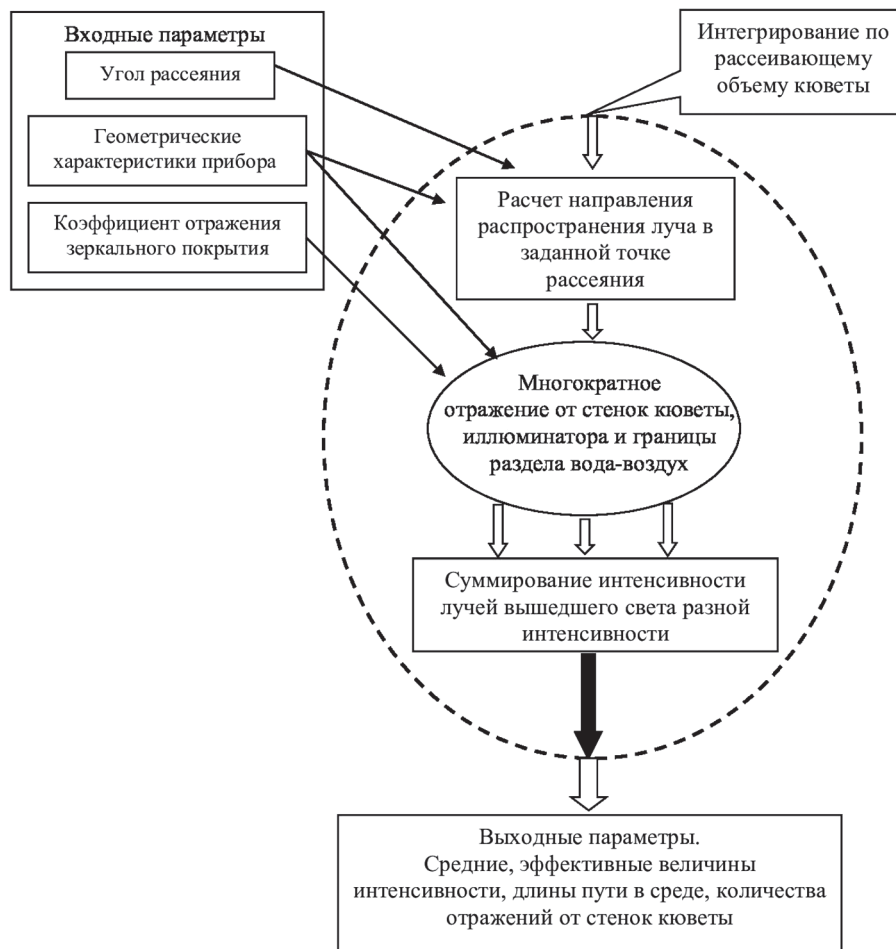


Рис. 2. Блок-схема расчета основных характеристик нового способа определения поглощения света морской водой

Fig. 2. Block diagram for calculating the main characteristics of a new method for determining the absorption of light by sea water

раздела или зеркала, поскольку и стекло и воздушная прослойка имеют конечную толщину. Соотношение между величинами Rf_1 , Rf_2 , Rf_3 сильно зависит от угла падения. Для упрощения алгоритма рассчитывались средневзвешенные геометрические параметры отраженного луча.

