

АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. В. Розенберг

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	57
2. Оптические свойства изолированной частицы	60
3. Кооперативные эффекты	66
4. Многократное рассеяние	71
5. Общая постановка задачи о спектроскопии диспергированных веществ	73
6. Глубинный режим и спектроскопия слабопоглощающих веществ	75
7. Отражение от поверхности рассеивающей среды при очень сильном поглощении	78
8. Альbedo рассеивающей среды при слабом поглощении	82
9. Пропускание оптически тонкого слоя и измерение коэффициента экстинкции	84
10. Дифференциальные уравнения	86
11. Связь между пропусканием и отражательной способностью слоя	91
12. Модельные представления и конечно-разностные уравнения	95
13. Роль границы рассеивающей среды	97
14. Заключение	101

I. Введение

На фоне блистательных успехов спектроскопии, уже давно превратившейся в мощное и порой незаменимое средство научного исследования и промышленного контроля, за последние годы все отчетливее выявляется серьезный пробел. Существующие методы спектрального анализа оказываются если не совершенно бессильными, то мало плодотворными, как только дело касается светорассеивающих объектов. Классическим примером этому могут служить явления самообращения спектральных линий, поддающиеся пока только сравнительно грубым полуколичественным оценкам. Еще хуже обстоит дело с весьма обширной по разнообразию объектов и крайне важной в практическом отношении областью спектрального анализа веществ, находящихся в диспергированном состоянии и допускающих, по своей природе или по характеру аналитических задач, применение только абсорбционных методов. О важности подобного рода задач можно судить хотя бы по простому перечислению некоторых из затрагиваемых здесь объектов. Это, в первую очередь, всевозможные пигменты, порошки, коллоиды, полимеры, аэро- и гидрозоли, эмульсии, адсорбаты, минеральные образования, керамики, поликристаллические и волокнистые вещества и, наконец, большинство биологических объектов—кровь, хлоропласты, ткани. Более того, нередко, особенно в инфракрасной спектроскопии, приходится прибегать к искусственному диспергированию исследуемых

веществ, если их поглощательная способность слишком велика для использования традиционных методик; ниже мы увидим, что к этому приему разумно обращаться и при крайне слабом поглощении. В сущности те же проблемы возникают и в задачах, связанных с люминесценцией порошков.

К настоящему времени насчитываются уже тысячи работ, в той или иной мере посвященных спектроскопии диспергированных веществ. Однако если рассмотреть их с методической точки зрения, то легко обнаружить, что в подавляющем большинстве случаев специфика объекта либо вовсе не учитывается, либо учитывается самым примитивным образом, что не только резко ограничивает объем информации и снижает ее достоверность, но и нередко ведет к прямым заблуждениям. Вместе с тем за последние годы появилось немало теоретических и экспериментальных работ, позволяющих если не разрешить основные методические проблемы, то во всяком случае отчетливо их поставить. Поэтому представляется своевременным обозреть современное состояние вопроса о спектроскопии диспергированных веществ и выделить те проблемы, экспериментальное и теоретическое исследование которых наиболее актуально с точки зрения разработки методов спектрального анализа. Ниже рассматриваются теоретические предпосылки спектрального анализа диспергированных веществ — экспериментальные данные будут обсуждаться в части 2.

Отмеченные выше специфические трудности, стоящие на пути развития спектрального анализа диспергированных веществ, в конечном счете связаны с необходимостью отделения абсорбционных эффектов от эффектов рассеяния. Даже в случае единичных частиц достаточно малого размера это составляет проблему, нуждающуюся в специальном исследовании.

Переход же к совокупности многих частиц, т. е. к дисперсной среде, связан с качественным усложнением самого характера аналитической задачи, так как здесь неизбежно начинают сказываться разнообразные эффекты взаимного облучения частиц, существенно искажающие картину. Иными словами, переходя от единичных частиц к их совокупности (а в подавляющем большинстве практических задач мы имеем дело именно с дисперсной средой, а не с отдельными частицами), мы вступаем в область оптики рассеивающих сред. Поэтому разработка спектрально-аналитических методик должна базироваться, прежде всего, на понимании закономерностей рассеяния и распространения света в дисперсной среде. Именно с этой точки зрения мы и подойдем к рассматриваемой проблеме. Поскольку, однако, оптика рассеивающих сред обладает рядом специфических особенностей и поскольку основные представления, относящиеся к этой области, по причинам исторического характера обременены распространенными заблуждениями, обсуждение интересующих нас вопросов придется начать издалека. И прежде всего необходимо сделать некоторые общие замечания.

