

УДК 535.36; 543.42

**О ПРИМЕНЕНИИ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ
СРЕД В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ*****С. М. Баранов, Н. М. Бажин***

Рассмотрены теоретические и прикладные аспекты спектроскопии светорассеивающих сред. Даны приближенные методы решения уравнения переноса излучения. Результаты, полученные с помощью некоторых приближений, сопоставлены с данными точного расчета. Проанализированы некоторые экспериментальные данные по светорассеянию.

Библиография — 123 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1153
II. Уравнение переноса излучения. Обозначения	1154
III. Метод двухпоточкового приближения	1157
IV. Диффузионное приближение	1164
V. Транспортное приближение	1167
VI. Другие методы описания процессов светорассеяния	1168
VII. Применение спектроскопии светорассеивающих сред для обработки экспериментальных данных	1170
VIII. Заключение	1177

I. ВВЕДЕНИЕ

Для контроля и изучения механизмов самых разнообразных химических процессов очень часто используется оптическая спектроскопия. Однако возможности оптической спектроскопии реализованы наиболее полно лишь в случае прозрачных (не рассеивающих) систем. С другой стороны, большое количество важных химических процессов, например, каталитические, фотохимические, полимеризационные и т. д., протекают в светорассеивающих средах, где оптическая спектроскопия в обычном варианте, разработанном для прозрачных сред, не применима.

Для изучения таких процессов применение оптической спектроскопии рассеивающих сред является очень важным, а иногда и единственным, физическим методом, позволяющим получать необходимую информацию о ходе химической реакции. Однако, несмотря на перспективность применения спектроскопии светорассеивающих сред (ССС) для решения ряда физико-химических задач, этот метод еще недостаточно развит, особенно по сравнению со спектроскопией прозрачных сред. Такое положение СССР обусловлено следующими причинами: во-первых, сложностью математического описания процессов прохождения света через рассеивающие объекты и трудностями, связанными с решением соответствующих уравнений (так, в спектроскопии прозрачных сред имеются два параметра — показатель поглощения и толщина слоя, в то время

как светорассеивающий слой, наряду с этими параметрами, характеризуется также показателем рассеяния, угловым распределением рассеянного света, показателем преломления слоя. В реальных объектах показатели рассеяния и угловая структура рассеянного света могут зависеть также от направления распространения света); во-вторых, отсутствием простых, надежных и обоснованных экспериментальных методик, что непосредственно связано с изложенным выше.

В спектроскопии прозрачных сред обычно измеряют оптическую плотность, которая связана с коэффициентом экстинкции и концентрацией исследуемого вещества простым линейным соотношением. В СССР измеряемыми величинами обычно являются интегральные коэффициенты отражения (R) или пропускания (T), определяемые как отношения количества отраженного или прошедшего через слой излучения к падающему световому потоку. Кроме того, может измеряться угловая структура отраженного и прошедшего света, а также угловая структура излучения внутри среды.

К сожалению, ни одна из этих экспериментально измеряемых величин не связана простыми соотношениями с параметрами системы. В общем случае измеряемая величина зависит от характеристик среды довольно сложным образом, и эта связь зачастую не может быть представлена в аналитическом виде. Тем не менее, в некоторых приближениях можно предложить аналитические соотношения, позволяющие на основании экспериментальных данных получать информацию о характеристиках среды и, в конечном счете, о концентрациях и о коэффициентах экстинкции химических соединений, присутствующих в рассеивающем образце.

По теории светорассеяния и ее практическому применению имеется ряд обширных обзорных работ и книг¹⁻¹³. Часть этих работ^{1, 2, 11-13} посвящена в основном рассмотрению теоретических вопросов светорассеяния с использованием сложного математического аппарата. В остальных работах, наряду с теоретическим рассмотрением, дается также и анализ экспериментальных данных. Отметим, однако, что среди этих работ только две^{5, 7} специально ориентированы на применение СССР в физико-химических исследованиях, хотя некоторые результаты физико-химических экспериментов содержатся и в остальных работах.

Анализ работ¹⁻¹³ показывает, что имеется существенный разрыв между работами теоретиков и химиков-экспериментаторов. Причем в химической литературе зачастую отсутствуют даже четкие определения условий, в которых применимы те или иные приближенные выражения, применяемые для обработки экспериментальных данных.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы, с одной стороны, изложить различные методы приближенного описания процессов светорассеяния, указать границы их применимости, сравнить различные приближенные методы между собой, а с другой стороны, показать возможность применения этих приближений для решения практических химических задач.

II. УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Процессы прохождения света через рассеивающие среды описываются интегро-дифференциальным уравнением переноса излучения^{1-3, 8, 9}:

$$\mu \frac{\partial I(z, \mu, \varphi)}{\partial z} = -(\alpha + \sigma) I(z, \mu, \varphi) + \frac{\sigma}{4\pi} \int_{(4\pi)} I(z, \mu', \varphi') \chi(\mu, \varphi, \mu', \varphi') d\mu' d\varphi' + Q(z, \mu, \varphi), \quad (1)$$

где $I(z, \mu, \varphi)$ — интенсивность светового луча; z — координата; $\theta = \arccos \mu$ и φ — полярный и азимутальный углы, соответственно; α и σ — показатели поглощения и рассеяния элементарного объема среды; функция χ задает угловое распределение рассеянного света (индикатриса рассеяния элементарного объема); функция Q характеризует внутренние источники фотонов.

Уравнение переноса излучения (1) отражает изменение интенсивности светового луча при прохождении его через элементарный объем рассеивающей среды^{2, 8}. Первый член в правой части равенства учитывает ослабление интенсивности за счет поглощения и рассеяния, второй — представляет собой вклад от световых лучей, падающих на объем со всех сторон (эти лучи характеризуются переменными угловыми координатами μ' и φ') и рассеивающихся с некоторой индикатрисой рассеяния в направлении рассматриваемого луча (μ и φ). Наконец, третий член — $Q(z, \mu, \varphi)$ — учитывает вклад от внутренних источников фотонов в рассматриваемом направлении.

При решении практических задач очень важно по известным величинам световых потоков уметь определять параметры среды: α , σ , χ . Из всех параметров рассеивающей среды наибольший интерес в химических исследованиях представляет показатель поглощения, так как он связан с концентрацией поглощающего свет вещества (c) обычным соотношением:

$$\alpha = 2,3 \varepsilon c,$$

где ε — молярный коэффициент экстинкции в десятичной шкале.

В связи со сложным видом уравнения (1), пути его решения связаны либо с некоторыми упрощающими предположениями, либо со специфическими условиями эксперимента. В частности, общепринятым является рассмотрение плоскопараллельного слоя, освещенного монохроматическим светом, направленным по нормали к слою ($\mu_0 = 1$, μ_0 — косинус угла падения света) или диффузным (диффузный свет — это свет, интенсивность которого не зависит от угловых переменных¹⁴).

Ввиду плоской симметрии задачи и выбранных условий освещения (свет, падающий по нормали или диффузный), интенсивность будет зависеть лишь от двух переменных: координаты z , направленной по нормали в глубь слоя и отсчитываемой от верхней границы слоя и косинуса угла (μ) между направлением светового луча и нормалью. При этих предположениях уравнение (1) принимает вид^{9, 12}:

$$\mu \frac{\partial I(z, \mu)}{\partial z} = -(\alpha + \sigma) I(z, \mu) + \frac{\sigma}{2} \int_{-1}^1 I(z, \mu') \chi(\mu, \mu') d\mu' + Q(z, \mu). \quad (2)$$

Обычно вводят ряд упрощающих предположений. Для исключения краевых эффектов считают размеры слоя и источника света бесконечно протяженными в плоскости $z = \text{const}$. Далее предполагают, что слой является однородным, т. е. параметры α , σ и χ не зависят от координат. Для упрощения записи мы также примем, что слой освещен световым потоком единичной интенсивности, как в случае направленного по нормали, так и в случае диффузного света. Наконец, исключим из рассмотрения поляризационные эффекты, люминесценцию и нестационарность.

Хотя рассматриваемые нами среды не содержат внутренних источников излучения, при направленном освещении в качестве таких источников нужно учитывать кванты прямого света, т. е. кванты, которые проникли в слой на глубину z , не испытав рассеяния. В этом случае

функция Q имеет вид ^{1, 9}:

$$Q(z, \mu) = \frac{\sigma}{2} \chi(\mu) \exp [-(\alpha + \sigma)z]. \quad (3)$$

При диффузном освещении функция Q принимается равной нулю, а падающее излучение учитывается в граничных условиях. Отметим, что в уравнении (2) под величиной $I(z, \mu)$ следует понимать только интенсивность рассеянного света.

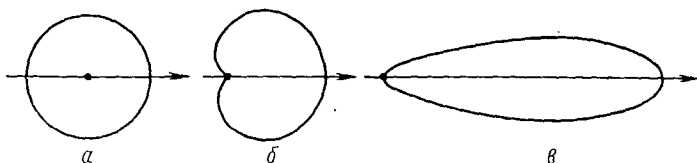


Рис. 1. Индикатрисы рассеяния элементарного объема. Стрелкой указано направление падающего на элементарный объем (точки) светового пучка; $a - \chi_1$, $b - \chi_2$, $v - \chi_3$

На рис. 1 приведены некоторые индикатрисы рассеяния, элементарного объема, описываемые следующими выражениями:

$$\chi_1 = 1, \quad \chi_2 = 1 + \mu, \quad \chi_3 = 0,21/(1,1 - \mu)^2. \quad (4)$$

Отметим, что индикатрисы рассеяния являются нормированными:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 \chi(\mu) d\mu = 1.$$

Для практического анализа данных, полученных с помощью ССС, нужно найти связь между экспериментально определяемыми величинами R и T и характеристиками слоя. Коэффициенты R и T связаны со световыми потоками, направленными по оси $z(F_1(z))$ и против нее ($F_2(z)$):

$$R = F_2(0), \quad T = F_1(l), \quad (5)$$

где l — толщина слоя, а потоки определены следующим образом:

$$F_1(z) = \int_0^1 I(z, \mu) \mu d\mu, \quad F_2(z) = - \int_{-1}^0 I(z, \mu) \mu d\mu. \quad (6)$$

Знак минус перед F_2 выбран для того, чтобы величина потока была положительной. Укажем на то, что выражение (5) для коэффициента T справедливо лишь при диффузном освещении, а при направленном освещении к нему нужно добавить член $\exp[-(\alpha + \sigma)z]$, учитывающий прямой свет, прошедший сквозь слой.

Итак, чтобы связать коэффициенты R и T с параметрами слоя, требуется знание световых потоков, выходящих из слоя, которые могут быть найдены из решения уравнения (2). Однако эта проблема весьма сложна в математическом отношении, а алгоритмы решения разработаны лишь для сравнительно простых случаев и в основном в численном виде ^{1-3, 8-12}.

В связи с этим важную роль играют приближенные методы решения уравнения переноса излучения, и достоинством некоторых из них является возможность получения решения в аналитическом виде. Критерием точности приближенных методов должны быть разумные с физической

точки зрения предпосылки и степень согласия с данными точного численного решения уравнения переноса излучения.

В заключение укажем, что иногда характеристики среды записываются в виде следующих соотношений:

$$k = \alpha + \sigma$$

— показатель ослабления,

$$\Lambda = \sigma / (\alpha + \sigma)$$

— вероятность выживания кванта в результате одного акта рассеяния или альбеда однократного рассеяния,

$$\beta = \alpha / \sigma$$

— коэффициент удельного поглощения слоя,

$$\tau_0 = \int_0^l (\alpha + \sigma) dz = k \cdot l$$

— оптическая толщина слоя.

В дальнейшем при рассмотрении случаев освещения слоя диффузным светом все выражения будут снабжаться индексом «д», а для слоев с отличным от единицы показателем преломления (N) коэффициенты будут записываться так: $R(N)$ и $T(N)$.

III. МЕТОД ДВУХПОТОКОВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

К одному из наиболее простых и широко применяемых приближенных методов относится метод двухпотокового приближения, основная идея которого заключается в следующем. В рассмотрение вводятся световые потоки F_1 и F_2 (см. (6)). При этом уравнение переноса излучения заменяется системой дифференциальных уравнений, которая решается при некоторых дополнительных предположениях. Остановимся на основных моментах метода двухпотокового приближения.