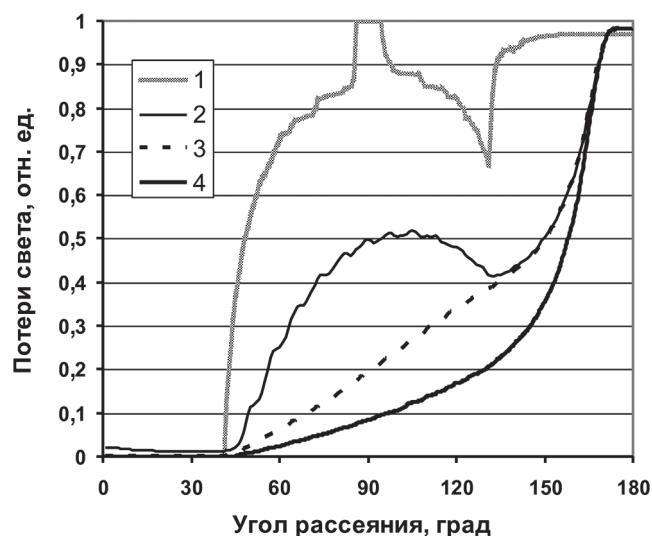
Рассматривались два случая: когда сверху находится идеальный коллектор с нулевым коэффициентом отражения либо свободная водная поверхность. Также учитывалось отражение света от иллюминатора, который считался плоским и отражал по законам Френеля на границах раздела вода-стекло, стекло-воздух. Наличие горизонтальных отражающих поверхностей подразумевает бесконечную последовательность отражений. Итерации проводились до тех пор, пока интенсивность луча не снизится до величины 10^{-4} . В расчетах суммируется количество отражений, определяется полная длина пути и потери света при отражении. Интегрирование проводится по азимутальному углу ϕ_0 , по полному сечению пучка света и по всей длине конуса. Расчеты проведены для следующих параметров: длина конуса $z_{\max} = 250$ мм, угол раствора $2\beta = 8^\circ$, радиус окружности пучка света равнялся минимальному радиусу конуса $r_0 = 5$ мм.

6. Результаты и обсуждения

Основной характеристикой нового подхода определения поглощения является количество света, дошедшего до коллектора. На рис. 3 показана зависимость доли потерь света от угла рассеяния для случаев конусной кварцевой кюветы, заполненной водой, с конусным отражателем, зеркальная поверхность которого имеет коэффициент отражения 0,95 и 0,98. Ось конуса была направлена вертикально. Рассмотрены случаи, когда свет регистрируется после прохождения через свободную поверхность воды и без преломления, когда непосредственно сразу падает на идеальный коллектор. Для сравнения показана зависимость потерь света в классической схеме измерителя ослабления и поглощения света АС9 с использованием цилиндрической кварцевой кюветы без дополнительного отражателя.

Следует предварительно отметить, что случай цилиндрической кюветы ранее был проанализирован математически недостаточно строго в [17], что привело к завышенной оценке потерь. Форма кривой 1 после 42° объясняется зависимостью угла падения луча на боковую поверхность от азимута. Так, при удалении точки рассеяния от центральной оси и при азимуте $\phi \sim 90^\circ$ практически весь луч отразится от боковой поверхности. Заметим, что наличие иллюминатора приводит к тому, что рассеянные лучи в обратном направлении будут переотражаться в направлении к коллектору. Наличие локального минимума кривой 1 на угле примерно 137° объясняется двумя причинами: уменьшением числа отражений от стенок в этом интервале углов с увеличением угла и полным внутренним отражением от иллюминатора. Из рис. 3 видно, что использование конусной кюветы с дополнительным конусным отражателем более выгодно.

Определенные проблемы составляет отражение от поверхности воды, вызывающее появление «горба» на кривой 2 в середине углового диапазона. Это, опять же, связано с френелевским отражением от поверхности, поскольку лучи, падающие на поверхность раздела, будут отражаться обратно в воду. Волнообразный вид кривой объясняется следующим образом. Очевидно, что число отражений от стенок увеличивается с углом рассеяния. Тогда увеличившееся число отражений от конусной поверхности может привести



к тому, что угол падения на границу раздела вода-воздух станет меньше критического, равного углу полного внутреннего отражения. Тем самым, луч, рассеянный под меньшим углом, полностью отразится, а первый луч частично выйдет из измеряемой среды.