До сравнительно недавнего времени возможности теоретического исследования взаимодействия излучения с веществом в рамках оптики по существу ограничивались двумя предельными случаями. С одной стороны, это были проблемы распространения излучения в квазиоднородных средах, когда параметры поля излучения плавно и относительно медленно меняются в функции пространственных координат. С другой стороны, это явления испускания, поглощения и рассеяния излучения одиночными частицами или неоднородностями, вкрапленными в однородную среду; при этом объектом изучения становится акт резкого локального преобразования поля излучения под воздействием вещества. К последнему кругу проблем непосредственно примыкают и вопросы, связанные с ло-

кальными преобразованиями, испытываемыми излучением на резких единичных границах квазиоднородных сред (отражение, преломление и т. п.).

Промежуточный случай распространения излучения в средах, не удовлетворяющих условию квазиоднородности (в том числе в рассеивающих мутных средах), оставался, да и остается, малоизученным, за исключением сравнительно небольшого числа частных случаев. Представляется, что под давлением многочисленных практических нужд этот круг вопросов все в большей и большей степени становится одним из основных направлений развития современной физической оптики. Напомним хотя бы недавние успехи оптики тонкослойных, т. е. существенно неоднородных, систем или энергичное развитие теории переноса излучения. Вместе с тем приходится констатировать недостаток внимания к этим проблемам со стороны широких кругов физиков, что следует отнести за счет сложности и самобытности этих проблем и некоторой их отчужденности от традиционных направлений развития современной физики.

Ограничение теории распространения квазиоднородными или, в лучшем случае, закономерно неоднородными средами диктуется стремлением сохранить применимость феноменологических уравнений Максвелла, что позволяет отделить теорию распространения от теории рассеяния и теории дисперсионных явлений. Появление молекулярной (как классической, так и квантовой) оптики по существу не изменило положения вещей, ибо ее вклад ограничивался именно областью теорий рассеяния и дисперсии (определение материальных постоянных) в квазиоднородных (молекулярных) средах.

Обращаясь к рассеивающим средам, мы сразу же лишаемся этой возможности. Решающим фактором, определяющим специфику условий распространения излучения в статистически неоднородной среде, является взаимное облучение рассеивающих свет неоднородностей. Поэтому, хотя и удается сохранить резкое разграничение теории рассеяния и теории распространения, основное содержание последней составляет уже определение эффективного поля, в котором находятся отдельные неоднородности, и учет интерференции рассеянных ими волн. Поскольку важнейшей особенностью мутных сред является нерегулярность их строения, постольку мы оказываемся перед статистической задачей, не позволяющей ни использовать уравнения феноменологической электродинамики, ни отделять теорию дисперсии от теории распространения.

Однако ближайшее рассмотрение показывает¹, что соответствующая статистическая задача допускает серьезное упрощение. Оказывается, что взаимное влияние неоднородностей существенно распадается на две части — когерентную и некогерентную. При этом когерентная часть, за которую практически ответственны только ближайшие соседи той или иной рассеивающей неоднородности, проявляется исключительно в двух эффектах, а именно в дисперсионных явлениях, т. е. в изменении эффективного комплексного показателя (в общем случае матрицы) преломления среды, и в отличии эффективной функции (в общем случае матрицы) рассеяния от таковой для изолированной частицы. В то же время некогерентная часть взаимодействия, обязанная своим происхождением всему объему рассеивающей среды, выступает в виде многократного рассеяния и поэтому с известными оговорками может стать предметом самостоятельного рассмотрения.

Поскольку все три фактора — оптические свойства изолированной частицы, когерентные кооперативные эффекты и многократное рассеяние — существенны при решении спектроскопических задач, остановимся на них отдельно.

2. Оптические свойства изолированной частицы

Непосредственной задачей абсорбционного спектро-аналитического эксперимента является определение спектральной зависимости показателей поглощения χ и (или) преломления n вещества, образующего то или иное тело. Если тело однородно и достаточно велико по сравнению с длиной световой волны, то дифракционные и поверхностные эффекты могут быть устранены при помощи традиционных методик и никаких принципиальных трудностей для осуществления спектро-аналитического эксперимента не возникает. Если, однако, размеры тела оказываются сравнимыми с длиной световой волны, то как дифракционные, так и поверхностные эффекты начинают играть доминирующую роль и оказываются принципиально неустранимыми. В этом случае частица выступает уже как некий индивидуум, характеризующийся некоторыми оптическими свойствами,

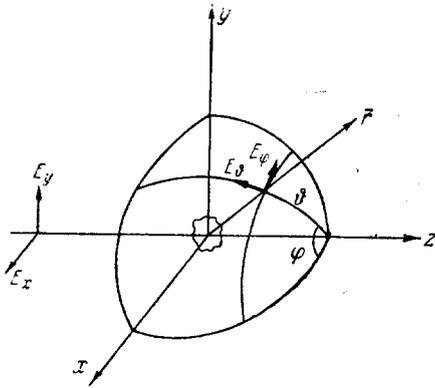


Рис. 1.

