

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
(Минобрнауки России)
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
(ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова»)

Факультет почвоведения

Е.И. Караванова, Н.П. Кириллова

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЦВЕТ ПОЧВ

Учебное пособие

Рекомендовано

*Учебно-методической комиссией факультета почвоведения
МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия
для студентов факультета, обучающихся
по стандартам МГУ, по направлениям подготовки
«Почвоведение» и «Экология и природопользование»*

RU
Science
RU-SCIENCE.COM

Москва
2024

УДК 631.4(075.8)

ББК 40.3я73

К21

Рецензенты:

- З.С. Артемьева**, ведущий научный сотрудник, ФГБНУ «Почвенный институт имени В.В. Докучаева (Почвенный институт)», д-р биол. наук,
М.С. Розанова, старший преподаватель кафедры химии почв факультета почвоведения, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», канд. биол. наук

Караванова, Елизавета Ильинична.

К21

Отражательная способность и цвет почв : учебное пособие / Е.И. Караванова, Н.П. Кириллова. — Москва : РУСАЙНС, 2024. — 200 с.

ISBN 978-5-466-04313-6

Учебное пособие предназначено для студентов факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, обучающихся по направлениям «Почвоведение», «Экология и природопользование».

Данное пособие может быть полезно научным работникам, специалистам в области охраны природы и экологического прогнозирования, студентам и аспирантам естественных и агрономических факультетов вузов, использующих методы спектрального анализа и колориметрии как для таксономической диагностики почв, так и для характеристики компонентного состава и физико-химических свойств почв.

Ключевые слова: коэффициенты отражения, спектры отражения, спектральные и цветовые индексы для диагностики почв, колориметрические системы, система Манселла, CIELAB, показатели цветности почв, дистанционные методы исследования почвы, почвенные горизонты.

УДК 631.4(075.8)

ББК 40.3я73

© Караванова Е.И.,
Кириллова Н.П., 2024

© ООО «РУСАЙНС», 2024

ISBN 978-5-466-04313-6

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Свет. Взаимодействие света и вещества	7
1.1. Свет, его природа	7
1.2. Строение атома Взаимодействие излучения и вещества	12
1.3. Электромагнитные спектры	18
Глава 2. Состояние электронов в молекулах и цвет	24
2.1. Молекулярные орбитали	24
2.2. Влияние природы химической связи на окраску веществ	26
2.3. Цветность органических соединений	29
2.3.1. Поглощение света и дополнительные цвета	30
2.3.2. Факторы, оказывающие влияние на окраску органических соединений.....	32
2.4. Окраска неорганических соединений	35
2.4.1. d-d электронные переходы.....	36
2.4.2. Переходы с переносом заряда	40
Глава 3. Цвет, его характеристики, способы определения цветности	43
3.1. Показатели цвета	44
3.2. Визуальные определения и измерения цвета почв	46
3.3. Спектры отражения	52
3.4. Цветовые пространства	53
3.4.1. Светочувствительность человеческого глаза	54
3.4.2. Сложение цветовых стимулов.....	55
3.4.3. Стандартные источники света.....	58
3.4.4. Вычисление цветовых координат в разных цветовых пространствах	61
3.4.5.1. Spectrum \rightarrow XYZ.....	61
3.4.5.2. XYZ D50 \rightarrow L A B	63
3.4.5.3. XYZ D50 \rightarrow R G B	66
3.4.5.4. RGB \rightarrow XYZ.....	70
3.4.5.5. HVC (Munsell) \rightarrow XYZ.....	70
3.5. Вычисление разницы в цвете (ΔE_{ab}^*).....	71
3.6. Приборы для измерения спектров отражения и цвета	73
3.6.1. Приборы, измеряющие спектры отражения.....	73
3.6.2. Приборы, измеряющие цвет в трехмерной системе координат.....	77

3.7. Количественное выражение цвета через спектрофотометрические коэффициенты	78
3.7.1. Количественное выражение цвета через спектрофотометрические коэффициенты И.И. Карманова	79
3.7.2. Система базисных показателей спектральной отражательной способности (СОС) почв	85
Глава 4. Взаимодействие света с почвой	89
4.1. Пропускание	89
4.2. Поглощение	92
4.2.1. Поглощение гумусовыми веществами излучения видимого диапазона	95
4.2.2. Поглощение гумусовыми веществами излучения ИК-диапазона	98
4.3. Рассеяние света	101
4.4. Отражение света почвами	102
Глава 5. Влияние вещественного состава и физического состояния почв на их спектральную отражательную способность	108
5.1. Влияние структурного состояния почв на величины спектральных коэффициентов отражения	108
5.2. Влияние порозности	112
5.3. Влияние неоднородности окраски	113
5.4. Влияние влажности	115
5.5. Влияние компонентного состава почв на отражательную способность	118
5.5.1. Влияние гумуса	118
5.5.2. Влияние оксидов железа	126
5.5.3. Влияние япса, карбонатов, легкорастворимых солей	129
Глава 6. Спектральная отражательная способность почв разных генетических типов	140
6.1. Типы спектральных кривых	140
6.2. Характеристика природного варьирования величин коэффициентов отражения света поверхностными горизонтами почв	142
6.3. Спектральные профили почв разных генетических типов	147
6.4. Диагностика почвенных горизонтов по цвету в системе CIELAB ..	152
6.5. Сравнение цветовых характеристик горизонтов по разным классификациям	157
6.6. Глобальные спектральные почвенные библиотеки	158
6.7. Российская база данных «Спектры отражения и цифровые показатели цвета почв»	161