Если пути света, рассеянного под разными углами, будут отличаться, то средняя длина пути,

Рис. 3. Потери световой энергии: 1 — цилиндрическая кювета; 2 — конусная кювета, $R_m = 95\%$, свободная поверхность воды; 3 — $R_m = 95\%$, идеальный коллектор; 4 — $R_m = 98\%$, идеальный коллектор

Fig. 3. Light energy losses: 1 — cylindrical cuvette; 2 — conical cuvette, $R_m = 95\%$, free water surface; 3 — $R_m = 95\%$, ideal collector; 4 — $R_m = 98\%$, ideal collector

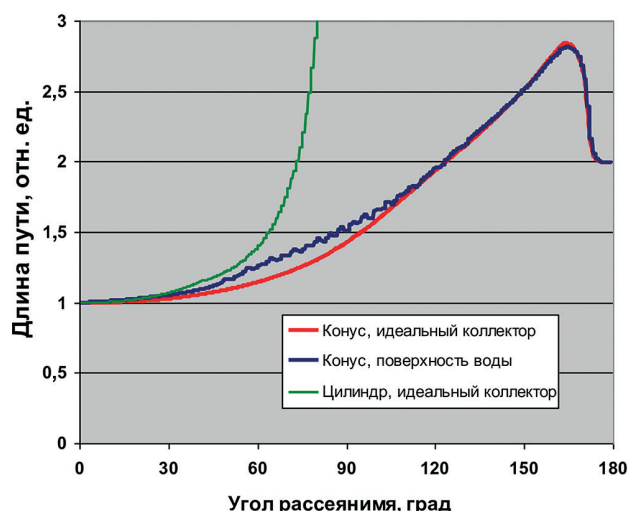


Рис. 4. Относительная длина пути луча света в конусной кювете ($R_m = 0,95 \%$) в сравнении с прибором Заневельда (AC-9) [2]

Fig. 4. Relative path length of a light beam in a conical cuvette ($R_m = 0.95 \%$) in comparison with the Zaneveld device (AC-9) [2]

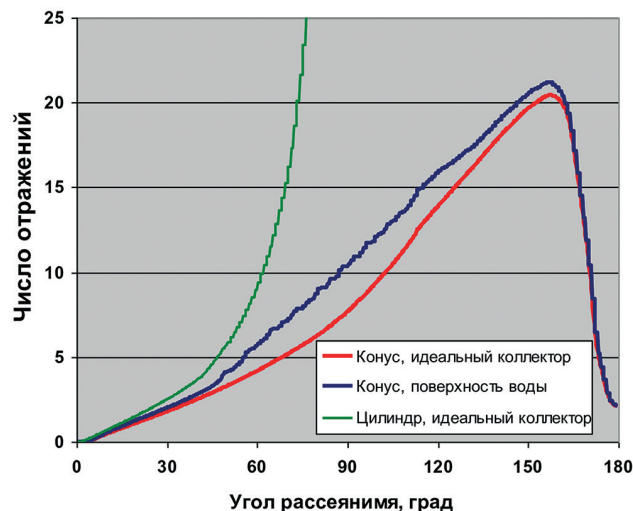


Рис. 5. Число отражений от стенок конусной кварцевой кюветы ($R_m = 0,95 \%$) и цилиндрической кюветы

Fig. 5. Number of reflections from the walls of a conical cuvette ($R_m = 0.95 \%$) and a cylindrical cuvette

необходимая для вычисления показателя поглощения, будет зависеть от его величины. На рис. 4 показана относительная длина пути луча света в конусной кювете ($R_m = 0,95 \%$) в сравнении с прибором Заневельда [2]. Из рисунка видно преимущество конусной кюветы. Согласно расчетам, выполненным для индикатрисы Петцольда, длина пути рассеянных лучей увеличится всего на 3,16 %.

Число отражений не только уменьшает количество света, но и создает неопределенность величины потерь. Проблема заключается в неидеальности поверхностей кварцевой кюветы, неточности задания коэффициента отражения зеркального покрытия, загрязнения кюветы. И чем выше значение числа отражений, тем выше возможность ошибки. Расчеты числа отражений, приведенные на рис. 5, иллюстрируют преимущества использования геометрии конуса.