и основная задача теории рассеяния на малых частицах состоит именно в установлении связи между этими свойствами, геометрическими параметрами частицы и оптическими параметрами образующего ее вещества. В качестве примера укажем, что поглощательная способность частицы существенно зависит от того, какая доля падающего на нее излучения может проникнуть внутрь частицы, т. е. от условий дифракции света на ее поверхности, и тем самым от ее размеров и формы. Другим примером может служить существенное влияние поверхностного (например, адсорбированного) слоя на оптические

свойства частицы, обусловленное, в частности, резким возрастанием удельной площади межфазных границ при диспергировании. Чем же следует характеризовать оптические свойства частицы, как целого? Очевидно, эти свойства должны, прежде всего, найти свое выражение в характере светового поля, рассеянного частицей, и в том числе в характере его поляризации. Допустим, что на частицу, находящуюся в начале координат (рис. 1) падает вдоль оси z полностью (вообще говоря, эллиптически) поляризованная плоская световая волна, компоненты напряженности электрического поля которой равны E_x и E_y , и мы наблюдаем световую волну, рассеянную в направлении r , определяемом полярным углом θ (угол рассеяния) и азимутом ϕ . Тогда вследствие линейности уравнений электродинамики меридиональная E_θ и широтная E_ϕ компоненты электрического поля рассеянной волны на расстоянии r от частицы (достаточно большом, чтобы точка наблюдения находилась в волновой зоне) будут равны

$$\begin{pmatrix} E_\theta \\ E_\phi \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

где компоненты матрицы μ_{ik} зависят от углов θ и ϕ и, естественно, от длины волны. Таким образом, амплитудная матрица рассеяния μ_{ik} полностью характеризует рассеивающие свойства частицы.

С другой стороны, по причинам, которые будут обсуждаться ниже, в рамках оптики рассеивающих сред поле излучения следует характеризовать не напряженностями полей, а некоторыми статистическими пара-

метрами, аддитивными для некогерентных световых потоков. Такими параметрами являются так называемые параметры Стокса, исчерпывающе характеризующие состояние светового потока с точки зрения как его интенсивности, так и поляризации и генетически связанные с квантово-механической матрицей плотности *). В обобщенном виде параметры Стокса S_i определяются соотношением

$$S_i = \mathbf{E} \sigma_i \mathbf{E}^* \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (2,2)$$

и могут быть объединены в единый четырехмерный вектор-параметр Стокса \vec{S} . Здесь σ_1 —единичная матрица второго ранга, а σ_2 , σ_3 и σ_4 —матрицы Паули, переставленные в циклическом порядке, начиная с третьей. Для наглядности напомним, что

$$S_1 = I, \quad S_2 = Ip \cos 2\psi, \quad S_3 = Ip \sin 2\psi, \quad S_4 = Iq, \quad (2,3)$$

где I —интенсивность светового пучка, p —степень его поляризации, ψ —угол, составляемый направлением преимущественной поляризации с некоторой, произвольно выбранной плоскостью референции, включающей направление светового пучка, и q —так называемая степень эллиптичности, равная умноженному на угловую частоту излучения отношению плотности потока спинового момента импульса световой волны к ее мощности.

Опять-таки вследствие линейности уравнений электродинамики вектор-параметр световой волны, рассеянной частицей, связан с вектор-параметром облучающей частицу световой волны линейным соотношением

$$\vec{S}^{\text{расс}} = \frac{1}{r^2} D \vec{S}^{\text{обл}}, \quad (2,4)$$

где энергетическая матрица рассеяния D имеет четвертый ранг и непосредственно связана с матрицей μ_{ik} : компоненты D_{ik} суть действительные билинейные функции компонент μ_{ik} и их сопряженных (подробнее см. 2).