1. Диффузное освещение слоя

Пусть слой освещен диффузным светом и $Q(z, \mu) = 0$. Проинтегрируем уравнение (2) по верхней и нижней полусферам, т. е. возьмем интеграл по $d\mu$ от -1 до 0 и от 0 до 1 . В результате получим систему уравнений для потоков F_1 и F_2 ^{8, 9}:

$$\begin{aligned} \frac{dF_1(z)}{dz} &= -\frac{\alpha + \sigma\psi_1(z)}{\nu_1(z)} F_1(z) + \frac{\sigma\psi_2(z)}{\nu_2(z)} F_2(z), \\ \frac{dF_2(z)}{dz} &= \frac{\alpha + \sigma\psi_2(z)}{\nu_2(z)} F_2(z) - \frac{\sigma\psi_1(z)}{\nu_1(z)} F_1(z). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\nu_1(z) = \frac{\int_0^1 I(z, \mu) \mu d\mu}{\int_0^1 I(z, \mu) d\mu}, \quad \nu_2(z) = -\frac{\int_{-1}^0 I(z, \mu) \mu d\mu}{\int_{-1}^0 I(z, \mu) d\mu} \quad (8)$$

— средние косинусы углов наклона световых пучков (знак минус у ν_2

выбран для того, чтобы величина v_2 была положительной);

$$\psi_1(z) = \frac{1}{2} \frac{\int_0^1 I(z, \mu') d\mu' \int_{-1}^0 \chi(\mu, \mu') d\mu}{\int_0^1 I(z, \mu') d\mu'},$$

$$\psi_2(z) = \frac{1}{2} \frac{\int_{-1}^0 I(z, \mu') d\mu' \int_0^1 \chi(\mu, \mu') d\mu}{\int_{-1}^0 I(z, \mu') d\mu'}.$$
(9)

— части светового потока, рассеянные элементарным слоем (при освещении его сверху или снизу, соответственно) назад по отношению ко всему рассеянному свету. Отметим, что если интенсивность света в слое является диффузной, то $v_1 = v_2 = 0,5$ и $\psi_1(z) = \psi_2(z)$.

Все многочисленные варианты двухпотокового приближения сводятся к различному выбору функций $v_i(z)$ и $\psi_i(z)$ ($i=1, 2$) и решению системы (7) с соответствующими граничными условиями. Этот вопрос подробно обсуждается в работе⁹. В большинстве случаев, однако, при обработке экспериментальных данных используется двухпараметрический вариант двухпотокового приближения (ДДП), в котором *a priori* предполагается выполнение следующих условий $v_1 = v_2 = v$ и $\psi_1 = \psi_2 = \psi$ ^{8,9}. Отметим, что такое усреднение величин (8) и (9) по толщине слоя является обоснованным лишь в случае реализации в слое глубинного режима и только вдали от границ слоя⁹.

Граничные условия для системы (7) в ДДП выбирают в таком виде⁹ ($N=1$):

$$F_1(0) = 1, F_2(l) = 0. \quad (10)$$

Решение системы (7) с граничными условиями (10) позволяет найти коэффициенты R и T (5)^{8,9}

$$R_d = \frac{[1 - \exp(-2al)] R_\infty^d}{1 - (R_\infty^d)^2 \cdot \exp(-2al)},$$

$$T_d = \frac{[1 - (R_\infty^d)^2] \exp(-al)}{1 - (R_\infty^d)^2 \exp(-2al)},$$

$$R_\infty^d = 1 + \frac{\alpha}{\sigma\psi} - \left[\left(\frac{\alpha}{\sigma\psi} \right)^2 + 2 \frac{\alpha}{\sigma\psi} \right]^{1/2}.$$
(11)

Здесь R_∞^d — коэффициент отражения бесконечного толстого слоя; a — показатель ослабления в глубинном режиме, равный

$$a = \frac{1}{v} [\alpha(\alpha + 2\sigma\psi)]^{1/2}.$$

Аналогичные выражения были получены Гуревичем¹⁵.

Формулы (11) известны в литературе как соотношения Гуревича — Кубелки — Мунка (Г—К—М)^{5,9}. Из них легко может быть получена функция Кубелки — Мунка (К—М)

$$f(R_\infty^d) = (1 - R_\infty^d)^2 / (2R_\infty^d) = \alpha / (\sigma\psi). \quad (12)$$

Формулы ДДП (11) и (12) широко применяются при обработке экспериментальных данных. К сожалению, однако, многие авторы игнорируют множитель $1/\psi$, а также применяют соотношения $\Gamma-K-M$ в случае направленного освещения слоя, хотя эти соотношения могут быть получены лишь для диффузно освещенного слоя.

Зеге⁹ подробно рассмотрела возможности применения формул ДДП для описания светорассеивающих свойств плоского слоя и, путем сравнения с данными численного решения уравнения (2), а также экстраполяцией к глубинному световому режиму в слабопоглощающих средах, пришла к следующему выводу. При выборе параметров ν и ψ в виде

$$\nu = 0,5, \quad \psi = \frac{3}{8}(1 - \bar{\mu}), \quad (13)$$

где $\bar{\mu}$ — усредненный по индикатрисе рассеяния элементарного объема косинус угла рассеяния

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \chi(\mu) \mu d\mu, \quad (14)$$

расчет по формулам ДДП (12) с точностью, достаточной для практических целей, совпадает с данными точного расчета (относительная ошибка менее 10%). Отметим, что для изотропного рассеяния (χ_1) значение $\psi \approx 3/8$ было получено также в работах^{16, 17}. В дальнейшем при расчетах по формулам ДДП мы тоже будем выбирать параметры ν и ψ в виде выражений (13).

Следует упомянуть также критерий, накладываемый на степень вытянутости индикатрисы рассеяния элементарного объема, при котором справедливы соотношения ДДП⁹:

$$\frac{(8\psi_d q - 1)^2}{8\psi_d q} \ll 1, \quad (15)$$

где

$$\psi_d = \frac{1}{2} \int_0^1 \int_{-1}^0 \chi(\mu, \mu') d\mu d\mu', \quad q = \frac{1}{3(1 - \bar{\mu})}. \quad (16)$$

Расчет левой части неравенства (15) для индикатрис рассеяния элементарного объема χ_1 , χ_2 и χ_3 дает значения 0,08; 0,17 и 0,64, соответственно. Таким образом, для слоев с индикатрисой χ_3 следует ожидать худшего согласия результатов приближенных расчетов с точными данными, по сравнению с расчетами для слоев с χ_1 и χ_2 , для которых критерий (15) можно считать выполняющимся.

Рассмотрим рассеивающий слой, показатель преломления которого отличен от показателя преломления окружающей среды. Для простоты предположим, что слой имеет оптически гладкие поверхности раздела. Отличие показателя преломления слоя от единицы должно быть учтено в граничных условиях, так как в этом случае уже не весь световой поток, подходящий к границе, выходит из слоя. Это обусловлено отражением света от границ слоя, основной вклад вносит эффект полного внутреннего отражения. Кроме того, введем еще одно упрощение, а именно, предположим, что свет, подходящий к границам изнутри слоя, есть диффузный.

Введем следующие обозначения для слоя с оптически гладкими границами: ρ — коэффициент отражения от границы диффузного света, падающего на слой извне; r — коэффициент отражения света, падающего

на границу и направленного из слоя наружу. Явный вид коэффициента ρ и соотношение между ρ и r приведены, например, в работе ¹⁴.

С учетом показателя преломления граничные условия принимают такой вид ¹⁴.

$$F_1(0) = 1 - \rho + rF_2(0), \quad F_2(l) = r \cdot F_1(l).$$

Коэффициенты отражения и пропускания определим следующим образом:

$$R_d(N) = \rho + (1 - r)F_2(0), \quad T_d(N) = (1 - r)F_1(l). \quad (17)$$

Выражения (17) в явном виде приведены в работах ^{14, 18, 19}, мы же выпишем лишь коэффициент отражения полубесконечного слоя

$$R_\infty^A(N) = 1 - (1 - \rho)(1 - R_\infty^A)/(1 - rR_\infty^A),$$

где величина R_∞^A описывается формулой (11).

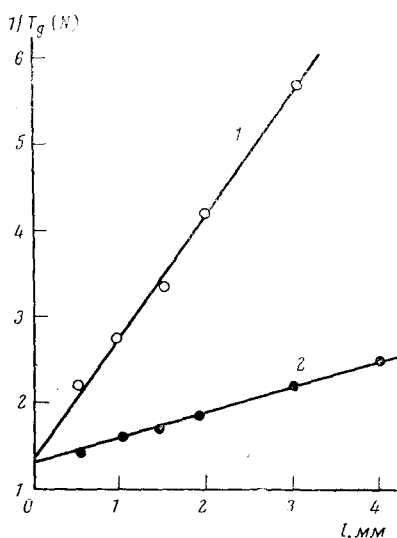


Рис. 2. Зависимость величины $1/T_d(N)$ от толщины слоя (диффузное освещение): 1 — густое молочное стекло ¹⁴, 2 — слабо молочное стекло ¹⁴

В случае слабопоглощающих слоев из формул ДДП можно найти асимптотическую зависимость величины $1/T_d(N)$ от толщины слоя. Отрезок, отсекаемый этой прямой от оси ординат, равен $(1 + r)/(1 - \rho)$. Качественно это согласуется с данными Гуревича ¹⁴ по прохождению света через слабопоглощающие молочные стекла (рис. 2).

2. Слои, освещенные направленным по нормали световым потоком

Практически более важной является задача о прохождении направленного пучка света через рассеивающий слой. В этом случае к системе (7) добавляются члены, учитывающие внутренние источники фотонов (3). Решение такой системы для слоя с $N=1$ и граничными условиями

$$F_1(0) = 0, \quad F_2(l) = 0$$

приводит к следующим выражениям для коэффициентов (5) ⁹:

$$\begin{aligned} T &= c_1 T_d + (1 - c_1 + c_2 R_d) \exp(-(\alpha + \sigma)l), \\ R &= c_1 R_d + c_2 T_d \exp(-(\alpha + \sigma)l) - c_2, \\ R_\infty &= c_1 R_\infty^A - c_2, \end{aligned} \quad (18)$$

где коэффициенты R_d , T_d и R_∞^d определяются формулами (11), а параметры c_1 и c_2 с учетом (13) удовлетворяют соотношениям

$$c_1 = \frac{(1-\omega)(3\beta+1)+2\psi}{1+2\beta(1-4\psi)-3\beta^2}, \quad c_2 = \frac{\omega(\beta-1)+2\psi}{1+2\beta(1-4\psi)-3\beta^2}; \quad (19)$$

величина ω определена равенством

$$\omega = \frac{1}{2} \int_{-1}^0 \chi(\mu) d\mu.$$

Зеге⁹ предлагает, как и в случае диффузного освещения, выбирать величины χ и ψ в виде выражений (13). Расчеты, сделанные при таком предположении в рамках ДДП, приведены в табл. 1—5. Из этих таблиц видно, что предлагаемый ДДП вариант дает удовлетворительную точность расчета коэффициентов R и T для различных индикатрис рассеяния в широком интервале изменения β .