Как было видно из рис. 3, наибольшая потеря света происходит в области углов рассеяния в задней полусфере. Это означает наличие зависимости потерь света от асимметрии индикатрисы. В соответствие с данными, приведенными в [21], в «чистых» водах Черного моря показатель рассеяния назад на частицах на длине волны 400 нм примерно равен показателю рассеяния назад на молекулах воды. Если использовать параметр асимметрии $K = 58$ индикатрисы Петцольда, тогда получится, что в видимом диапазоне относительный вклад молекулярного рассеяния света черноморской водой составляет менее 3,5 %.

Для оценок потерь света была использована индикатриса Петцольда с вероятностью обратного рассеяния 0,017 и дополнительно были рассчитаны потери света в случае молекулярного рассеяния. Результаты представлены в табл. 1. Пользуясь данными таблицы, вычисляем, что спектральная ошибка в цилиндрической схеме может достигать 2 % от полного светового потока, а в приборе с конусной кюветой $0,03 \cdot 22,7 \% = 0,681 \%$.

Также проведена оценка преимущества использования конусного зеркального отражателя. Доля потерь света в конусной кювете без зеркала заметно выше. Отметим, что использование дополнительного зеркального отражателя в цилиндрической схеме увеличило бы процент выхода световой энергии. Однако такие характеристики, как средняя длина пути и количество отражений не уменьшились бы.

Таблица 1

Table 1

Доля потерь света при разной геометрии кювет и индикатрис
Proportion of light losses for different geometries of cuvettes and indicatrics

Индикатриса рассеяния	Форма кюветы, коэффициент отражения зеркала.			
	Цилиндр	Конус без зеркальной стенки	Конус, $R_m = 0,95$	Конус, $R_m = 0,98$
Индикатриса Петцольда	4,36 %	3,63 %	0,91 %	0,52 %
Молекулярное рассеяние	68,37 %	35,57 %	22,77 %	13,97 %

В расчетную формулу для поглощения света морской водой войдет нормировка измеренных значений I на опорный сигнал I_0 , калибровочная константа C , а также, при необходимости увеличения точности расчета, калибровочные коэффициенты k_1 , k_2 и априорно заданные величины показателей полного рассеяния b и обратного рассеяния b_b .

$$a_w = C - \frac{\ln(I / I_0) + k_1 \cdot b + k_2 \cdot b_b}{(1 + 0,032 \cdot b \cdot L_0) \cdot L_0}. \quad (10)$$

Величина константы C определяется разницей опорного и измерительного тракта. Сомножитель в знаменателе корректирует увеличение длины пути с ростом b при выполнении условия однократного рассеяния. Слагаемые $k_1 \cdot b$ и $k_2 \cdot b_b$ учитывают поглощение света стенками кюветы вследствие рассеяния. Их физический смысл заключается в рассеянии света оптически тонким слоем воды. Согласно величинам доли потерь света при рассеянии, приведенным в табл. 1, $k_1 < 1$ см, а $k_2 \approx 20$ см. Заметим, что в морской воде $k_1 \cdot b > k_2 \cdot b_b$.

7. Заключение

Определение спектрального поглощения света в море всегда сталкивается с трудностями сбора на приемном устройстве одновременно как лучей, прошедших определенное расстояние в среде после поглощения, так и всех рассеянных на этом пути фотонов. В применяющихся в настоящее время методах с использованием явления полного внутреннего отражения в кварцевой трубе сбор всех рассеянных лучей осуществить не удастся, поэтому приходится учитывать влияние потерянных фотонов путем теоретического моделирования с последующей коррекцией значений. В водах с прозрачной морской водой трудности сбора рассеянных лучей в приемнике возрастают настолько, что существующие методы определения поглощения света не позволяют получать достоверные данные пригодные для использования в задачах по восстановлению примесей по цвету моря или в моделировании.

Для решения этой задачи предложен новый подход к определению спектрального поглощения света пропусканием расходящегося пучка сквозь измеряемую среду, помещенную в двустенную коническую отражающую кювету с интегрирующей сферой в качестве светоприемного коллектора. Анализ распространения света через среду двустенной кюветы в интегрирующую сферу и в обратном направлении выявил их взаимное, но неопределенное влияние на величину определения поглощения, зависящее от многих факторов. Чтобы избежать неопределенности в величинах коэффициента усиления шара вследствие зависимостей от отражающих свойств поверхностей и от оптических свойств воды предложена схема с опорным сигналом.