Глава 7. Применение спектральной отражательной способности почв в дистанционных методах исследований.....	164
7.1. Взаимодействие солнечного излучения с поверхностью земли.....	164
7.2. Способы и методы дистанционных исследований поверхности Земли.....	166
7.2.1. Фотосъемка	167
7.2.2. Многозональное сканирование	168
Глава 8. Использование спектральной отражательной способности для дистанционной оценки различных свойств почв и форм деградации почвенного покрова	177
8.1. Оценка содержания гумуса	177
8.2. Оценка степени эродированности почв по показателям отражения света	180
8.3. Оценка степени нефтезагрязнения почв по показателям отражения	185
8.4. Оценка степени засоления почв по показателям отражения	187
Литература	190

Введение

Оптические свойства почв определяются закономерностями их взаимодействия с электромагнитными (ЭМ) излучениями оптического диапазона, который включает ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. Оптические свойства обуславливают характер и уровни спектральной отражательной способности почв, их окраску, тепловой режим, влияют на интенсивность протекания различных химических реакций в почвенной среде. Атомные и молекулярные спектры позволяют получить информацию, как о качественном составе почв, так и о химической структуре и количествах различных компонентов. Через спектральные показатели можно количественно охарактеризовать цветность почв. Таким образом, с одной стороны, спектральные показатели несут многообразную информацию о свойствах почв, с другой стороны - это характеристики, которые могут быть измерены с помощью экспрессных методов инструментального анализа, а в ряде случаев, и дистанционно. Последнее относится к измерению отражательных свойств поверхности почв и имеет перспективное прикладное значение для решения многих задач в области мониторинга и картографирования почвенного покрова.

Поскольку спектральные характеристики являются результатом трансформации потока электромагнитных излучений компонентами вещественного состава почв, для правильной интерпретации оптических спектров необходимо понимание закономерностей данного взаимодействия, четкие представления о свойствах электромагнитных волн и электронном строении атомов и молекул веществ, составляющих почву. Поэтому начало книги посвящено краткому обзору современных представлений о природе света и его взаимодействии с веществом (Фриш, Тиморева, 1951; Чичибабин, 1957; Шпаусцус, 1967; Фадеев, 1983). Более подробно эти вопросы рассматриваются в прекрасной монографии Г.Н. Фадеева (Фадеев, 1983), материал которой во многом использовался в двух первых главах.

Глава 1. Свет. Взаимодействие света и вещества

1.1. Свет, его природа

Свет и цвет это не только близкие по звучанию термины, но и связанные между собой явления. В темноте все представляется черным, тогда как стоит включить свет, и окружающий мир предстает во всем богатстве красок и оттенков. Без света цвета не существует. Поэтому, чтобы разобраться в природе цвета, нужно учесть свойства световых лучей. В то же время, традиционно, изучение света являлось привилегией физиков, тогда как сущностью цвета интересовались, в основном, химики. При этом долгое время считалось, что свет - самое темное пятно в физике, а цвет - одно из наиболее слабо изученных явлений в химии. Уолтер Рэлей, известный своими работами в физике, писал, что "красный цвет крови и зеленый цвет травы - это тайны, в которые никто не может проникнуть". Однако прошло менее 100 лет, и эти "тайны" были раскрыты, когда было обнаружено сходство и различие пяти-членных азотсодержащих порфириновых циклов, лежащих в основе строения гемоглобина крови и хлорофилла листьев и содержащих, соответственно, Fe и Mg.