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты R и T плоского слоя, $\chi_1=1$, $\mu_0=1$, $N=1$

τ_p	Точный расчет*		ДДП, (18)		P_1 , (30)	
	R	T	R	T	R	T
$\Lambda=0,95$						
0,5	0,185	0,781	0,186	0,784	0,186	0,784
2	0,429	0,409	0,433	0,418	0,433	0,419
5	0,525	0,128	0,533	0,130	0,533	0,131
$\Lambda=0,9$						
0,5	0,169	0,765	0,172	0,770	0,172	0,770
2	0,362	0,357	0,371	0,366	0,371	0,368
5	0,413	0,077	0,423	0,077	0,424	0,078
$\Lambda=0,7$						
0,5	0,115	0,714	0,121	0,721	0,121	0,721
2	0,197	0,241	0,211	0,247	0,212	0,250
5	0,209	0,023	0,219	0,021	0,220	0,023

ТАБЛИЦА 2

Коэффициент R_∞ плоского слоя, $\chi_1=1$, $\mu_0=1$, $N=1$

Λ	Точный расчет ³¹	ДДП, (18)	P_1 , (31)	Λ	Точный расчет ³¹	ДДП, (18)	P_1 , (31)
0,9999	0,972	0,972	0,972	0,8	0,285	0,296	0,297
0,999	0,913	0,913	0,914	0,7	0,209	0,219	0,220
0,9975	0,866	0,866	0,868	0,6	0,055	0,164	0,165
0,995	0,817	0,817	0,819	0,5	0,115	0,123	0,124
0,99	0,753	0,756	0,756	0,4	0,083	0,089	0,090
0,975	0,641	0,647	0,647	0,3	0,057	0,061	0,062
0,95	0,536	0,544	0,544	0,2	0,035	0,038	0,039
0,9	0,415	0,425	0,425	0,1	0,016	0,018	0,018

ТАБЛИЦА 3

Коэффициент R_{∞} плоского слоя $\chi_2=1+\mu$, $\mu_0=1$, $N=1$

Λ	Точный расчет ¹¹	ДДП, (21)	P_1 , (36)	ТП $m=1,8$ (38)	
				ДДП, (21)	P_1 , (32)
0,999	0,894	0,895	0,895	0,886	0,886
0,995	0,779	0,781	0,781	0,767	0,767
0,99	0,703	0,706	0,706	0,691	0,691
0,975	0,573	0,579	0,579	0,564	0,564
0,95	0,455	0,464	0,463	0,451	0,452
0,9	0,327	0,338	0,336	0,331	0,332
0,8	0,200	0,213	0,210	0,212	0,214
0,7	0,133	0,146	0,142	0,148	0,149
0,6	0,091	0,103	0,099	0,170	0,108
0,5	0,062	0,073	0,069	0,077	0,078
0,4	0,041	0,051	0,047	0,054	0,055
0,2	0,015	0,020	0,018	0,022	0,023

ТАБЛИЦА 4

Коэффициенты R и T плоского слоя, $\chi_2=1+\mu$, $\mu_0=1$, $N=1$

τ_0	Точный расчет ⁹		ДДП, (18)		ТП, $m=1,8$ (38)			
	R	T	R	T	ДДП, (18)		P_1 , (30)	
					R	T	R	T

 $\Lambda=0,95$

0,5	0,092	0,835	0,111	0,859	0,113	0,859	0,113	0,860
2	0,309	0,505	0,323	0,527	0,304	0,565	0,304	0,565

 $\Lambda=0,9$

0,5	0,084	0,817	0,102	0,840	0,103	0,842	0,103	0,842
2	0,252	0,444	0,269	0,462	0,257	0,506	0,257	0,506

 $\Lambda=0,7$

0,5	0,055	0,759	0,069	0,773	0,072	0,778	0,072	0,778
2	0,121	0,298	0,137	0,301	0,138	0,346	0,139	0,349

Обратимся к рассмотрению рассеивающего слоя с оптически гладкими границами раздела и $N \neq 1$. Введем следующие обозначения: ρ_s — коэффициент зеркального отражения пучка, освещающего слой ($\rho_s = (N-1)^2/(N+1)^2$); r — коэффициент отражения для света, направленного из слоя наружу. Как и раньше, величину r можно рассчитать по формулам работы¹⁴ в предположении о диффузности света, падающего на границу слоя изнутри.

Граничные условия системы уравнений для потоков при направленном освещении выглядят так:

$$F_1(0) = rF_2(0), \quad F_2(l) = rF_1(l). \quad (20)$$

Коэффициенты отражения и пропускания можно записать по аналогии с выражениями (17), однако в коэффициенте $T(N)$ следует учесть кван-

ТАБЛИЦА 5

Коэффициенты R и T плоского слоя, $\chi_3=0,21/(1,1-\mu)^2$, $\mu_0=1$, $N=1$

τ	Точный расчет		ДДП, (18)		ТП, $m=6,86$ (38)			
	R	T	R	T	ДДП (18)		P_1 (30)	
					R	T	R	T
$\Lambda=0,95$								
2	0,101	0,766	0,133	0,709	0,106	0,788	0,106	0,788
5	0,197	0,453	0,248	0,383	0,185	0,546	0,185	0,547
10	0,240	0,177	0,282	0,136	0,230	0,284	0,230	0,287
	0,244		0,291		0,242		0,243	
$\Lambda=0,9$								
2	0,077	0,683	0,108	0,642	0,088	0,714	0,088	0,714
5	0,127	0,325	0,169	0,247	0,134	0,418	0,134	0,418
10	—	—	0,179	0,051	0,148	0,158	0,149	0,161
∞	—	—	0,182		0,150		0,151	
$\Lambda=0,7$								
2	0,038	0,452	0,044	0,381	0,044	0,484	0,044	0,485
5	0,036	0,103	0,049	0,058	0,050	0,154	0,051	0,151
10	0,036	0,009	0,052	—	0,050	0,021	0,051	0,022
∞	0,036		0,053		0,050		0,051	

ТАБЛИЦА 6

Коэффициент $R_\infty(N)$ плоского слоя с оптически гладкой поверхностью
 $\chi_1=1$, $\mu_0=1$, $N=1,5$

Λ	Точный расчет ²¹	ДДП, (21)	P_1 , (32)	Λ	Точный расчет ²¹	ДДП, (21)	P_1 , (32)
0,999	0,841	0,846	0,846	0,7	0,129	0,148	0,147
0,995	0,691	0,702	0,702	0,6	0,102	0,118	0,117
0,99	0,602	0,617	0,617	0,5	0,084	0,097	0,096
0,975	0,469	0,489	0,488	0,4	0,071	0,080	0,080
0,95	0,361	0,386	0,385	0,3	0,061	0,067	0,067
0,9	0,260	0,286	0,285	0,2	0,052	0,057	0,056
0,8	0,172	0,195	0,194	0,1	0,046	0,048	0,047

ты прямого света, прошедшие через слой. В частности, коэффициент $R_\infty(N)$ в этом случае принимает следующий вид:

$$R_\infty(N) = \rho_3 + (1 - \rho_3)(1 - r) \left[\frac{(c_1 - rc_2) R_\infty^d}{1 - rR_\infty^d} - c_2 \right]. \quad (21)$$

Все величины в этой формуле были определены раньше — см. (11), (19). Некоторые значения $R_\infty(N)$, рассчитанные по соотношению (21), приведены в табл. 6, 7, причем сопоставление их с данными численного решения уравнения (2) свидетельствует об удовлетворительной степени согласия.

ТАБЛИЦА 7

Коэффициент $R_{\infty}(N)$ плоского слоя с оптически гладкой поверхностью $\chi_2 = 1 + \mu$,
 $\mu_0 = 1$, $N = 1,5$

Λ	Точный расчет ²¹	ДДП. (21)	P_1 . (36)	ТП $m=1,8$ (38)	
				ДДП. (21)	P_1 . (32)
0,999	0,811	0,816	0,816	0,802	0,802
0,995	0,639	0,651	0,651	0,631	0,631
0,99	0,542	0,558	0,558	0,537	0,537
0,975	0,400	0,423	0,422	0,404	0,404
0,95	0,294	0,320	0,318	0,306	0,305
0,9	0,197	0,226	0,223	0,218	0,217
0,8	0,121	0,147	0,144	0,145	0,144
0,7	0,087	0,110	0,106	0,110	0,109
0,5	0,057	0,073	0,070	0,074	0,074

В заключение этого раздела выпишем коэффициенты $R(N)$ и $T(N)$ для непоглощающего слоя ($\alpha=0$):

$$R(N) = 1 - T(N) = \rho_3 + (1 - \rho_3) \left(1 - \frac{2p + (8\psi - 4\omega - p + 2)(1 - \exp(-\sigma l))}{8\sigma\psi l + 2p} \right), \quad (22)$$

где

$$p = 2(1+r)/(1-r). \quad (23)$$

IV. ДИФFUЗИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Метод диффузионного приближения также широко применяется в практических расчетах^{12, 20-27}. Он является частным случаем P_n -приближения, сущность которого состоит в следующем. Функции I , χ и Q в каждой точке рассеивающей среды разлагают в ряды по полиномам Лежандра и ограничиваются n -ным членом разложения. Затем эти разложения подставляют в уравнение переноса излучения и, умножая его последовательно на полиномы Лежандра от P_0 до P_n , интегрируют по угловой переменной μ от -1 до 1 . В результате получают систему из $n+1$ дифференциального уравнения первого порядка, которая может быть решена при соответствующих граничных условиях.

Диффузионное приближение представляет собой приближение низшего порядка (P_1). Оно успешно применяется при описании процессов диффузии нейтронов²⁰⁻²⁴ и светорассеяния²⁵⁻²⁸. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Изотропное рассеяние; $\mu_0 = 1$, $N = 1$

Интенсивность света представим в виде разложения по двум первым полиномам Лежандра ($P_0 = 1$, $P_1 = \mu$):

$$I(z, \mu) = \frac{1}{2} [n(z)c + 3\mu F(z)]. \quad (24)$$

Коэффициенты разложения имеют простой физический смысл²⁵: $n(z)$ — концентрация диффундирующих квантов, $F(z)$ — суммарный поток диффундирующих квантов, c — скорость света.

Применимость P_1 -приближения зависит от того, как хорошо интенсивность может быть представлена в виде линейной функции от μ ; это условие эквивалентно неравенству $n(z)c \gg F(z)$. В частности, это долж

но выполняться для почти изотропной интенсивности света (непоглощающая среда с изотропным рассеянием)³.

В соответствии с описанной выше процедурой, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{dF}{dz} + \alpha cn - \sigma \exp(-(\alpha + \sigma)z) = 0 \quad (25)$$

$$F = -\frac{c}{3(\alpha + \sigma)} \frac{dn}{dz}.$$

Второе уравнение в системе (25) напоминает по виду закона Фика для диффузии в газе и связывает световой поток с градиентом плотности (этим и обусловлено название — диффузионное приближение). Коэффициент диффузии D при изотропном рассеянии равен

$$D = c/3(\alpha + \sigma),$$

что согласуется с представлениями газокINETической теории²⁹ в предположении о том, что средняя длина свободного пробега переноса равна $1/(\alpha + \sigma)$. Ясно, что говорить о диффузии фотонов имеет смысл лишь для слабопоглощающих сред ($\beta \ll 1$).

Исключая из системы (25) функцию $F(z)$, переходим к стационарному уравнению диффузии для диффундирующих квантов:

$$D \frac{d^2 n}{dz^2} - \alpha cn + \sigma \exp(-(\alpha + \sigma)z) = 0. \quad (26)$$

Отметим, что уравнение (26) может быть получено непосредственно из общих соображений при рассмотрении процессов светорассеяния как диффузии фотонов в рамках газовой диффузионной теории. В этом случае в уравнении (26) второй член описывает процесс исчезновения квантов с константой скорости αc , а третий — рождение диффундирующих квантов, возникающих из прямого луча в результате рассеяния.

Согласно (6) и (24), выражения для потоков выглядят так:

$$F_1 = \frac{nc}{4} - \frac{D}{2} \frac{dn}{dz}, \quad F_2 = \frac{nc}{4} + \frac{D}{2} \frac{dn}{dz}, \quad (27)$$

а граничные условия (17) принимают следующий вид

$$\left. \frac{nc}{2} \right|_{z=\{l\}} = \pm D \left. \frac{dn}{dz} \right|_{z=\{l\}} \quad (28)$$

Решение уравнения (26) запишем в виде

$$n = A \exp(-az) + B \exp(az) + E \exp(-(\alpha + \sigma)z), \quad (29)$$

где

$$A = \frac{E}{3\Delta} [-5(1+b) \exp(al) + (1-b) \exp(-(\alpha + \sigma)l)],$$

$$B = \frac{E}{3\Delta} [5(1-b) \exp(-al) - (1+b) \exp(-(\alpha + \sigma)l)],$$

$$a = [3\alpha(\alpha + \sigma)]^{1/2}, \quad b = 2[\alpha/3(\alpha + \sigma)]^{1/2},$$

$$E = -3\sigma/c(\sigma - 2\alpha),$$

$$\Delta = (1+b)^2 \exp(al) - (1-b)^2 \exp(-al).$$

Коэффициенты R и T определим, исходя из соотношений (5) и (27):

$$R = \frac{c}{2} [A + B + E], \quad (30)$$

$$T = \frac{c}{2} \left[A \exp(-al) + B \exp(al) + \left(E + \frac{2}{c} \right) \exp(-(\alpha + \sigma)l) \right],$$

причем коэффициент R_∞ имеет довольно простой вид:

$$R_\infty = \left[1 + 3\beta + \frac{5}{3} (3\beta(1 + \beta))^{1/2} \right]^{-1}. \quad (31)$$

Представляло интерес сопоставить результаты расчета в P_1 приближении с данными точного расчета. Такое сопоставление проведено в табл. 1, 2. Видно, что значения коэффициентов R и T , рассчитанные в P_1 -приближении с граничными условиями (28), удовлетворительно согласуются с данными точного решения уравнения переноса излучения и практически совпадают с ДДП-вариантом.