Далее, рассеивающую частицу разумно характеризовать ее поперечным сечением рассеяния $\tilde{\sigma}^0$, т. е. долей световой мощности, изымаемой частицей из облучающей ее волны и рассеиваемой по различным направлениям. Однако из (2, 3) и (2,4) тотчас же следует, что поперечное сечение рассеяния зависит от характера поляризации облучающей волны. Поэтому в ряде случаев удобно ввести поперечное сечение рассеяния σ^0 для полностью деполаризованной облучающей волны ($S_2^{\text{обл}} = S_3^{\text{обл}} = S_4^{\text{обл}} = 0$). Тогда мы можем положить

$$D_{ik} = \frac{\sigma^0}{4\pi} d_{ik}, \quad (2,5)$$

что соответствует условию нормирования

$$\frac{1}{4\pi} \oint d_{11} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (2,6)$$

причем компонента d_{11} совпадает с так называемой функцией или индикатрисой рассеяния, широко используемой в литературе по рассеянию света.

Но не вся энергия, изымаемая частицей из облучающей волны, рассеивается; часть ее поглощается частицей. Поэтому для характеристик оптических свойств частицы используется также поперечное сечение ослабления (экстинкции) $\tilde{\tau}^0$, т. е. доля мощности, изымаемая частицей независимо от того, на что эта мощность расходуется. Для определения $\tilde{\tau}^0$ следует рассмотреть поток энергии через охватывающую частицу

*) Подробное о параметрах Стокса и их свойствах см. 2.

замкнутую поверхность с учетом интерференции облучающей и рассеянной волн. С этой целью, в частности, можно разложить рассеянное световое поле на совокупность когерентных плоских волн различных направлений и в качестве замыкающих поверхностей взять две бесконечные плоскости впереди и позади рассеивающей частицы¹. Совершая такое разложение и обозначая через $E_1(\vartheta, \varphi)$ и $E_2(\vartheta, \varphi)$ компоненты электрического поля плоской волны, имеющей направление (ϑ, φ) , мы вновь приходим к соотношению вида (2, 1) с заменой матрицы $\frac{1}{r} \mu_{ik}(\vartheta, \varphi)$ на матрицу $g_{ik}(\vartheta, \varphi)$. Далее, вычисляя поток энергии через замыкающие плоскости и учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy = \frac{2\pi}{k^2} \delta(k_x) \delta(k_y), \quad (2.7)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 n_0$ — волновой вектор в окружающей частицу среде с показателем преломления n_0 , $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ и δ — дельта-функция Дирака, без труда получаем, что поперечное сечение ослабления равно

$$\begin{aligned} \tilde{f}^0 = -\frac{2\pi}{k_0^2 n_0^2} \left\{ \operatorname{Re} [g_{11}(0) + g_{22}(0)] + \operatorname{Re} [g_{11}(0) - g_{22}(0)] \frac{S_2^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} + \right. \\ \left. + \operatorname{Re} [g_{12}(0) + g_{21}(0)] \frac{S_3^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} + \operatorname{Im} [g_{12}(0) - g_{21}(0)] \frac{S_4^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} \right\}, \quad (2.8) \end{aligned}$$

причем ноль в скобках означает, что берутся значения g_{ik} , соответствующие плоской волне, распространяющейся вдоль оси z параллельно облучающей волне ($\vartheta = 0$). Из (2,8) видно, что \tilde{f}^0 существенно зависит от поляризации облучающей волны, причем эта зависимость исчезает только в случае изотропных частиц.

Наконец, для характеристики частиц вводится также поперечное сечение поглощения $\tilde{\alpha}^0$, определяемое как разность поперечных сечений ослабления и рассеяния:

$$\tilde{f} = \tilde{\alpha}^0 + \tilde{\sigma}^0, \quad (2.9)$$

причем под $\tilde{\sigma}^0$ подразумевается зависящая от поляризации облучающей волны величина

$$\tilde{\sigma}^0 = \frac{\sigma_0}{4\pi} \oint \left(d_{11} + d_{12} \frac{S_2^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} + d_{13} \frac{S_3^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} + d_{14} \frac{S_4^{\text{обл}}}{S_1^{\text{обл}}} \right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (2.10)$$

где интегрирование ведется по всем углам рассеяния (ср. (2,4)).

В ряде случаев также оказывается разумным ввести поперечные сечения ослабления \tilde{f}^0 и поглощения $\tilde{\alpha}^0$ для полностью деполяризованной облучающей волны ($S_2^{\text{обл}} = S_3^{\text{обл}} = S_4^{\text{обл}} = 0$), произведя соответствующую перенормировку матрицы g_{ik} . При этом для \tilde{f}^0 , $\tilde{\alpha}^0$ и $\tilde{\sigma}^0$ сохраняется соотношение вида (2.9).