Вопросы о природе и свойствах света возникали еще у древнегреческих философов. Первоначально учение о свете возникло, как попытка ответить на вопрос, почему человек может видеть окружающие его предметы. Одни древние ученые и философы, например, Аристотель (384–322 гг. до н.э.) и Демокрит (460–370 гг. до н.э.) высказывались о природе света, считая, что свет исходит из самих тел, которые мы наблюдаем. Той же точки зрения в 6 веке до н.э. придерживался Пифагор, полагавший, что тела становятся видимыми, благодаря испускаемым ими частицам. Другие полагали, что, напротив, глаза играют роль прожекторов, испуская лучи, которыми мы ощупываем предметы. Французский философ и математик Рене Декарт (1596–1650) уже в 16 в. образно писал об этом так: "Подобно тому, как в темноте мы ощупываем предметы тростью, так днем мы ощупываем их лучами, исходящими из глаз". В качестве основного свойства света древние греки отмечали прямолинейность его распространения. Это свойство было известно народам Месопотамии за 5 тыс. лет до н.э. и использовалось в Древнем Египте при строительных работах. Надо отметить, что в средние века исследование природы света было занятием небезопасным, поскольку инквизиция внимательно следила за учеными. В

1611 г. в Венеции итальянский монах ордена иезуитов Марко Антонио де Доминис за свой труд "О радуге зрения и света" поплатился жизнью. Он был отравлен своими же братьями по ордену и посмертно сожжен вместе со своей книгой. Однако, как известно, прогресс науки остановить невозможно. Всего через 55 лет, к концу 17 столетия были предложены одна за другой две полноценные научные теории, по-разному трактовавшие сущность и способы распространения света. Авторство первой из них принадлежит английскому физическому ученому Исааку Ньютону (1643–1727), предложившему рассматривать свет, как поток материальных частиц (корпускул), излучающихся светящимся телом. Корпускулы попадают в глаза и вызывают ощущение света. Теория получила широкое распространение и господствовала примерно до 1678 года, когда голландский ученый Христиан Гюйгенс (1629–1695) разработал волновую теорию света. Волновая теория исходила из того, что свет – это поперечная волна, распространяющаяся в некоей упругой среде – эфире. Каждая частица эфира колеблется в направлении, перпендикулярном плоскости распространения светового луча, и, являясь центром упругой деформации, приводит в движение другие близко расположенные частицы эфира, что в свою очередь приводит к распространению в пространстве световых лучей. Подобная картина наблюдается при падении камня в воду, или раскачивании шнура, привязанного одним концом к стене. Однако природа "эфира" оставалась неясной, а распространение в пространстве волны без среды (свет распространялся и в вакууме), объяснить тогда не могли. Таким образом, обе теории существовали долгое время параллельно, хотя взгляды сторонников корпускулярной теории явно доминировали. Такое положение вещей длилось примерно до конца 19 столетия, когда в 1862 году шотландский физик Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879) доказал, что световые волны имеют электромагнитную природу, то есть представляют собой периодические изменения электрического и магнитного полей в пространстве. Максвелл изучал движение электромагнитных волн в вакууме и нашел, что скорость их равна $3 \cdot 10^8$ м/с, то есть, равна скорости света. Скорость света в 1676 году была измерена датским астрономом Ремером, и позже, в 1849 г., эта величина была подтверждена другими учеными, в частности, французом Ипполитом Луи Физо. Электромагнитная теория света указала на единство световых и электромагнитных явлений, что сыграло большую роль в дальнейшем развитии физики в конце 19 – начале 20 века.

Были получены характеристики световых волн. Световые электромагнитные волны, как и любые другие колебания, (с) постоянна и

равна $3 \cdot 10^8$ м/с. Длина волны λ – это расстояние, на которое распространяются колебания за один период (Т) (рис.1.1), то характеризуются длиной волны, частотой и скоростью.

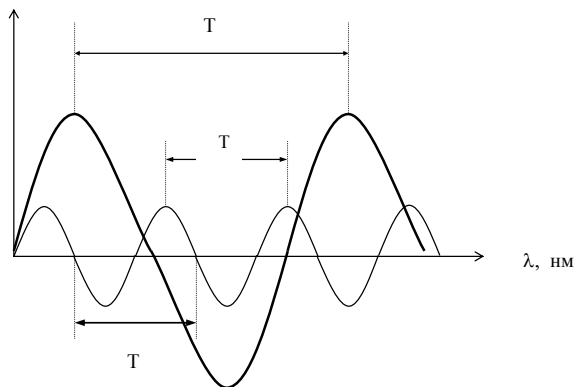


Рис. 1.1. Волновые колебания (по: Драго, 1967)

Скорость света есть расстояние между двумя ближайшими точками гармонической волны, колеблющимися в одинаковой фазе. Частота ν соответствует числу волн, укладывающихся на единице длины волны. Длина волны и частота различны для разных типов электромагнитных колебаний. Длина волны измеряется в нанометрах: $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 1 \text{ мкм} = 10 \text{ \AA}$. Частота часто выражается в обратных секундах (сек^{-1}), и тогда ее можно определить, как число волн проходящих за 1 сек через единицу расстояния. Кроме того, частоту иногда выражают в обратных см (см^{-1}). В этом случае ее называют *волновым числом*, которое соответствует числу волн, укладываемому на 1см. Длина волны связана с частотой через скорость следующим выражением:

$$\nu\lambda = c \tag{1.1}$$

Световые волны составляют очень небольшую часть среди электромагнитных волн, которые вместе составляют *шкалу или спектр электромагнитных колебаний*. В спектре электромагнитных волн слева направо в направлении увеличения длин волн располагаются:

космические лучи – длина волны менее 10^{-5} нм

гамма-лучи – 10^{-5} – 0.01 нм
рентгеновские лучи (X-rays) – 0.01 – 10 нм
ультрафиолетовые (УФ) лучи – 10–380 нм
видимые (световые) лучи – 380–770 нм
инфракрасные (ИК) лучи – 770 нм – 0.01 см
ультракороткие волны (УКВ) – 0.01 см – 10 м
радиоволны – 10 м – 10 км

К концу 19 века в науке существовало представление о том, что согласно классической волновой теории, энергия волн меняется пропорционально интенсивности излучения и не зависит от его частоты, ν . Эта точка зрения, однако, была опровергнута. В декабре 1900 г., Макс Планком (1859–1947), выступавшим с докладом в Берлинском Университете, было предложено классическое уравнение:

$$E=h\nu \quad (1.2)$$

где h – постоянная Планка, равная $6.62 \cdot 10^{-27}$ эрг-сек. Уравнение Планка доказывало тот факт, что излучение и поглощение энергии происходит не непрерывно, как предполагала волновая теория, а отдельными порциями, которые автор назвал *квантами*. Величина энергии кванта зависит от частоты. Высказанные Планком взгляды показались сначала настолько странными, что он и сам не рассматривал их как основы новой физики, а только лишь как временное допущение. Но уже через 5 лет в 1905 г. тогдашний 26-летний служащий бюро патентов в Берне Альберт Эйнштейн (1879–1955), занимавшийся исследованиями фотоэффекта, пришел к заключению, что свет по своим свойствам похож на поток частиц, которые он назвал *фотонами*. Нетрудно догадаться, что кванты Планка и фотоны Эйнштейна – это два различных названия одного и того же – мельчайших порций энергии излучения. Энергия фотонов определяется формулой:

$$E=mc^2 \quad (1.3)$$

Таким образом, было сделано потрясающее открытие – масса и энергия – проявление одной и той же сущности, то есть два свойства единой материи. Коэффициентом пропорциональности между ними служит квадрат скорости света в вакууме. Каждому изменению энергии света соответствует величина $m=E/c^2$, при этом энергия фотонов определяется не интенсивностью падающего света (как то следовало бы из классической волновой теории), а его частотой в соответствии с

формулой Планка. Этот теоретический вывод подтверждался экспериментально. Опыты в области фотоэффекта показали, что до определенного предела энергии излучения не происходит выбивания электронов светом с поверхности цезиевой пластины. Увеличение интенсивности падающего светового пучка не изменяет ситуации, так как увеличивается лишь число квантов света, а энергия их не изменяется, и лишь изменение частоты падающего излучения позволяет увеличить энергию излучения, а значит, достичь фотоэффекта. Таким образом, можно было считать доказанным, что любое электромагнитное излучение, в том числе и видимого диапазона (свет), с одной стороны, как процесс, обладает свойствами волны (распространяется как волна), а с другой – поглощение его атомами вещества происходит как взаимодействие частиц.

Естественно, что волны, лежащие в разных областях спектра ЭМ колебаний, различаются по величине энергии, которая может быть рассчитана, исходя из формулы:

$$E=h\nu=hc/\lambda \quad (1.4)$$

Энергию обычно выражают в килокалориях на моль вещества, поэтому полученное из формулы (1.4) значение нужно умножить на число Авогадро – число молекул в моле ($6,02 \cdot 10^{23}$), и разделить на число эрг, соответствующих одной килокалории (1 ккал= $4,2 \cdot 10^{10}$ эрг):

$$h\nu(\text{ккал.моль}) = \frac{N_{\text{ав}} \times h\nu}{4,2 \times 10^{10}} = \frac{6,02 \times 10^{23} \times 6,62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^8 \times 10^9}{4,2 \times 10^{10} \times \lambda, \text{nm}} \quad (1.5)$$

Тогда для видимой части спектра энергия квантов (фотонов) составит величины порядка 71–41 ккал/моль (для 400-700 нм соответственно). Поскольку, однако, в физике при изучении процессов возбуждения в системах молекулярного размера принято измерять энергию в электрон-вольтах (1 эВ равен кинетической энергии электрона, сообщаемой ему при прохождении потенциала 1 В), то энергию квантов тоже целесообразно выразить в эВ. Так как 1 эВ=23 ккал/моль, следовательно, для квантов видимой части спектра энергия фотонов составит величины порядка 3,1–1,8. Для квантов УФ излучения энергия составляет 3,1–125 эВ, для ИК – $1,25 \cdot 10^{-3}$ –1,8 эВ.