2. Учет показателя преломления. Изотропное рассеяние, $\mu_0 = 1$

Рассмотрим рассеивающий слой, имеющий оптически гладкие границы раздела и $N \neq 1$. Влияние показателя преломления, как и раньше, учтем в граничных условиях (20). Оставляя обозначения, введенные в предыдущей главе, путем несложных преобразований граничные условия (20) с учетом (27) перепишем так:

$$\left. \frac{nc}{p} \right|_{z=\{l\}} = \pm D \left. \frac{dn}{dz} \right|_{z=\{l\}}$$

где величина p определяется формулой (23). Выражение для $R_\infty(N)$ выглядит следующим образом

$$R_\infty(N) = \rho_s + (1 - \rho_s) / [1 + (1 + p)\beta + (1 + p/3)(3\beta(1 + \beta))^{1/2}]. \quad (32)$$

Основной вклад в коэффициент r вносит эффект полного внутреннего отражения. Учитывая только это и считая, что падающий изнутри на границу слоя свет — диффузный, легко найти³⁰

$$r = 1 - 1/N^2. \quad (33)$$

Точное выражение для коэффициента отражения диффузного света с учетом формул Френеля имеет следующий вид^{14, 31, 32}:

$$r = 1 - \frac{1}{N^2} \left[1 - \frac{3N^8 - 10N^7 - 6N^6 - 4N^5 + 16N^4 - 10N^3 + 2N^2 + 1}{3(N^4 - 1)^2} - \frac{N^2(N^2 - 1)^2}{(N^2 + 1)^3} \ln \frac{N + 1}{N - 1} + \frac{8N^4(N^4 + 1)}{(N^2 - 1)^2(N^2 + 1)} \ln N \right]. \quad (34)$$

Однако численное различие между выражениями (34) и (33) невелико: например, для $N = 1,5$ значение r получается равным 0,6 и 0,56 соответственно. Поэтому для приближенных расчетов вполне может быть использована более простая формула (33).

С учетом (33) и (23) параметр p принимает вид:

$$p = 2(2N^2 - 1). \quad (35)$$

В работе³⁴ путем численного решения уравнения переноса излучения произведен расчет коэффициентов $R_\infty(N)$ слоя с оптически гладкой гра-

ницей. Эти данные для $N=1,5$ приведены в табл. 6 и сопоставлены со значениями, рассчитанными по формуле (32) с учетом (35). Расхождение не превышает 3% (абсолютное отклонение), что указывает на возможность практического применения формул P_1 -приближения. Аналогичные результаты получены при расчете по формуле (21) ДДП с учетом (35) (см. 6).

3. Неизотропное рассеяние, $\mu_0=1$

Для слоя с оптически гладкой границей раздела коэффициент $R_\infty(N)$ описывается следующей формулой:

$$R_\infty(N) = \rho_3 + \frac{(1 - \rho_3) [y - \bar{\mu} (3\beta y)^{1/2}]}{y[1 + \beta(1 + \rho)] + \left[y + \frac{\rho}{3} (1 + \beta)(3\beta y)^{1/2} \right]}, \quad (36)$$

где $\bar{\mu}$ — усредненный по индикатрисе рассеяния элементарного объема косинус угла рассеяния (14), а $y = 1 + \beta - \bar{\mu}$.

В табл. 3, 7 приведены данные работы³¹ и расчеты по формулам (36), (18) и (21) для слоев с индикатрисой рассеяния χ_2 (см. (4)). Степень согласия этих результатов вполне удовлетворительна.

Анализируя формулу (36), легко найти ограничения, накладываемые на степень анизотропии индикатрисы рассеяния элементарного объема в P_1 -приближении. Так, при значении $\bar{\mu} > 1/\sqrt{3}$, начиная с некоторого значения β , коэффициент $R_\infty(N)$ становится отрицательной величиной, что не имеет физического смысла для данной задачи. Поэтому применение P_1 -приближения ограничено интервалом значений $0 \leq \bar{\mu} \leq 1/\sqrt{3}$. Это положение хорошо согласуется с тем, что интенсивность света в среде должна слабо отличаться от изотропной.

Наконец, приведем формулы для коэффициентов непоглощающего слоя:

$$R(N) = 1 - T(N) = \rho_3 + (1 - \rho_3) \left[1 - \frac{(3 + \rho) - (3 - \rho) \exp(-\sigma l)}{2\rho + 3\sigma l(1 - \bar{\mu})} \right]. \quad (37)$$

Для индикатрис рассеяния χ_1 и χ_2 (4) выражение (37) совпадает с формулой ДДП (22).

V. ТРАНСПОРТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Из предыдущих рассуждений видно, что P_1 -приближение может быть применено лишь для не слишком вытянутых вперед индикатрис рассеяния элементарного объема ($\bar{\mu} < 1/\sqrt{3}$). В реальных же объектах $\bar{\mu}$, по-видимому, может иметь большую величину^{33, 34}. Для того, чтобы применять формулы P_1 -приближения к системам с вытянутыми вперед индикатрисами рассеяния элементарного объема, используют так называемое транспортное приближение (ТП). В этом случае в приближенном решении задачи для изотропного рассеяния производят замену истинного показателя рассеяния на эффективный ($\sigma_{\text{эфф}}$), учитывающий как величину σ , так и форму индикатрисы^{12, 30, 35} (при этом показатель α остается без изменения):

$$\sigma_{\text{эфф}} = \sigma/m, \quad (38)$$

где m — параметр, учитывающий анизотропию рассеяния.

Физический смысл ТП состоит в замене, например, вытянутой вперед индикатрисы рассеяния на сферическую с большим весом квантов прямого света для компенсации преимущественного рассеяния вперед. Практически выбор m позволяет довольно хорошо согласовать с точным

расчетом либо коэффициент R , либо T . Метод ТП может быть применен и к другим приближенным методам решения уравнения переноса излучения, например, к ДДП-варианту. Отметим, что ТП является эмпирическим, поскольку в точных выражениях ДДП (21) и P_1 (36) присутствуют как значения σ , так и значения $\sigma_{\text{эфф}} = \sigma(1 - \bar{\mu})$.

Точные зависимости $R_{\infty}(\beta)$ для слоев с индикаторами рассеяния χ_1, χ_2, χ_3 (4) имеют вид монотонно спадающих функций. Путем выбора параметра m удается с удовлетворительной точностью совместить эти кривые с зависимостью для изотропного рассеяния. В работе³⁶ с помощью аналогичной операции показана возможность совмещения кривых R_{∞} для индикатрис $\chi = 1 + P_i(\mu)$, где $i = 0, 1, 2, 3$, а P_i — i -тый полином Лежандра. Данное обстоятельство также свидетельствует в пользу ТП. В качестве примера в табл. 3 приведены значения R_{∞} слоя с индикатрисой рассеяния χ_2 (4), рассчитанные в транспортном P_1 -приближении и ДДП при значении $m = 1,8$. Видно, что они удовлетворительно согласуются с данными точного расчета в большом диапазоне изменения β . Главной особенностью ТП является то, что в этом случае в теории фигурируют только два параметра: α и $\sigma_{\text{эфф}}$. Поэтому его очень удобно использовать при анализе экспериментальных данных.

Для слоя с оптически гладкой поверхностью раздела ($N = 1,5$) и индикатрисой χ_2 рассчитаны значения $R_{\infty}(N)$ в P_1 -приближении и ДДП, а также в ТП с $m = 1,8$ и сопоставлены с данными работы³¹ (табл. 7). Степень согласия всех результатов вполне удовлетворительна, причем данные ТП слабо отличаются от полученных по точным формулам P_1 и ДДП.

В табл. 4 приведены данные расчета коэффициентов R и T (P_1 и ДДП) для слоев конечной толщины с индикатрисой χ_2 . Как и раньше степень согласия с ТП вполне приемлема, хотя возросло различие в коэффициентах T . Это связано с тем, что выбор параметра m (38) обусловлен наилучшим согласием коэффициентов R_{∞} . Аналогичные расчеты для слоев с индикатрисой рассеяния χ_3 (4) приведены в табл. 5. Параметр m , найденный из условия наилучшего согласия коэффициентов R_{∞} ($m = 6,86$), отличается от величины $1/(1 - \bar{\mu}) = 4,55$. Из табл. 5 видно, что согласие коэффициентов R является довольно хорошим, а совпадение коэффициентов T — скорее качественным, что также согласуется с методом выбора m .

Исходя из приведенных выше результатов, можно предположить, что ТП будет давать удовлетворительные результаты при применении его к реальным системам с анизотропным рассеянием.

Наконец, отметим один важный факт. Расчеты коэффициентов R и T , проведенные в рамках транспортного ДДП и P_1 -приближения, выявили отклонение между полученными значениями, не превышающее трех единиц в третьем знаке после запятой. При этом интервал проходимых значений был весьма широк:

$$0,01 \leq \beta \leq 3; 0,2 \leq (\alpha + \sigma)l \leq 15; 1 \leq m \leq 10.$$

Это позволяет сделать вывод о том, что транспортные ДДП и P_1 -приближение дают количественно совпадающие значения интегральных величин R и T , т. е. практически являются эквивалентными.

VI. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

В первую очередь к ним относится слоевая модель, в которой рассеивающий слой рассматривается как совокупность плоскопараллельных слоев с толщиной, равной среднему размеру рассеивающего

центра³⁷⁻⁴⁰. При таком подходе выражения для коэффициентов R и T аналогичны формулам ДДП (11)³⁷.

Оригинальный подход к решению уравнения переноса излучения предложен Розенбергом, который разложил решение в ряд по малому параметру γ , равному отношению коэффициента затухания в глубинном режиме (α) к показателю ослабления среды^{4, 6, 41, 42}. Для случая диффузного освещения слабопоглощающих сред с точностью до величины порядка γ^3 Розенберг получил такие выражения ($N=1$):

$$T_d = \frac{\text{sh } y}{\text{sh}(x+y)}, \quad R_d = \frac{\text{sh } x}{\text{sh}(x+y)}, \quad R_\infty^d = e^{-y}, \quad (39)$$

где $x=\alpha l$, $y=4q\gamma$. При направленном освещении коэффициенты имеют вид:

$$T = gT_d, \quad R = R_\infty - T_d \exp(-x-y), \quad R_\infty = \exp(-Sy).$$

Здесь T_d , R_d описываются формулами (39); g , q , S — так называемые параметры Розенберга, детальное исследование которых приведено в работе⁸. Следует отметить, что однозначная связь коэффициентов отражения и пропускания с параметрами x и y позволяет получить простое соотношение для показателя поглощения⁶:

$$\alpha = xy/4l.$$

Укажем также на то, что формулы (39) эквивалентны формулам ДДП (11)⁴³. Аналогичный подход применен Розенбергом и в случае сильнопоглощающих сред^{44, 45}.

Еще один подход к рассмотрению процессов светорассеяния в порошках предложен Меламедом⁴⁶. Считая, что полубесконечный слой состоит из сферических частиц, и рассматривая последовательно прохождение света через верхний монослой (аналогично слоевой модели), автор⁴⁶ получил следующее выражение:

$$R_\infty = 2\bar{x}\rho + \frac{(1-2x\rho)(1-\rho R_\infty)xt}{(1-\rho R_\infty) - (1-x)(1-\rho)tR_\infty},$$

где x — доля света выходящая из частицы и направленная вверх, t — коэффициент пропускания частицы, ρ — имеет тот же смысл, что и в разделе I, главы III. Явный вид этих выражений приведен в⁴⁶.

Вопросу о коэффициентах отражения полубесконечного слоя с $N \neq 1$ посвящена работа Джованелли³¹, в которой рассмотрены два типа поверхностей раздела слоя: оптически гладкая и диффузная. Предположим, что диффузная поверхность слоя обладает гипотетическим свойством, таким, что излучение, прошедшее или отраженное от нее, есть диффузное, независимо от вида падающего излучения³¹. Чтобы найти коэффициент отражения слоя, автор³¹ разделил процессы прохождения света через поверхность слоя и процессы отражения. Затем, рассматривая потоки излучения в слое сразу у границы, направленные внутрь и наружу, Джованелли получил следующее выражение:

$$R_\infty(N) = \rho + \frac{(1-\rho)^2 R_\infty^d}{N^2 (1 - rR_\infty^d)}.$$

В качестве коэффициента R_∞^d могут быть использованы либо точная функция^{1, 2, 41}, либо приближенные выражения, например, (11).