В результате, для компенсации влияния возвращающегося в двустенную кювету диффузного излучения сферы на величину поглощения разработана двухлучевая схема с нормировкой по опорному потоку. Применением расходящегося пучка в конусной кварцевой кювете удалось добиться возможности ее удлинения и таким образом обеспечить возможность определения спектрального поглощения света в более широком диапазоне изменений оптических свойств морских вод.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Морского гидрофизического института РАН № 0827-2021-0002, № FNNN-2024-0012 «Анализ, диагноз и оперативный прогноз состояния гидрофизических и гидрохимических полей морских акваторий на основе математического моделирования с использованием данных дистанционных и контактных методов измерений (шифр «Оперативная океанология»).

Funding

The work was carried out with the financial support of the state assignment of the Marine Hydrophysical Institute of RAS No. 0827-2021-0002, No. FNNN-2024-0012 "Analysis, diagnosis and operational forecast of the state of hydrophysical and hydrochemical fields of marine areas based on mathematical modeling with using data from remote and contact measurement methods (code "Operational Oceanology").

Литература

1. Gordon H.R., Morel A. Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery, a review // Lecture notes on coastal and estuarine studies, vol. 4. New York: Springer Verlag, 1983. 114 p.

2. Ronald J., Zaneveld V., Bartz R. Beam attenuation and absorption meters // Proc. SPIE0489, Ocean Optics VII, (27 September 1984). doi:10.1117/12.943318
3. Левин И.М., Копелевич О.В. Корреляционные соотношения между первичными гидрооптическими характеристиками в спектральном диапазоне около 550 нм // Океанология. 2007. Т. 47, № 3. С. 374–379.
4. Smith R.C., Baker K.S. Optical properties of the clearest natural waters (200–800 nm) // Applied Optics. 1981. Vol. 20, Iss. 2. P. 177–184. doi:10.1364/AO.20.000177
5. Pope R.M., Fry E.S. Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements // Applied Optics. 1997. Vol. 36, Iss. 33. P. 8710–8723. doi:10.1364/AO.36.008710
6. Nelson N.B., Prezelin B.B. Calibration of an integrating sphere for determining the absorption coefficient of scattering suspensions // Applied Optics. 1993. Vol. 32, Iss. 33. P. 6710–6717. doi:10.1364/AO.32.006710
7. Roos A. Interpretation of integrating sphere signal output for nonideal transmitting samples // Applied Optics. 1991. Vol. 30, Iss. 4. P. 468–474. doi:10.1364/AO.30.000468
8. Shibata K., Benson A.A., Calvin M. The absorption spectra of suspensions of living micro-organisms // Biochimica et Biophysica Acta. 1954. Vol. 15, Iss. 4. P. 461–470. doi:10.1016/0006-3002(54)90002-5
9. Latimer P. Apparent shifts of absorption bands of cell suspensions and selective light scattering // Science. 1958. Vol. 127. N 3288. P. 29–30. doi:10.1126/science.127.3288.29