Из квантовой природы электромагнитного излучения следуют и другие важные выводы. Если свет излучается порциями, то и поглощение его атомами вещества происходит порциями, значит, и энергия

самих атомов изменяется порциями, скачкообразно, и энергетическое состояние атомов вещества имеет ряд дискретных, прерывных или, как говорят, квантованных значений. Эти представления легли в основу квантово-механической модели строения атома.

1.2. Строение атома Взаимодействие излучения и вещества

К концу первого десятилетия двадцатого века первая схема строения атома была предложена Резерфордом (планетарная или ядерная модель, 1911 г.). Согласно этой модели в центре атома расположено тяжелое положительно заряженное ядро, вокруг которого вращаются электроны. Ядерная модель атома хорошо объясняла природу и возникновение линейчатых спектров, но при этом противоречила законам классической электродинамики. Поскольку вращающийся электрон испытывает ускорение, он излучает электромагнитные волны, а значит, теряет энергию и должен, в конце концов, упасть на ядро. Поскольку в действительности атомы являются вполне устойчивыми образованиями, следовательно, для внутриатомных процессов справедливы иные законы движения, которые были установлены после длительных исследований свойств атомов и их спектров. В 1913 г. появилась теория Бора. Теория Бора базировалась на представлениях о квантовой природе излучения и изложена в нескольких основополагающих тезисах, которые носят название постулатов Бора:

1) в атоме существуют некоторые стационарные орбиты со строго определенными (разрешенными) для данного атома уровнями энергии, по которым электроны движутся вокруг ядра.

2) при движении электронов по стационарным орбитам атом находится в устойчивом состоянии – не излучает и не поглощает энергии.

3) поглощение или излучение энергии происходит только при переходе электронов на более высокий или, соответственно, более низкий энергетический уровень. Энергия поглощенного или излученного кванта энергии при этом точно соответствует разнице энергий этих двух орбит.

Если представить себе электронное строение атома с точки зрения теории Бора схематически (рис. 1.2), то разрешенные для атома уровни энергии можно изобразить некими полочками: чем выше полочка, тем выше уровень ее энергии. При поглощении кванта энергии, величина которого точно соответствует разнице некоторых двух разрешенных уровней, электрон переходит с более низкого уровня E_0 или E_{i-n} (где $n < i$ и n – целое число) на более высокий – E_i (стрелка вверх).

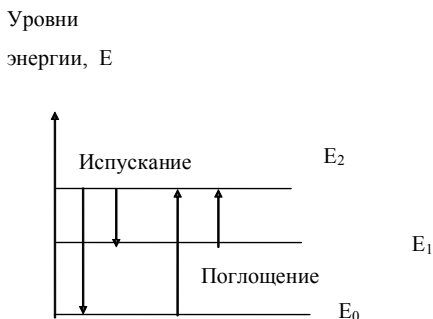


Рис. 1.2. Уровни энергии атома (по: Фриш, Тиморева, 1951)

Но поскольку такое состояние нестабильно, он вскоре (через период порядка 10^{-8} секунды) возвращается обратно (*стрелка вниз*), излучая (испуская) порцию энергии той же длины волны (или частоты), которая была поглощена. Такие переходы электрона с одной орбиты на другую называют *квантовыми переходами*. Уравнение, описывающее изменение энергии атома при его возбуждении квантом энергии с частотой ν , называется *условием частот Бора* и записывается в виде:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.6)$$

Бором были теоретически рассчитаны уровни энергии, возможные для орбит атома водорода, откуда вычислены величины ΔE , а затем длины волн, соответствующие всем возможным квантовым переходам. Расчетные величины хорошо совпали с экспериментально полученными спектральными линиями атомного спектра водорода. Однако при трактовке атомных спектров многоэлектронных атомов возникли проблемы. Предложенная модель строения атома Нильса Бора, в принципе, была верной, но базировались на допущении о движении электронов, как материальных частиц, по круговым или эллиптическим орбитам. А такие орбиты не могли объяснить существующего разнообразия атомных спектров многоэлектронных атомов. Недостаток модели был связан с тем, что движение электрона описывалось с точки зрения

физических законов макромира, без учета волнового характера этого движения.

Недостающий постулат был восполнен вскоре. Это сделал в 1924 году 32-летний французский физик Луи де Бройль (1892–1987), связавший формулы (1.1)–(1.3): $E=h\nu$, $E=mc^2$ и $\nu=c/\lambda$. Первые две определяют энергию квантов и фотонов, третья взята из оптики и описывает свойства света как волны. Луи де Бройль, зная энергию, сконцентрированную в каждом элементе материи, рассчитал, какая длина волны ей соответствует. Приравняв правые части формул (1.2) и (1.3):

$$hc/\lambda=mc^2 \quad (1.7)$$

и, подставляя вместо частоты отношение c/λ , он получил выражение для длины волны:

$$\lambda=h/mc \quad (1.8)$$

Для электрона, массой $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, движущегося под напряжением 26 В со скоростью $3 \cdot 10^8$ см/сек, длина волны составляет 0,24 нм. Умозрительное предположение де Бройля о волновых свойствах электрона вскоре подтвердились экспериментально. Рассчитанная по его формуле величина длины волны электрона в 1927–1928-х гг. XX века была экспериментально получена американскими и английскими исследователями И. Девиссоном, Дж. Джермером, У.Томпсоном и А. Ридом, показавшими, что пучок электронов отражается от кристалла как волновое излучение (рентгеновское). Таким образом, стало ясно, что не только световые волны способны вести себя как потоки мельчайших частиц, но и, напротив, что электроны, как микрочастицы, обладают волновыми свойствами.