Аналогичный подход применяется и для слоя с оптически гладкой поверхностью раздела. В предположении о независимости интенсивности

света от угла получается приближенное выражение ³¹:

$$R_{\infty}(N) = \rho_3 + (1 - \rho_3) \frac{(1 - \rho) R_{\infty}}{N^2(1 - 2J)},$$

где

$$J = \int_0^1 r(\mu) R_{\infty}(\mu) \mu d\mu;$$

$r(\mu)$ — коэффициент отражения Френеля для света, падающего на поверхность раздела изнутри; коэффициенты r , ρ и ρ_3 имеют прежний смысл. Путем численного интегрирования Джованелли рассчитал коэффициенты $R_{\infty}(N)$ также с учетом угловой структуры света ³¹. Некоторые из этих данных приведены в табл. 6, 7.

Следует отметить попытку описания фотохимических реакций в порошкообразных веществах, предпринятую в работах ^{47, 48}. Считая, что порошок состоит из сферических частиц, являющихся идеальными рассеивателями радиации, в рамках одномерной слоевой модели авторы ⁴⁸ получили следующее соотношение для реакции $A \xrightarrow{h\nu} B$:

$$g(R_{\infty}) - g(R_{\infty}(A)) = \varphi \varepsilon N^2 I_0 t. \quad (40)$$

Здесь R_{∞} — коэффициент отражения в момент времени t , прошедшего от начала фотохимической реакции; $R_{\infty}(A)$ относится к чистому веществу A ; φ — квантовый выход, ε — молярный коэффициент экстинкции вещества A ; I_0 — интенсивность падающего света; $g(R_{\infty})$ — некоторая функция, явный вид которой приведен в работе ⁴⁸. Таким образом, график в координатах $g(R_{\infty}) \div t$ должен представлять собой прямую, из тангенса угла наклона которой можно оценить квантовый выход фотореакции.

В заключение укажем на приближенные методы решения уравнения переноса излучения, аналогичные P_n -приближению. В отличие от обычного метода сферических гармоник, производится разложение в отдельные ряды в верхней ($\mu < 0$) и нижней ($\mu > 0$) полуплоскостях, так называемый двойной P_n -метод (DP_n) ^{42, 49} или в четырех областях (дополнительное разбиение полуплоскостей) ⁵⁰. При таком подходе интенсивность света может терпеть разрыв при $\mu = 0$. Однако двойное разложение приводит к тому, что при одинаковой сложности математических выражений точность DP_1 -метода выше точности P_3 -приближения ⁴². В частности, выпишем выражение для коэффициента R_{∞} изотропно рассеивающего слоя, полученное в DP_0 -приближении с обычными граничными условиями ($\mu_0 = 1$, $N = 1$):

$$R_{\infty} = [1 + 3\beta + 3(\beta(1 + \beta))^{1/2}]^{-1}.$$

Эта формула напоминает выражение (31), но лучше согласуется с данными точного расчета, что, по-видимому, также свидетельствует о более высокой степени точности DP_0 -метода по сравнению с P_1 -приближением.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАССЕИВАЮЩИХ СРЕД ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Этот раздел посвящен практическому применению ССС. Конечно, невозможно отразить все экспериментальные работы в этой области, поэтому мы ограничимся наиболее типичными из них. В первую очередь к ним относятся работы по определению максимумов полос поглощения из спектров диффузного отражения ⁵¹⁻⁵⁸. К ним примыкают работы по

выяснению координационного и валентного состояний ионов переходных металлов на поверхности различных носителей. Сопоставляя энергии электронных переходов ионов на поверхности с аналогичными переходами в растворах, в рамках теории кристаллического поля можно сделать вывод о координационном и валентном состояниях исследуемого иона. В качестве типичных работ такого рода укажем на изучение состояния ионов молибдена⁵⁹ и кобальта⁶⁰ на поверхности окиси магния и алюминия, ионов кобальта и хрома на силикагеле^{61–63}, ионов меди⁶⁴, никеля⁶⁵ и неодима⁶⁶, а также исследование свойств никелевых катализаторов^{67–69}, кислотных свойств катализаторов^{70, 71} и взаимодействия некоторых органических соединений с поверхностью катализатора^{72, 73}.

На практике довольно часто приходится сталкиваться с задачей определения оптических характеристик веществ из спектров диффузного отражения или пропускания, а, следовательно, с задачами установления структуры соединений и нахождения их концентраций. Большая часть приближенных моделей описания светорассеивающих объектов приведена в предыдущих разделах. Из них наиболее употребляемой является модель ДДП, дающая сравнительно простые соотношения $\Gamma-K-M$ (11). Напомним, что формулы (11) получены для однородных слоев, освещенных диффузным светом. Аналогичные по внешнему виду формулы получаются при рассмотрении одномерной рассеивающей среды² или слоевой модели³⁷.

Многочисленные исследования по применению спектроскопии рассеивающих сред в химии проведены Кортюмом и его сотрудниками^{74–85}. С помощью функции $K-M$ (12) авторы определяли вид спектров поглощения молекулярных соединений тринитробензола в зависимости от концентрации, адсорбента, температуры и степени адсорбции, а также оценили константы диссоциации этих соединений^{76, 77}. В работе⁷⁸ приведена зависимость спектров поглощения порошкообразных $K_3Fe(CN)_6$ и $KMnO_4$ от размера частиц с учетом некоторых уточнений к теории $\Gamma-K-M$ ^{78, 79}. С помощью поляризованного света сделана попытка разделить диффузную и зеркальную компоненты отраженного излучения и показано влияние размера частиц на спектры отражения порошков⁸⁰. В рамках модели $\Gamma-K-M$ произведен расчет люминесцентных характеристик порошкообразных веществ⁸¹. С использованием функции $K-M$ (12) проведены качественные исследования фотохимических реакций адсорбированных веществ (антрацена, антрахинона, замещенных пиридина, спиропиранов)^{82–84}. Однако все перечисленные выше работы носят лишь качественный характер, обусловленный применением упрощенной модели для описания свойств реальных объектов (отметим хотя бы то, что формула $K-M$ не учитывает показателя преломления среды, и, кроме того, в экспериментах диффузный свет иногда заменялся на направленный).

Работа⁸⁶ посвящена определению концентрации красителей, адсорбированных на волокне. Исследовано несколько типов красителей и волокон, результаты обработаны с помощью функции $K-M$, освещение производили по нормали к слою. Для индивидуальных красителей приведены удовлетворительные прямолинейные зависимости $f(R_\infty)$ от концентрации красителя, для смеси красителей экспериментально показана аддитивность коэффициентов поглощения⁸⁶. Аналогичной является работа⁸⁷, в которой описана методика определения микроколичеств ртути по коэффициенту отражения от бумаги, окрашенной комплексом ртути с дифенилкарбазоном. Как и в обычной фотометрии, определение количества ртути произведено путем сопоставления экспериментальных данных с калибровочной кривой зависимости $f(R_\infty)$ от $[Hg]$.

С помощью функции К—М в работе⁸⁸ исследована структура комплексов меди по спектрам отражения, а в работе⁸⁹ приведена корреляция между $f(R_\infty)$ целлюлозы и степенью ее ацетилирования. Исследование процессов светорассеяния в пигментах проведено в работе⁹⁰, получена линейная зависимость $f(R_\infty)$ от концентрации различных пигментов в окисях магния, цинка и титана.

В рамках ДДП-варианта исследованы процессы светорассеяния в слабопоглощающих молочных стеклах^{18, 19, 91}. Автор работы⁹¹ обрабатывала результаты по формулам Г—К—М, хотя в экспериментах применяла направленный по нормали свет. Из зависимости коэффициентов R и T от толщины слоя оценен показатель ослабления в глубинном режиме (параметр a в формулах (11)), дан анализ погрешности определения этого параметра, а также определен показатель поглощения стекла. На основании измерения индикатрисы выходящего из слоя излучения оценены средние косинусы углов наклона световых пучков (ν_1 и ν_2 в формуле (8))⁹¹. Они оказались равными друг другу, однако, их средняя величина 0,63 отличается от предлагаемого в работе⁹ значения 0,5. Это может быть обусловлено как вытянутостью индикатрисы рассеяния, так и использованием излучения, выходящего из слоя, а не в его толще. В работах^{18, 19} экспериментальные данные обрабатывались по формулам ДДП с учетом показателя преломления стекла.

Границы применимости соотношений Г—К—М определены в работе⁹², авторы которой утверждают, что для слабопоглощающих сред, вводя эффективный коэффициент рассеяния, с помощью функции К—М можно правильно определять значения коэффициентов поглощения. Это положение экспериментально подтверждено для слоев из окиси магния и окиси цинка⁹²⁻⁹⁵. Область применения двухпотокового приближения рассмотрена также в статье⁹⁶.

Обработка экспериментальных данных в рамках слоевой модели проведена в работах³⁷⁻⁴⁰, в которых изучены спектры отражения порошкообразных фосфоров³⁹ и размолотых цветных стекол^{37, 38, 40, 97}.

С помощью теории Меламеда в работе⁴⁶ получены коэффициенты поглощения порошкообразных дидимовых стекол и GaP из спектров отражения. Результаты хорошо согласуются с истинными коэффициентами поглощения прозрачных образцов. Авторы статьи⁹⁸ использовали спектры отражения окисей хрома и алюминия для установления структуры электронных переходов и состояния ионов. Обработка результатов, в частности, определение коэффициентов экстинкции, проведена по теории Меламеда⁴⁶.

Фотохимическая реакция разложения порошкообразного соединения $K_2[Mn(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ изучена в работе⁴⁸. График в координатах $g(R_\infty) \div \div t$ (40) действительно представлял собой линейные зависимости для различных длин волн и интенсивностей света, а найденные значения квантового выхода оказались равными 0,41 ($\lambda=400$ нм) и 0,13 ($\lambda=350$ нм)⁴⁸.

P_1 -Приближение для описания процессов светорассеяния рассмотрено в работе²⁸, авторы которой исследовали рассеивающие свойства слоев, состоящих из шариков метилметакрилата. В рамках диффузионной модели найден коэффициент экстинкции метилметакрилата и предсказаны оптические характеристики таких слоев. В следующей работе⁹⁹ авторы теоретически оценили параметры рассеивающих слоев в дисперсных детекторах излучения и подтвердили результаты расчетов экспериментом.

Диффузионная модель для описания процессов переноса излучения от точечных источников в слабопоглощающих средах применена в ра-

боте¹⁰⁰. Решение уравнения диффузии в сферической системе координат с учетом влияния отражающих стенок, которые окружают объем, удовлетворительным образом согласовывалось с экспериментальными данными по прохождению света в водных растворах полиметиметакрилата и поливинилхлорида¹⁰⁰. Метод диффузионного приближения был успешно применен Грибакиным и Истоминым для определения светового режима в фотографических эмульсиях и нахождения некоторых параметров фотослоев^{10, 101}. Описание рассеивающих свойств фотоэмульсий дано также в работах^{102, 103}.

Диффузионная теория рассеяния нейтронов применена для описания процессов светорассеяния в статье¹⁰⁴. Образцы — синее и зеленое стекла — использованы для нахождения спектров поглощения из спектров отражения молотых стекол с помощью P_1 -приближения. Получено хорошее согласие между полученными спектрами поглощения прозрачных стекол и спектрами поглощения, рассчитанными из спектров отражения. P_1 -Приближение было рассмотрено для случая диффузного освещения без учета показателя преломления стекла¹⁰⁴. Аналогичный подход применен в работе¹⁰⁵ для определения сечения рассеяния в плотных суспензиях сферических частиц (полистирольный латекс).