10. Ames J., Duysens L.N.M., Brandt D.C., Methods for measuring and correcting the absorption spectrum of scattering suspensions // Journal of Theoretical Biology. 1961. Vol. 1, Iss. 1. P. 59–74. doi:10.1016/0022-5193(61)90026-1
11. Latimer P., Eubanks C.A.H. Absorption spectrophotometry of turbid suspensions: a method of correcting for large systematic deviations // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1962. Vol. 98, Iss. 2. P. 274–285. doi:10.1016/0003-9861(62)90184-4
12. Bruls W.A.G., J.C. van der Leuin. The use of diffusers in the measurement of transmission of human epidermal layers // Photochemistry and Photobiology. 1982. Vol. 36, Iss. 6. P. 709–713. doi:10.1111/j.1751-1097.1982.tb09493.x
13. Naqvi K. Razi, Melo T.B., Raju B. Bangar, Javorfi T., Garab G. Comparison of the absorption spectra of trimers and aggregates of chlorophyll a/b light-harvesting complex LHC II // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. Vol. 53, Iss. 11. P. 1925–1936.
14. Погосян С.И., Дургарян А.М., Конюхов И.В., Чукунова О.Б., Мерзляк М.Н. Абсорбционная спектроскопия микроводорослей, цианобактерий и растворенного органического вещества: измерения во внутренней полости интегрирующей сферы // Океанология. 2009. Т. 49, № 6. С. 934–939.
15. Глуховец Д.И., Шеберстов С.В., Копелевич О.В., Зайцева А.Ф., Погосян С.И. Измерения показателя поглощения морской воды с помощью интегрирующей сферы // Светотехника. 2017. № 5. С. 39–43.
16. Fry E.S., Kattavar G.W., Pope R.M. Integrating cavity Absorption Meter // Applied Optics. 1992. Vol. 31. P. 2055–2065. doi:10.1364/AO.31.002055
17. Ли М.Е., Шибанов Е.Б. Исследование преимуществ определения спектрального поглощения света в море в кварцевой кювете конусной формы // Труды XII Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы оптики естественных вод». М.: Издательство «ИО РАН», 2023. 267 с. С. 33–40. doi:10.29006/978-5-6051054-4-2-2023
18. Ли М.Е., Шибанов Е.Б. Концепция нового подхода к определению спектрального поглощения света в прозрачной морской воде // Труды XII Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы оптики естественных вод». М.: Издательство «ИО РАН», 2023. 267 с. С. 118–123. doi:10.29006/978-5-6051054-4-2-2023
19. Маньковский В.И. О соотношении между интегральным показателем рассеяния света морских вод и показателем рассеяния в фиксированном направлении // Морские гидрофизические исследования. 1971. № 6 (56). С. 145–154.
20. Takashima T. A new approach of the adding method for computations of emergent radiation of an inhomogeneous plane parallel atmosphere // Astrophysics and Space Science. 1975. Vol. 36. P. 319–328. doi:10.1007/BF00645257
21. Маньковский В.И., Соловьев М.В., Маньковская Е.В. Гидрооптические характеристики Черного моря. Справочник. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. 90 с.