Таким образом, были объединены представления оптики и механики и положено начало новой науки - волновой механики. С одной стороны, электрону, как материальной частице, обладающей скоростью, в каждый момент его движения соответствует определенный импульс $p=mv$. С другой стороны, движение электрона в атоме имеет волновую природу. При этом положение электрона на протяжении этой волны неопределенно, так как волновой процесс – процесс вероятностный, и волна не фиксирует нахождение электрона в какой-либо точке пространства, а только характеризует его появление с некоторой долей вероятности, зависящей от параметров волны. Двойственная природа электрона не позволяет одновременно точно определить его

координату и его импульс (или энергию), что формулирует *принцип неопределенности* В. Гейзенберга для частиц атомного размера. Поэтому состояние электронов в атоме выражают через более актуальные в прикладном отношении энергетические характеристики и описывают волновыми функциями.

Волновое уравнение или закон, позволяющий рассчитать энергетическое состояние электронов в атоме, в 1926 г. предложил австрийский физик-теоретик Эрвин Шредингер (1887-1961). Уравнение Шредингера устанавливает соотношение между энергией электрона и волновой функцией ψ , определяющей его различные энергетические состояния. Квадрат пси-функции ψ^2 представляет собой вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства вокруг ядра, то есть является мерой электронной плотности в данной точке атомного пространства. Это пространство, где с наибольшей вероятностью находится электрон, называется *орбиталью*.

Уравнение Шредингера является на сегодняшний день основным уравнением волновой (квантовой) механики и представляет собой простую по смыслу, но сложную для математического решения функцию, имеющую, как и любое дифференциальное уравнение, бесконечное множество решений. Физический смысл из них имеют, однако, лишь некоторые, для которых выполняются требования волновой функции: конечность, однозначность, непрерывность и обращение в нуль при бесконечном удалении от ядра. (Нужно сказать, что до настоящего времени уравнение Шредингера строго решено только для простейшего атома - атома водорода, что, впрочем, не снижает его ценности, поскольку из него вытекают без всяких поправок и допусков все основные законы квантовой механики). Возможные состояния электрона в атоме описываются определенным дискретным набором волновых функций (ψ -функций) решений уравнения Шредингера - с соответствующими дискретными значениями энергии электрона. Волновые функции содержат некоторые численные параметры, которые носят название *квантовых чисел*.

Чтобы лучше понять смысл уравнения Шредингера нужно вспомнить особенность пространственного распространения электромагнитных волн, то есть то обстоятельство, что электромагнитная волна является трехмерной, поскольку распространяется в трехмерном пространстве, и к тому же неодинаково по всем трем направлениям осей координат. Суть нового описания состояния электрона в атоме состоит в том, что в соответствии с вероятностью нахождения электрона в 3-х мерном пространстве вводятся аналоги трех осей координат и

трех связанных с ними величин квантовых чисел. В действительности квантовых чисел 4, но четвертое характеризует корпускулярные свойства электрона, а остальные три - волновые. Эти числа необходимы для решения волнового уравнения, указывающего энергию электрона, как бы "размазанного" вокруг ядра из-за неопределенности в координате. Изменение распределения плотности электронного облака с расстоянием от ядра атома, изображается в 3-х мерной системе координат в виде неких объемных фигур, включающих в себя определенную часть атома. Область атомного пространства, где с вероятностью 90% находится электрон с данной энергией, называется *атомной орбиталью*. Отсюда ясно видно, какая огромная разница между орбитой Бора - линией или траекторией движения электрона - и орбиталью - трехмерной областью пространства, которая получилась при полном отказе от рассмотрения координат электрона. Каждая орбиталь характеризуется своим уровнем энергии, и, возбуждая электрон квантом излучения, его можно перевести на другие, более высокие по уровням энергии, орбитали. Их форма, размеры и некоторые другие особенности зависят от энергии электрона и находят выражение в квантовых числах.