В работе³⁰ применили транспортное P_1 -приближение для описания рассеивающих свойств чистой и окрашенной фильтровальной бумаги. Из формулы (37) P_1 -приближения следует, что в случае слабопоглощающих сред при достаточно большой оптической толщине слоя выполняется зависимость:

$$\frac{1}{T(N)} = \frac{1}{(1 - \rho_s)} \left[\frac{2\rho}{(3 + \rho)} + \frac{3\sigma_{\text{эфф}}}{(3 + \rho)} l \right]. \quad (41)$$

Из зависимости коэффициента $T(N)$ от толщины бумаги (числа бумажных фильтров) по формуле (41) можно найти $\sigma_{\text{эфф}}$, поскольку в видимой части спектра бумага обладает слабым поглощением. На рис. 3 приведен график зависимости $1/T(N)$ от l для фильтровальной бумаги ($\lambda = 600$ нм), из тангенса угла наклона которого и отсекаемого от оси ординат отрезка можно оценить величины α и $\sigma_{\text{эфф}}$ ³⁰. Используя найденные из экспериментов по прохождению света характеристики среды, в P_1 -приближении можно рассчитать величину $R_{\infty}(N)$ (табл. 8). Как видно из табл. 8, эти данные удовлетворительно согласуются с экспериментом.

ТАБЛИЦА 8

Коэффициент $R_{\infty}(N)$ фильтровальной бумаги, (32). Значение β определено из данных по прохождению света через бумагу³⁰

λ , нм	400	420	450	480	500	600
$R_{\infty}(N)$, расчет	0,837	0,856	0,882	0,897	0,905	0,940
$R_{\infty}(N) \pm 0,02$, эксперимент	0,834	0,851	0,875	0,906	0,922	0,950

Была исследована также отражательная способность окрашенной фильтровальной бумаги. В качестве окрашивающих веществ использовались гексамминокобальтнитрат, красная кровяная соль, антрахинон-2-сульфонат. Этот выбор обусловлен тем, что данные вещества не обладают склонностью к специфической адсорбции на бумаге и поэтому можно легко определять их концентрацию в бумаге. Измеряя коэффи-

коэффициент отражения окрашенной бумаги и зная характеристики слоя (α и $\sigma_{\text{эфф}}$), по формуле P_1 -приближения (32) с учетом соотношения $\alpha = 2,3 \epsilon c$ можно найти концентрацию окрашивающего вещества или его оптические характеристики, если известна концентрация.

В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены зависимости коэффициентов удельного поглощения бумаги от концентрации окрашивающих веществ, а также спектры поглощения, рассчитанные из спектров диффузного отражения³⁰, полученные в предположении о том, что введение

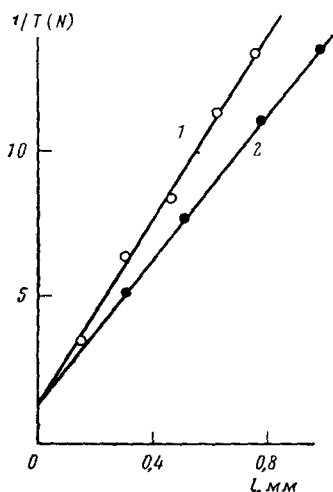


Рис. 3

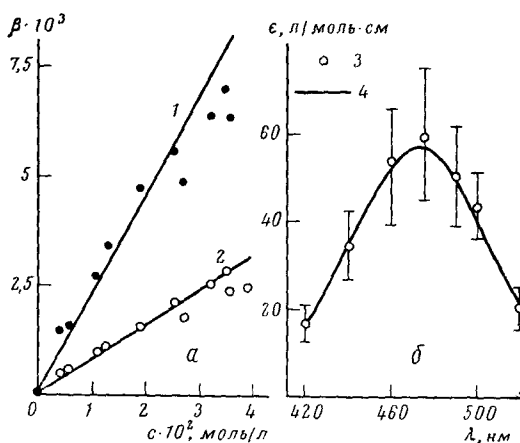


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины $1/T(N)$ от толщины слоя ($\mu_0=1$): 1 — фильтровальная бумага, 2 — молочное стекло МС-14³³

Рис. 4. Гексамминокобальтинитрат в фильтровальной бумаге³⁰: а — зависимость β от концентрации, $\lambda=475$ нм (1), $\lambda=520$ нм (2); б — коэффициент экстинкции, рассчитанный из спектров отражения (3); то же для водного раствора — 4

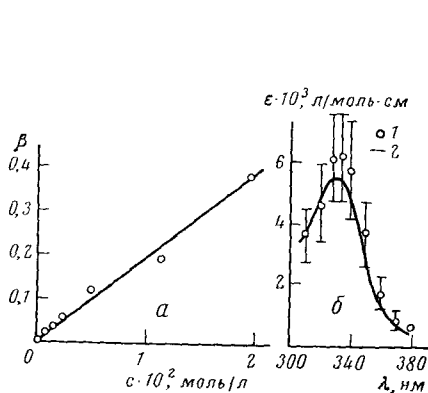


Рис. 5

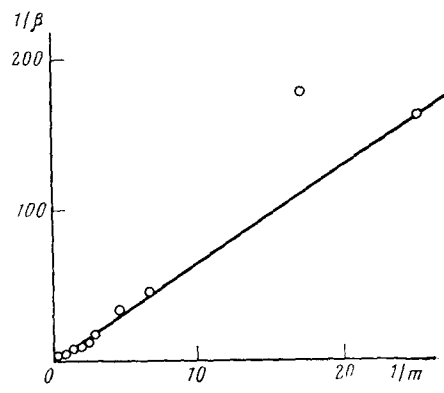


Рис. 6

Рис. 5. Антрахинон-2-сульфонат в фильтровальной бумаге³⁰: а — зависимость β от концентрации ($\lambda=330$ нм); б — коэффициент экстинкции, рассчитанный из спектров отражения (1), водный раствор (2)

Рис. 6. Зависимость $1/\beta$ от $1/m$ для смеси порошков MgCO_3 и конго красного. Обработка данных¹⁰⁶ в P_1 -приближении

красителя не изменяет величины $\sigma_{\text{эфф}}$, а краситель равномерно распределен по бумаге.

Остановимся на некоторых литературных данных, которые мы обработали в рамках P_1 -приближения. В работе ¹⁰⁶ приведены коэффициенты $R_{\infty}(N)$ для углекислого магния в зависимости от количества поглощающей свет добавки. Предположим, что коэффициенты поглощения пропорциональны массовой доле вещества, тогда

$$\frac{1}{\beta} = \frac{m\sigma_{\text{д.}} + \sigma_{\text{MgCO}_3}}{m\alpha'_{\text{д.}} + \alpha'_{\text{MgCO}_3}}, \quad (42)$$

где m — массовая доля добавки (индекс «д.»), а α' — величины, пропорциональные истинным параметрам α . Поскольку в видимой области спектра для MgCO_3 величина $R_{\infty}(N) \sim 0,97$ ¹⁰⁷, пренебрежем слагаемым α'_{MgCO_3} . В этом случае график в координатах $1/\beta \div 1/m$ должен иметь вид прямой. Действительно, результаты измерения отражения света от смеси MgCO_3 и конго красного ¹⁰⁶, обработанные по формуле (42) ($N = 1,515$ ¹⁰⁷) удовлетворительно укладываются на прямую (рис. 6).

Линейная зависимость коэффициента удельного поглощения от концентрации поглощающей свет добавки (сажи), аналогичная закону Ламберта — Бэра, наблюдается для водных суспензий BaSO_4 , ZnO , TiO_2 ($N = 1,33$). Величины $R_{\infty}(N)$ для таких систем, приведенные в работе ¹⁰⁸, обработаны по формуле (32) (рис. 7). Аналогичная прямая получена нами по данным работы ¹⁰⁹ для эозина, адсорбированного на окиси алюминия.

Рассмотрим спектры отражения цветных стеклянных порошков ^{97, 110} ($N = 1,5$). Из общих соображений можно ожидать, что величина $1/\sigma$ должна быть пропорциональна среднему размеру частиц в слое. Действительно, зная коэффициенты поглощения цветных стекол ЖЗС-1, НС-3, ЗС-6 и рассчитывая в P_1 -приближении величину $1/\sigma$, мы получили удовлетворительные линейные зависимости $1/\sigma$ от среднего размера частиц в порошке (\bar{a}), на которые практически не влияет коэффициент поглощения (см. например, рис. 8).

В статье ³³ приведены коэффициенты отражения и пропускания стекла МС-14 в зависимости от толщины слоя ($\mu_0 = 1$, $N = 1,5$). На рис. 3 по этим данным построена зависимость $1/T(N)$ от l ($\lambda = 550$ нм), которая представляет собой прямую, что находится в согласии с формулой (41). Отсекаемый от оси ординат отрезок равен $\sim 1,3$, что близко к значению, предсказываемому формулой (41). Напомним, что в работе ¹⁴ подобная прямая для молочных стекол также отсекает отрезок больше единицы (см. рис. 2). Эти факты указывают, по-видимому, на необходимость учета показателя преломления рассеивающей среды. Из тангенса угла наклона прямой для стекла МС-14 (рис. 3) можно оценить эффективный коэффициент рассеяния стекла, а затем из величины $R_{\infty}(N)$ найти значение α . Используя найденные таким образом значения α и $\sigma_{\text{эфф}}$, мы в P_1 -приближении рассчитали для стекла МС-14 величины $R(N)$ и $T(N)$ в зависимости от толщины слоя, которые в пределах точности эксперимента ³³ согласуются с экспериментальными данными.

С помощью ССС нами был оценен квантовый выход (ϕ) фотогидрирования антрахинон-2-сульфоната (А) в фильтровальной бумаге ¹¹¹. Под действием света происходит восстановление А до антрагидрохинон-2-сульфоната (АН_2). Максимумы полос поглощения соединений А (335 нм) и АН_2 (385 нм) разнесены, поэтому удобно следить за ходом фотореакции по изменению R_{∞} (а, следовательно, и величины β) в максимумах полос. Рассмотренные выше методы, в частности, P_1 -прибли-

жение, предполагают однородность коэффициентов поглощения по слою, в то время как световой профиль имеет вид резко спадающей функции (29). Это приводит к тому, что концентрации A и AN_2 будут существенно неодинаковыми по толщине слоя. В грубом приближении световой профиль можно считать постоянным, если облучать тонкие листы бумаги с обеих сторон, а затем складывать их в толстую стопу для измерения R_∞ .

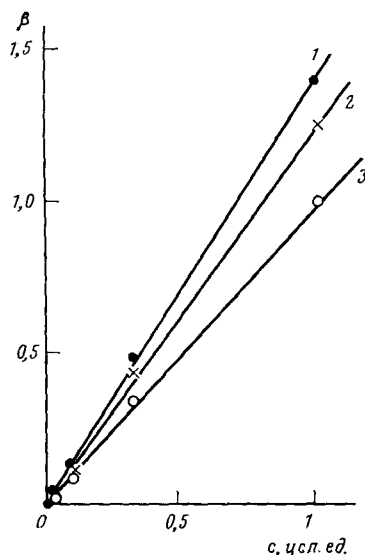


Рис. 7. Зависимость β водной суспензии ZnO от концентрации сажи (c). Данные¹⁰⁸ обработаны в P_1 -приближении; значения λ равны: 1—400, 2—500, 3—700 нм

Рис. 8. Зависимость $1/\sigma$ от \bar{a} для стеклянного порошка 3С-6 (\bar{a} — средний размер частицы). Данные⁹⁷ обработаны в P_1 -приближении; значения α равны: 1—11; 2—55; 3—21,2; 4—47 см⁻¹

Рис. 9. Начальные участки кинетических кривых фотоллиза A в бумаге¹¹¹; $\lambda_\phi = 335$ нм, $\lambda_n = 335$ нм (а); $\lambda_n = 385$ нм (б)

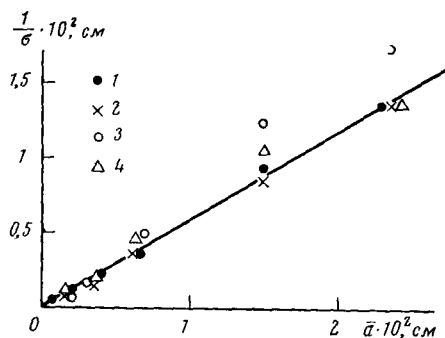


Рис. 8

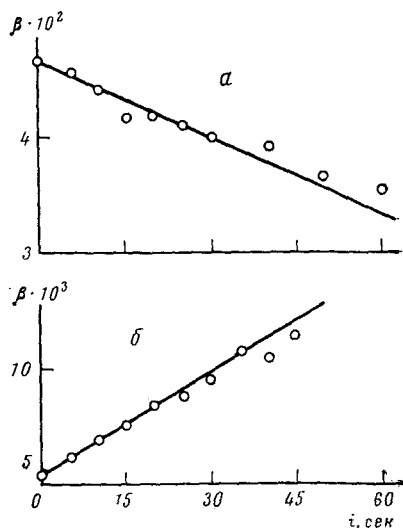


Рис. 9

Таким образом, в предположении, что интенсивность фотохимически активного света постоянна вдоль слоя, в некоторый момент времени t имеем:

$$\beta_n = \frac{2,3}{\sigma_n} (\epsilon_A [A] + \epsilon_{AN_2} [AN_2])_n + (\beta_0)_n.$$

Учитывая, что сумма $[A] + [AN_2]$ постоянна, для начального участка кинетической кривой фотолиза можно получить следующее выражение ¹¹¹:

$$\varphi = - \frac{(d\beta/dt)_n \cdot \sigma_n / \sigma_\phi}{2,3 (\epsilon_A - \epsilon_{AN_2})_n \cdot (\beta - \beta_0)_\phi c n_\phi} \quad (43)$$

Здесь индекс «и» относится к величинам при длине волны измерения, «ф» — фотолиза, β_0 — к чистой бумаге, n_ϕ — концентрация квантов в слое с учетом облучения его с обеих сторон. Подобное выражение для φ получается и в том случае, если считать, что свет, вошедший в слой, полностью поглощается формой А.