References

1. Gordon H.R. and Morel A. *Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery, a review. Lecture notes on coastal and estuarine studies, vol. 4.* New York: Springer Verlag; 1983. 114 p.
2. Ronald J., Zaneveld J.R.V., Bartz R. Beam attenuation and absorption meters. *Ocean Optics VII, Proc. Soc. Photo Opt. Instrum. Eng.* 1984;489:318–324. doi:10.1117/12.943318
3. Levin I.M. Correlations between the inherent hydrooptical characteristics in the spectral range close to 550 nm. *Oceanology*. 2007;47(3):344–349. doi:10.1134/S000143700703006X
4. Smith R.C., Baker K.S. Optical properties of the clearest natural waters (200–800 nm). *Applied Optics*. 1981;20(2):177–184. doi:10.1364/AO.20.000177

5. Pope R.M., Fry E.S. Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Applied Optics*. 1997;36:8710–8723. doi:10.1364/AO.36.008710
6. Nelson N.B., Prezelin B.B. Calibration of an integrating sphere for determining the absorption coefficient of scattering suspensions. *Applied Optics*. 1993;33:6710–6717. doi:10.1364/AO.32.006710
7. Roos A. Interpretation of integrating sphere signal output for nonideal transmitting samples, *Applied Optics*. 1991;30:468–474. doi:10.1364/AO.30.000468
8. Shibata K., Benson A.A., Calvin M. The absorption spectra of suspensions of living micro-organisms. *Biochimica et Biophysica Acta* 15. 1954;461–470. doi:10.1016/0006-3002(54)90002-5
9. Latimer P. Apparent shifts of absorption bands of cell suspensions and selective light scattering. *Science*. 1958;127:29–30. doi:10.1126/science.127.3288.29
10. Ames J., Duysens L.N.M., Brandt D.C. Methods for measuring and correcting the absorption spectrum of scattering suspensions. *Journal of Theoretical Biology*. 1961;1(1) 59–74. doi:10.1016/0022-5193(61)90026-1
11. Latimer P., Eubanks C.A.H. Absorption spectrophotometry of turbid suspensions: a method of correcting for large systematic deviations. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1962;98(2):274–285. doi:10.1016/0003-9861(62)90184-4
12. Bruls W.A.G., J.C. van der Leuin. The use of diffusers in the measurement of transmission of human epidermal layers. *Photochemistry and Photobiology*. 1982;36:709–713. doi:10.1111/j.1751-1097.1982.tb09493.x
13. Razi Naqvi K., Melo T.B., Bangar Raju B., Javorfi T., Garab G. Comparison of the absorption spectra of trimers and aggregates of chlorophyll a/b light-harvesting complex LHC II. *Spectrochim. Acta Part A*. 1997;53:1925–1936.
14. Pogosyan S.I., Durgaryan A.M., Konyukhov I.V., Chivkunova O.B., Merzlyak M.N. Absorption spectroscopy of microalgae, cyanobacteria, and dissolved organic matter: Measurements in an integrating sphere cavity. *Oceanology*. 2009; 49(6):866–871. doi:10.1134/S0001437009060125
15. Glukhovets D.I., Sheberstov S.V., Kopelevich O.V., Zaycheva A.F., Pogosyan S.I. Measurements of seawater absorption factor using an integrating sphere. *Light Engineering*. 2018;26(1):120–126. doi:10.33383/2016-079
16. Fry E.S., Kattavar G.W., Pope R.M. Integrating cavity Absorption Meter. *Applied Optics*. 1992;31:2055–2065. doi:10.1364/AO.31.002055
17. Lee M.E., Shybanov E.B. Issledovanie preimuschestv opredeleniya pogloscheniya sveta v more v kwarchevoy kyuvete konusnoy // Trudy XII Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym ucastiem «Sovremennye problemy optiki estestvennykh vod», Sankt-Peterburg 2023, P. 33–40. doi:10.29006/ 978-5-6051054-4-2-2023, (In Russian).
18. Lee M.E., Shybanov E.B. The concept of a new approach to the determination of the spectral absorption of light in clear seawater. *Proceedings of the XII All-Russian Conference with international participation “Current problems in optics of natural waters”*. M.: Shirshov Institute Publishing House; 2023. P. 97–102. doi:10.29006/ 978-5-6051054-4-2-2023 (In Russian).
19. Man'kovskiy V.I. On the relationship between the integral light scattering index of sea waters and the scattering index in a fixed direction. *Morskije gidrofizicheskie issledovaniya*. 1971;6(56):145–154 (In Russian).
20. Takashima T.A. New Approach of the Adding Method for Computations of Emergent Radiation of an Inhomogeneous Plane Parallel Atmosphere/T.A. Takashima. *Astrophysics and Space Science*. 1975;36:319–328. doi:10.1007/BF00645257
21. Man'kovskiy V.I., Solov'ev M.V., Man'kovskaya E.V. Hydro-optical characteristics of the Black Sea. A Handbook. Sevastopol: ECOSI-Gidrofizika; 2009. 90 p. (In Russian).

Об авторах

ЛИ Михаил Ен Гон, главный научный сотрудник ФГБУН ФИЦ МГИ, доктор физико-математических наук, профессор, ORCID: 0000-0002-2292-1877, WoS ResearcherID: R-4344–2018, Scopus Author ID: 56142710400, SPIN-код (РИНЦ): 2479-6915, e-mail: michael.lee.mhi@gmail.com

ШИБАНОВ Евгений Борисович, ведущий научный сотрудник ФГБУН ФИЦ МГИ, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ORCID: 0000-0001-7943-305X, WoS ResearcherID: ABB-9097–2021, Scopus Author ID: 6507075380, SPIN-код (РИНЦ): 9906-998, e-mail: e-shybanov@mail.ru