Набор возможных орбиталей для каждого элемента обусловлен количеством электронов и связан с его положением в таблице Менделеева. Номер периода определяет количество основных уровней, на которых могут находиться электроны в атоме. Этих уровней всего 7. Каждый уровень, кроме первого, распадается на подуровни. Это происходит в связи с тем, что электроны в пределах одного уровня взаимно отталкиваются и стремятся занять максимально возможно отдаленное друг от друга положение. Количество подуровней на данном уровне равно номеру уровня. Например, на первом уровне (первый период) один подуровень - $1s$ орбиталь. Электроны в атомах элементов второго периода, размещаются уже на двух уровнях, при этом второй уровень распадается на два подуровня (s и p), то есть электроны могут располагаться на $1s$ орбитали, $2s$ орбитали и $2p$ орбитали. Элементы 3-го периода имеют 3 уровня, при этом третий уровень разделяется на три подуровня (s , p и d), а общая схема электронных оболочек выглядит как: $1s2s2p3s3p3d$.

Каждый из подуровней разделяется в свою очередь на энергетические ячейки (которые обычно схематически обозначают клеточками на подуровне). Таких ячеек (их иногда называют ячейками орбиталей, а иногда и просто орбитальями с добавлением индекса) на p -подуровне три, а на d -подуровне пять. Следовательно, учитывая число ячеек, общее количество возможных энергетических позиций (орбита-

лей) для элементов первого периода составляет 1, для 2-го периода - 5, для элементов 3-го периода - 14 и т. д. (Фадеев, 1983; Соколовская, Гузей, 1989)

Резюмируя изложенное выше, можно сформулировать следующие краткие положения, касательно природы электромагнитного излучения (в частности, светового диапазона) и его взаимодействия с электронной структурой атомов вещества.

1. Свет – это электромагнитное излучение, обладающее как волновыми свойствами (с соответствующими волновому движению характеристиками: длиной волны, частотой, интенсивностью, энергией), так и свойствами частиц.

2. Свет распространяется в виде отдельных дискретных порций энергии - фотонов (общее название для любых видов излучений - кванты). Энергия кванта определяется его частотой или длиной волны.

3. Движение электрона в атоме имеет волновую природу, а область его нахождения в пределах атомного пространства определяется энергией и выражается через квантовые числа.

4. Взаимодействие света с электронами атомов веществ также происходит прерывисто, порциями, при этом изменяется энергия электронов.

5. Квантовые переходы электронов внутри атомов могут реализовываться только в случае, если энергия квантов источника излучения строго соответствует разнице разрешенных уровней энергии для данного конкретного типа атомов вещества.

Взаимодействие ЭМ излучения с веществом зависит как от свойств самого излучения, так и от состояния электронов в атомах этого вещества.

Чем меньше длина волны излучения, тем оно более сильное, более жесткое, тем более сильное, часто разрушающее, воздействие оно производит на вещество. Известно, что УФ лучине проникают уже сквозь стекло, тогда как для защиты от γ -лучей необходимы толсто-стенные свинцовые бункеры. Если рассматривать влияние излучения на структуру вещества, можно сказать, что в зависимости от величины энергии поглощенного кванта в молекулах веществ возбуждаются электронные связи различной прочности. Чем больше энергия, тем более прочные связи возбуждаются. Так, наиболее энергетически мощные кванты рентгеновского излучения, вызывают электронные переходы наиболее прочносвязанных электронов внутренних оболочек атомов (энергия их связи порядка 100 - 10 000 эВ). В то же время, энергия квантов ближней ИК зоны спектра достаточна лишь для изменений

энергии колебаний атомов в молекуле, а энергия квантов дальней ИК зоны изменяет энергию вращательного движения атомов в молекулах (генерируя *колебательно-вращательные* спектры, см. ниже).

Кванты видимого и УФ диапазона стимулируют переходы электронов наружных оболочек атомов с одних энергетических уровней на другие; для этого требуется энергия от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Нужно отметить, что именно электроны наружных оболочек атомов участвуют в образовании химических связей в молекулах веществ. Исходя из сказанного, можно считать, что поскольку *цвет* возникает в результате взаимодействия веществ с излучениями именно видимой части спектра, значит, это явление есть следствие изменения под действием световых волн энергетического состояния *электронов, участвующих в образовании химических связей*. Кванты видимой части спектра возбуждают электроны этих связей, в результате чего возникают некие потоки вторичного излучения, которое, воздействуя на органы зрения человека, создает ощущение цвета. Но одни тела проявляют окраску, а другие бесцветны, хотя в любых соединениях есть химические связи. Причиной тому – различная *подвижность* электронов в пределах химической связи, и, следовательно, возможность или невозможность их возбуждения квантами светового диапазона с энергией 1,8-3,1 эВ.

1.3. Электромагнитные спектры

Потоки вторичного излучения, являющиеся результатом взаимодействия потока электромагнитной энергии с веществом, могут быть зарегистрированы в виде спектров.

Спектром называют зависимость количества энергии, отраженной, поглощенной или излученной веществом от длины волны (рис. 1.3). Спектры, относящиеся к излучениям УФ, видимого и ИК диапазона носят название *оптических спектров*.