Оцененные по формуле (43) значения квантового выхода фотогидрирования А оказались равными $0,12 \pm 0,07$, что удовлетворительно согласуется со значением, полученным косвенным химическим методом. Для примера на рис. 9 приведены начальные участки кривых фотолиза, рассчитанные по формуле (32) из измеренных коэффициентов $R_\infty(N)$ (при $[A] = 1,7 \cdot 10^{-3} M$, $I_0 = 6 \cdot 10^{14}$ квант/(см²·сек), где I_0 — интенсивность падающего на слой света).

В работе ¹¹² с помощью диффузионной теории описано распространение света в среде, имеющей вид бесконечно длинного цилиндра, причем описание удовлетворительно согласуется с результатами по светорассеянию в полистирольных латексах ^{113, 114}.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

О приближенных методах. Для анализа экспериментальных данных наиболее пригодны транспортные двухпотокное и диффузионное приближения, причем в случае освещения образца диффузным светом лучше применять двухпотокное приближение. При направленном освещении возможно использование обоих подходов. Однако мы отдаем предпочтение транспортному диффузионному приближению, так как с ним можно работать, не обращаясь непосредственно к уравнению переноса излучения; оно позволяет легко учитывать разнообразные условия внутри образца и на его поверхности. С другой стороны, уравнение диффузии очень часто используется для решения различных химических задач, и по этой причине оно является гораздо более привычным для физико-химика по сравнению с уравнением переноса излучения.

О формуле Кубелки — Мунка. Формула Кубелки — Мунка (12) широко применяется при анализе экспериментальных данных даже в случае направленного освещения образца. Если экспериментатор ограничивается констатацией зависимости типа $\alpha \sim c$, то применение формулы К—М не приводит к качественно неправильным результатам. Однако в случае количественного анализа лучше применять формулы транспортного диффузионного или двухпотокного приближения, так как применение функции К—М в случае направленного облучения образца теоретически не обосновано.

Об уравнении переноса излучения. При анализе экспериментальных данных, полученных на таких физико-химических объектах, как порошки, бумаги, ткани и так далее, вряд ли можно считать целесообразным использование непосредственно уравнения переноса излучения не только вследствие математических трудностей, но и по некоторым принципиальным соображениям. Дело в том, что не вполне ясно, как записывать уравнение переноса излучения для таких полидисперсных систем, как порошки или бумага ¹¹⁵. Кроме того, в сложных полидисперсных системах коэффициенты α , σ и χ зависят не только от координат, но и от

направления падающего луча. Следовательно, в уравнение переноса излучения необходимо подставлять некоторым образом усредненные величины. Однако целесообразность работы с усредненными величинами в рамках точного уравнения переноса излучения далеко не очевидна. Скорее всего, более оправданным является подход в рамках различных приближений, некоторые из которых были рассмотрены выше. Тем не менее, строгое решение задачи переноса излучения для различных условий должно служить отправной точкой при апробировании приближенных методов.

Нет, по-видимому, большой опасности в экстраполяции полученных решений на область сильного поглощения, если ограничиться анализом только коэффициента R_∞ , так как формальное применение приближенных теорий в области сильного поглощения дает следующую качественную зависимость: $R_\infty \sim \beta^{-1} \sim c^{-1}$. Отметим, что аналогичная зависимость $R_\infty \sim c^{-1}$ следует из теории Розенберга^{4,6}. Коэффициент пропорциональности между R_∞ и c^{-1} может быть найден экспериментально.

О возможности количественного измерения коэффициента поглощения. ССС в химических исследованиях в настоящее время применяется совершенно недостаточно. За немногими исключениями отсутствуют попытки определения показателей поглощения. Отметим, что для определения максимума поглощения некоторого вещества, находящегося в рассеивающей среде, никакие теории не нужны, так как для этой цели достаточно знание, например, кривых $R_\infty(\lambda)$ или $1-R_\infty(\lambda)$.

Один из путей количественного определения показателя поглощения может заключаться в следующем. Можно надеяться, что в некоторых случаях рассеяние будет определяться, в основном, светорассеивающей матрицей, а не введенными в нее примесями. В этом можно убедиться, если вносить в матрицу различные, не взаимодействующие с ней, вещества, считая при этом, что показатель поглощения внесенного вещества не меняется и равен показателю поглощения этого вещества в растворе. Теперь вопрос заключается в том, насколько такое предположение может быть обоснованным. Отметим, что внесение вещества в рассеивающую матрицу в принципе ничем не отличается от растворения. Поэтому величина изменения коэффициента экстинкции должна быть близка к изменению коэффициента экстинкции при растворении соединения в различных растворителях. Согласно¹¹⁶, в большинстве случаев оно не превышает $5 \div 10\%$. Из данных, приведенных в книге¹¹⁶ относительно коэффициента экстинкции $n \rightarrow \pi^*$ -перехода молекулы ацетона в различных растворителях, следует, что его величина меняется не более чем на 25% от среднего значения в обе стороны. Заметим, что $n \rightarrow \pi^*$ -переходы являются наиболее чувствительными к окружению. Если же использовать молекулы с внутренними переходами типа $\pi \rightarrow \pi^*$ или $d \rightarrow d$, например, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, то можно надеяться, что их коэффициент экстинкции не будет сильно изменяться при введении их в светорассеивающую матрицу. Используя несколько специально подобранных соединений, можно определить зависимость показателя рассеяния от длины волны. Это позволит в дальнейшем определять показатель поглощения любых других соединений, внесенных в матрицу. Конечно, возникает возражение, что такой путь не дает высокой точности; однако точность такого подхода не ниже точности широко применяемого в физико-химических исследованиях метода ЭПР, для которого обычно принимается точность количественного определения свободных радикалов $\sim 40\%$.

Итак, современное состояние ССС позволяет количественно определять показатель поглощения. Отсутствие таких работ в литературе остается непонятным.

О проблеме разделения ϵ и s . Знание показателя поглощения α не позволяет, конечно, определить отдельно ϵ и s . Поэтому необходимо применение других методов, позволяющих измерять непосредственно концентрацию, например, метода ЭПР. Такое сочетание методов ЭПР и ССС можно считать достаточно перспективным, особенно в каталитических исследованиях.

Для проблемы разделения обоих параметров большое значение имеют приемы, связанные с переводом вещества из одной формы в другую под действием каких-либо агентов, например, химических или радиационнохимических. Это обстоятельство, по-видимому также выпадало из поля зрения экспериментаторов.

О размере световых пучков. В рассмотренных приближенных методах предполагается бесконечная протяженность световых пучков. На практике же применяются световые пучки ограниченных размеров. Однако они будут удовлетворять поставленной задаче, если их размер будет существенно больше характеристического параметра образца: $1/(\alpha + \sigma_{\text{эф}})$. Существование ореолов, например, в случае молока свидетельствует о непригодности для исследования пучков с размерами ~ 1 см, так как характеристический размер ореолов того же порядка. Для порошков, вероятно, будут пригодны пучки, размер которых существенно больше геометрических размеров частиц порошка.

О зеркальной составляющей в спектрах диффузного отражения. Для слоев с оптически гладкой поверхностью зеркальная составляющая может быть легко учтена³¹. Для порошкообразных образцов, граница которых не может быть четко определена, учет зеркальной составляющей при измерении спектров отражения произвести гораздо труднее. Ее величина зависит, по-видимому, от плотности упаковки частиц порошка⁷⁵. С другой стороны, ввиду неровности границы порошкообразной среды величина зеркальной составляющей может быть и меньше, чем для оптически гладкой поверхности. Вопрос этот не является до конца решенным, и в экспериментальных исследованиях его далеко не всегда учитывают.

Об учете эффекта полного внутреннего отражения. Существование эффекта полного внутреннего отражения необходимо учитывать в случае образцов с оптически гладкой поверхностью, например, растворов. Менее ясным представляется необходимость его учета для порошкообразных образцов. Выяснение этого вопроса требует дальнейших экспериментов, хотя можно привести аргументы в пользу учета эффекта полного внутреннего отражения и в этих средах.

О наклонном освещении образцов. Иногда предлагают использовать наклонное освещение образцов, например, под углом 45° , так как в этом случае величины R_∞ , полученные на основании точного решения уравнения переноса излучения для сферической индикатрисы рассеяния и расчета по уравнению Кубелки — Мунка, примерно совпадают^{2, 31}. Однако такой подход не обладает никакими заметными преимуществами по сравнению с обычным нормальным ($\mu_0 = 1$) освещением образцов и даже наоборот. Дело в том, что неясно, как поступать в случае, если индикатриса рассеяния отличается от сферической, а на практике именно эта ситуация и реализуется. С другой стороны, при исследовании систем с оптически гладкой поверхностью необходимо учитывать преломление светового пучка и угол необходимо менять для того, чтобы в среду свет входил под углом 45° . Кроме того, при наклонном освещении коэффициент R_∞ возрастает, и метод становится менее чувствительным к малым примесям.

Об эталонном образце. По аналогии со спектроскопией прозрачных сред иногда измеряют спектры диффузного отражения относительно светорассеивающей матрицы, полагая тем самым, что производится учет поглощения в исходной матрице, например, за счет примесей. Однако ввиду отсутствия линейной связи между $R_{\infty}(\lambda)$ и $\alpha(\lambda)$ этот учет не является корректным. Измерять $R_{\infty}(\lambda)$ относительно исходного светорассеивающего материала, естественно, можно, но при количественных расчетах необходимо пересчитывать полученные данные ($R_{\infty}^{\text{изм}}$) на истинное отражение ($R_{\infty}^{\text{ист}}$) по формуле:

$$R_{\infty}^{\text{ист}} = R_{\infty}^{\text{изм}} \cdot R_{\infty}^{\text{эт}},$$

где $R_{\infty}^{\text{эт}}$ — коэффициент отражения относительно 100%-ного отражателя. В качестве эталонного 100%-ного отражателя обычно применяются либо молочные стекла ^{117–119}, либо белые порошки, например, MgO, ZnO, BaSO₄ с известным коэффициентом отражения ^{120, 121}.

О приборах. Все приборы для измерения интегральных коэффициентов R и T можно разбить на два типа: устройства с интегрирующей сферой ¹²² (приборы СФ-10, СФ-14) и устройства с эллиптическим или параболическими зеркалами ^{4, 8} (приставки ПДО-1 и ПДО-2). В обеих системах свет поочередно направляется на образец и эталон. Отметим, что с помощью приставки ПДО-1 измеряется не вся отраженная радиация, а только ее часть, отраженная внутри конических углов $10 \div 80^\circ$ по отношению к нормали. Поэтому при измерении истинного коэффициента R_{∞} необходимо, чтобы угловые характеристики отраженного излучения у исследуемого образца и образца сравнения были близки между собой. Для измерения $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах отражения могут быть использованы и более простые устройства ¹²³.