Природа, вид спектра и характер извлекаемой из него информации зависят от диапазона излучения и способа измерения результирующего ЭМ потока, а также от состояния вещества.

В зависимости от вида регистрируемой энергии (E) различают следующие основные типы спектров: 1) спектры испускания (эмиссионные), 2) спектры поглощения (абсорбционные), 3) спектры рассеяния, 4) спектры отражения (Фриш, Тиморева, 1951; Ашкенази, 1959; Зырин, Орлов, 1980; Химическая энциклопедия, 1988-1998).

Спектры испускания дают раскаленные твердые тела (Солнце, нити накаливания различных источников света, атомы вещества, возбужденные в пламени, электрической дуге или плазме и. т. д.). В поч-

введении спектры испускания или эмиссионные спектры применяются, например, для количественного определения макро- и микроэлементов, в частности, методом пламенной фотометрии.



Рис. 1.3. Спектр поглощения гумата Na, выделенного из горно-луговой почвы (по: Зырин, Орлов, 1980)

Спектры поглощения и рассеяния получают при прохождении потока излучения через вещество с последующим его разложением по длинам волн. Со спектрами поглощения исследователи сталкиваются в абсорбционном спектрофотометрическом анализе: это спектры поглощения растворов гумусовых кислот, хлорофилла, различных окрашенных соединений многих макро- и микроэлементов (фосфора, мышьяка, железа, алюминия и др.). Также спектры поглощения применяются в методе атомно-абсорбционного анализа, суть которого состоит в способности селективного поглощения резонансного излучения конкретной длины волны атомами определяемого вещества. К спектрам поглощения, широко применяемым в почвоведении, относятся также ИК-спектры, получаемые методом инфракрасной спектроскопии, в частности, ИК-спектры гумусовых веществ.

Спектры отражения получают с помощью спектрофотометров с интегрирующей сферой, регистрируя поток энергии, отраженной от поверхности вещества (Орлов, 1992).

По внешнему виду спектры разделяются на *линейчатые, полосатые и сплошные* (Фриш, Тиморева, 1951). Вид спектра зависит от состояния вещества. Если при заданной температуре вещество находится в состоянии термодинамического равновесия с собственным излучением, то есть поглощает столько тепла, что оно компенсирует убыль энергии за счет излучения, то это излучение (его называют еще тепловым или

температурным) является равновесным. Такое тело испускает *сплошной* или непрерывный спектр, распределение энергии в котором по длинам волн описано кривыми Планка (они были предложены при описании излучения гипотетического абсолютно черного тела). Примером сплошного спектра испускания является спектр солнечного света, электрической лампы накаливания и др. Для твердых и жидких тел возможны сплошные спектры поглощения (или отражения). С энергетической точки зрения эти спектры возникают при квантовых переходах в системах, имеющих непрерывный энергетический спектр - то есть практически непрерывную последовательность разрешенных энергетических уровней. Помимо сплошных спектров существуют также линейчатые и полосатые спектры (рис. 1.4). Их форма также определяется состоянием вещества. **Атомные спектры** - это спектры, получающиеся в результате испускания или поглощения ЭМ излучения свободными или слабосвязанными атомами (то есть в газах или парах). Они состоят из отдельных линий, то есть являются *линейчатыми*, и каждая линия соответствует квантовому переходу электронов между разными энергетическими уровнями в атоме. Число линий в спектре зависит от числа электронов и строго отвечает числу разрешенных

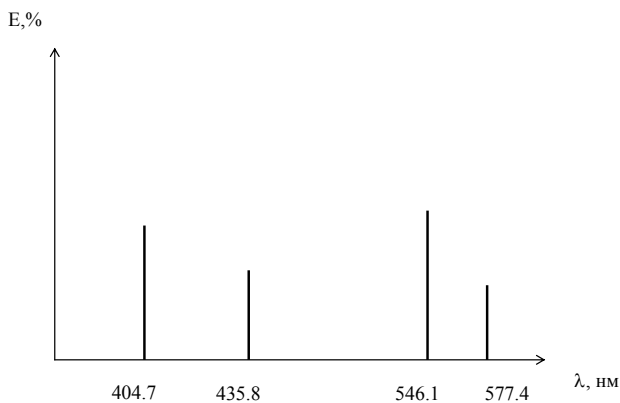


Рис. 1.4. Атомный (линейчатый) спектр паров ртути (по: Ашкенази, 1959)

энергетических переходов. Поскольку, таким образом, набор линий определяется строением атомов вещества, каждый атомный спектр индивидуален для каждого конкретного вещества, что широко используется при анализе. Различают атомные спектры испускания и поглощения. *Атомные спектры испускания* образуются при возбуждении атомов квантами энергии путем освещения или электронного удара и дру-