Перспективы. Современное состояние ССС таково, что она позволяет проводить количественные измерения с точностью, близкой к точности метода ЭПР ($\sim 40\%$). Можно надеяться, что спектроскопия светорассеивающих сред найдет гораздо более широкое применение при изучении фотохимических, радиационнохимических и, особенно, каталитических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, М., 1953.
2. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, ГИТТЛ, М., 1956.
3. Г. В. Розенберг, Успехи физ. наук, 69, 57 (1959).
4. Спектроскопия светорассеивающих сред, ред. Б. И. Степанов, Изд-во АН БССР, Минск, 1963.
5. W. W. Wendlandt, H. G. Heckt, Reflectance spectroscopy, Intersci. Publ., N. Y., 1966.
6. Г. В. Розенберг, Успехи физ. наук, 91, 569 (1967).
7. Modern aspects of reflectance spectroscopy ed. W. W. Wendlandt, Plenum Press, N. Y., 1968.
8. А. П. Иванов, Оптика рассеивающих сред, «Наука и техника», Минск, 1969.
9. Э. П. Зега, О двухпоточковом приближении в теории переноса излучения, Препринт Ин-та физики АН БССР, Минск, 1971.
10. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света, ред. Б. И. Степанов, А. П. Иванов, «Наука и техника», Минск, 1971.
11. В. В. Соболев, Рассеяние света в атмосферах планет, «Наука», М., 1972.
12. К. Кейз, П. Цвайфель, Линейная теория переноса, «Мир», М., 1972.
13. К. С. Адзериho, Лекции по теории переноса лучистой энергии, Изд-во БГУ, Минск, 1975.
14. А. А. Гершун, Избранные труды по светометрии и светотехнике, ГИФМЛ, М., 1958, стр. 68.
15. М. М. Гуревич, Введение в фотометрию, «Энергия», Л., 1968.
16. B. J. Brinkworth, J. Phys. D: Appl. Phys., 4, 1105 (1971).
17. K. Klier, J. Opt. Soc. Am., 62, 882 (1972).
18. Н. А. Войшвилло, Опт. и спектр., 37, 136 (1974).

19. Н. А. Войшвилло, Там же, 36, 1162 (1974).
20. Цянь Сюэ-сень, Физическая механика, «Мир», М., 1965.
21. Г. И. Марчук, Методы расчета ядерных реакторов, Атомиздат, М., 1961.
22. Б. Дэвисон, Теория переноса нейтронов, Атомиздат, М., 1960.
23. Научные и технические основы ядерной энергетики, ред. К. Гудмен, ИЛ, М., 1948.
24. С. Глестон, М. Эдлунд, Основы теории ядерных реакторов. ИЛ, М., 1954.
25. Д. А. Франк-Каменецкий, Физические процессы внутри звезд. Физматгиз, М., 1959.
26. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики, т. 1, ИЛ, М., 1958.
27. В. И. Кузнецов, Опт. и спектр, 5, 606 (1958).
28. Ю. А. Цирлин, Л. Э. Паргаманик, А. Р. Дайч, Там же, 12, 304 (1962).
29. И. В. Савельев, Курс общей физики, т. 1, «Наука», М., стр. 391.
30. Н. М. Бажин, С. М. Баранов, Опт. и спектр, 34, 963 (1973).
31. R. G. Giovanelly, Opt. Acta, 2, 153 (1955).
32. S. E. Orchard, J. Opt. Soc. Am., 59, 1548 (1969).
33. Н. А. Войшвилло, Опт. и спектр, 31, 275 (1971).
34. A. P. Ivanov, V. A. Lojko, J. Signal AM, 3, 23 (1975).
35. K. D. Lathrop, Nucl. Sci. Eng., 21, 498 (1965).
36. W. R. Blevin, W. J. Brown, J. Opt. Soc. Am., 51, 975 (1961).
37. Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, О. П. Гирин, Труды Ин-та физики и математики, вып. 1. Изд-во АН БССР, Минск, 1956, стр. 152.
38. Z. Bodo, Acta Phys. Hungar., 1, 135 (1951).
39. В. В. Антонов-Романовский, Ж. эксп. и теор. физики, 26, 459 (1954).
40. О. П. Гирин, Б. И. Степанов, Там же, 27, 467 (1954).
41. Г. В. Розенберг, Опт. и спектр, 5, 440 (1958).
42. Г. В. Розенберг, ДАН СССР, 145, 775 (1962).
43. Н. А. Войшвилло, Опт. и спектр, 31, 458 (1971).
44. Г. В. Розенберг, ДАН СССР, 98, 201 (1954).
45. А. А. Ильина, Г. В. Розенберг, Там же, 98, 365 (1954).
46. N. T. Melamed, J. Appl. Phys., 34, 560 (1963).
47. E. L. Simmons, Opt. Acta, 18, 59 (1971).
48. E. L. Simmons, W. W. Wendlandt, J. Phys. Chem., 79, 1158 (1975).
49. S. Ziering, D. Schiff, Nucl. Sci. Eng., 3, 635 (1958).
50. D. Schiff, S. Ziering, Там же, 7, 172 (1960).
51. A. E. Bradfield, A. E. Flood, J. Chem. Soc., 1952, 4770.
52. H. Zeitlin, A. Niimoto, Nature, 181, 1616 (1958).
53. T. P. Griffiths, K. A. Lott, M. C. R. Symons, Analyt. Chem., 31, 1338 (1958).
54. P. L. Hartman, R. C. Merrill, J. Opt. Soc. Am., 51, 168 (1961).
55. J. M. Turlet, M. R. Philpott, J. Chem. Phys., 62, 2777 (1975).
56. Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, И. Н. Липунов, Е. И. Казанцев, В. А. Горожанин, Теор. и эксперим. химия, 10, 514 (1974).
57. Т. А. Сидоров, Ж. прикл. спектр, 5, 111 (1966).
58. С. В. Волков, В. А. Сушко, Укр. хим. ж., 39, 830 (1973).
59. Г. Н. Асмолов, О. В. Крылов, Кинетика и катализ, 11, 1028 (1970).
60. Г. Н. Асмолов, О. В. Крылов, Там же, 12, 463 (1971).
61. В. Б. Казанский, Там же, 11, 455 (1970).
62. Л. К. Пржевальская, В. А. Швеи, В. Б. Казанский, Там же, 11, 1310 (1970).
63. О. И. Бротиковский, В. А. Швеи, В. Б. Казанский, Там же, 13, 1342 (1972).
64. В. Г. Шинкаренко, В. Ф. Ануфриенко, Г. К. Боресков, К. Г. Ионе, Т. М. Юрьева, ДАН СССР, 223, 410 (1975).
65. Ю. И. Тарасевич, Е. Г. Сивалов, Укр. хим. ж., 41, 354 (1975).
66. S. P. Tandon, P. P. Vaishnava, R. C. Mathur, Solid State Commun., 15, 787 (1974).
67. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Л. Г. Каракчиев, С. С. Дербенева, Кинетика и катализ, 14, 709 (1973).
68. Л. Г. Симонова, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Л. Г. Каракчиев, О. И. Оленькова, Там же, 14, 1566 (1973).
69. В. А. Дзисько, С. П. Носкова, М. С. Борисова, В. Г. Болгова, Л. Г. Каракчиев, Там же, 15, 751 (1974).
70. Л. Г. Каракчиев, в сб. «Основы предвидения каталитического действия», т. 2, «Наука», М., 1970, стр. 372.
71. Л. Г. Каракчиев, Н. С. Коцаренко, Е. А. Паукишис, В. Г. Шинкаренко, Кинетика и катализ, 16, 1305 (1975).
72. Н. С. Коцаренко, Л. Г. Каракчиев, В. А. Дзисько, Там же, 9, 158 (1968).
73. Е. А. Паукишис, Н. С. Коцаренко, Л. Г. Каракчиев, Там же, 14, 1561 (1973).
74. Г. Кортум, В. Браун, Г. Герцог, Успехи физ. наук, 85, 365 (1965).
75. G. Kortum, Reflexion Spektroskopie, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
76. G. Kortum, W. Braun, Z. phys. Chem., 18, 242 (1958).
77. G. Kortum, W. Braun, Там же, 28, 362 (1961).
78. G. Kortum, J. Vogel, Там же, 18, 110 (1958).
79. G. Schreyer, Там же, 18, 123 (1958).

80. G. Kortum, J. Vogel, Там же, 18, 230 (1958).
81. D. Oelkrug, G. Kortum, Там же, 58, 181 (1968).
82. G. Kortum, W. Braun, Ann. Chem., 632, 104 (1960).
83. G. Kortum, M. Kortum-Seiler, S. D. Bailey, J. Phys. Chem., 66, 2439 (1962).
84. G. Kortum, G. Bayer, Z. phys. Chemie, 33, 254 (1962).
85. G. Kortum, in Advances in molecular spectroscopy, Pergamon Press, N. Y., 1962, p. 96.
86. А. П. Иванов, В. Г. Лейцына, И. Н. Пупликова, Ж. аналит. химии, 17, 511 (1962).
87. R. Reisfeld, E. Greenberg, W. J. Levene, Analyt. Chim. Acta, 74, 253 (1975).
88. D. Oelkrug, Z. phys. Chem., 56, 325 (1967).
89. М. З. Гаврилова, И. Н. Ермоленко, Г. Л. Елина, Опт. и спектр., 18, 515 (1965).
90. А. С. Топорец, Там же, 4, 494 (1958).
91. Н. А. Войшвилло, Там же, 31, 275 (1971).
92. Г. В. Розенберг, М. Ю. Сахновский, С. Г. Гуминецкий, Там же, 23, 797 (1967).
93. М. Ю. Сахновский, Там же, 18, 179 (1965).
94. В. П. Рвачев, М. Ю. Сахновский, Ж. прикл. спектр., 4, 568 (1966).
95. Л. В. Ковальский, М. Ю. Сахновский, Там же, 8, 629 (1968).
96. М. Ю. Сахновский, А. Ф. Котик, Опт. и спектр., 34, 1187 (1973).
97. А. П. Иванов, А. С. Топорец, Там же, 1, 802 (1956).
98. C. P. Pool, J. F. Itzel, J. Chem. Phys., 39, 3445 (1963).
99. Л. Э. Паргаманик, М. А. Стржеменский, Ю. А. Цирлин, Ж. прикл. спектр., 2, 440 (1965).
100. B. J. Brinkworth, Brit. J. Appl. Phys., 15, 733 (1964).
101. Г. Г. Грибакин, Г. А. Истомина, Ж. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр., 12, 364 (1967).
102. G. Haase, H. Muller, Optik, 17, 3 (1960).
103. H. F. Gilmore, J. Opt. Soc. Am., 57, 75 (1967).
104. L. F. Gate, J. Phys. D: Appl. Phys., 4, 1049 (1971).
105. L. F. Gate, J. Opt. Soc. Am., 63, 312 (1973).
106. R. B. Fischer, F. Vratny, Analyt. Chim. Acta, 13, 588 (1955).
107. Handbook of Chemistry and Physics, 49 ed., CRC Cleveland, 1968—1969.
108. W. R. Blevin, W. J. Brown, J. Opt. Soc. Am., 52, 1250 (1962).
109. М. М. Frodyata, R. W. Frei, D. J. Williams, J. Chromotogr., 13, 61 (1964).
110. З. В. Жидкова, Ж. эксл. и теор. физики, 27, 458 (1954).
111. С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин, Химия высоких энергий, 9, 506 (1975).
112. Д. К. Беридзе, Опт. и спектр., 39, 920 (1975).
113. Д. К. Беридзе, Г. В. Джобава, Там же, 28, 504 (1970).
114. Д. К. Беридзе, Г. В. Джобава, Там же, 31, 788 (1971).
115. А. П. Иванов, В. Г. Данилюк, Ж. прикл. спектр., 22, 302 (1975).
116. Э. Штерн, К. Тиммонс, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, «Мир», М., 1974.
117. В. П. Рвачев, М. Ю. Сахновский, Опт. и спектр., 18, 486 (1965).
118. А. С. Топорец, Там же, 18, 704 (1965).
119. О. М. Михайлов, Там же, 28, 801 (1970).
120. Н. А. Войшвилло, Опт.-механич. промышл., 1972, № 5, 63.
121. А. С. Топорец, Опт. и спектр., 10, 528 (1961).
122. В. Н. Пак, Ж. прикл. спектр., 22, 350 (1975).
123. В. А. Швеи, В. Б. Казанский, Приборы и техн. эксперим., 4, 213 (1966).

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР, Новосибирск