Следует отметить, что все названные величины, характеризующие оптические свойства частицы, зависят от ориентации последней относительно направления ее облучения. Только в случае изотропных частиц эта зависимость, а также зависимость \tilde{f}^0 , $\tilde{\alpha}^0$ и $\tilde{\sigma}^0$ от поляризации облучающего пучка исчезают и последние величины могут рассматриваться как истинные характеристики рассеивающей частицы, не зависящие от условий ее облучения. С известной осторожностью последнее утверждение может быть распространено и на ансамбль неизотропных хаотически ориентированных и не взаимодействующих друг с другом частиц, причем вели-

чины f^0 , α^0 и σ^0 будут уже иметь смысл неких усредненных статистических характеристик.

Обратимся теперь к тем следствиям, которые вытекают из сказанного применительно к спектро-аналитическим задачам. Прежде всего, переход от довольно многообразных оптических характеристик частицы, как целого, к немногим (для данной длины волны) параметрам, характеризующим образующее ее вещество (n и κ), а также ее размеры и, в худшем случае, форму и ориентацию, требует развернутой теории рассеяния света малыми частицами. Современное состояние теории рассеяния (см., например, ^{3, 4}) еще весьма далеко от возможности надежного обеспечения задач такого рода. В самом деле, дифракционная задача решена лишь для частиц немногих простейших форм, и притом решена в основном только в принципе. Полученные решения, за немногими исключениями, выражаются в виде сложных рядов, в которых необходимо учитывать огромное количество членов разложения. Практически это сводится к тому, что решения удается получать только путем численных расчетов на математических машинах. Поэтому в настоящее время мы не располагаем даже достаточным набором подобных частных решений, который позволял бы более или менее уверенно представлять себе основные, необходимые для интерпретации экспериментальных данных закономерности. Существующие таблицы весьма скромны по объему, как правило, игнорируют поляризационные эффекты и почти исключительно касаются непоглощающих частиц.

Выше мы говорили о прямой задаче теории рассеяния — об определении оптических характеристик частицы по ее заданным свойствам. Еще хуже обстоит дело с решением обратной задачи, необходимой для спектро-аналитических целей. Здесь по существу еще ничего не сделано, да и вряд ли можно надеяться получить в ближайшем будущем сколько-нибудь строгие решения. Поэтому весьма существенным представляется изыскание таких приближенных методов решения обратной задачи теории рассеяния, которые обеспечивали бы хотя бы полуколичественную или даже качественную ориентировку и позволяли бы разумно определять объем необходимой для аналитических целей экспериментальной информации об оптических свойствах частиц. При таком состоянии теории особенно важное значение приобретают эмпирические и полуэмпирические методы изыскания основных зависимостей; к сожалению, экспериментальные работы в этом направлении до сих пор практически отсутствуют.

Далее, следует иметь в виду, что спектральные зависимости α^0 , σ^0 и f^0 для частицы данного размера отнюдь не соответствуют спектральным зависимостям n и κ образующего ее вещества и отражают их лишь в весьма опосредствованном виде. Так, для частиц, размеры которых существенно превышают длину световой волны, f^0 практически не зависит от λ и равно удвоенному геометрическому поперечному сечению частицы ³, тогда как поглощение внутри частицы в основном сказывается на величине рассеяния света в заднюю полусферу. Последнее обстоятельство, в частности, нередко препятствует получению даже качественных сведений об истинном спектре поглощения диспергированного вещества путем измерения ослабления параллельного светового пучка тонким слоем рассеивающих частиц. Это было убедительно показано опытами Э. В. Шпольского и А. А. Ильиной с эритроцитами ^{5, 6}. Тем же опытами было показано, что в рассеянном свете характер истинного поглощения заключенного в эритроцитах гемоглобина выявляется гораздо достовернее, чем в проходящем. Ниже мы увидим, что именно это обстоятельство способствует реализации тех специфических возможностей, которые связаны с использованием эффектов многократного рассеяния.

Другой эффект, существенно искажающий спектр ослабления света частицей (или тонким слоем частиц) по сравнению со спектром поглощения образующего ее вещества, — это резкая зависимость поперечного сечения рассеяния от соотношения показателей преломления частицы и окружающей ее среды. Этот эффект, лежащий в основе действия известных светофильтров Христиансена *), представляющих собой слой надлежащим образом подобранной дисперсной среды, иллюстрируется рис. 2, на котором отчетливо видно резкое возрастание прозрачности при сближении показателей преломления жидкости и погруженных в нее частиц¹⁷. Своеобразным вариантом того же эффекта (рис. 3) является просветление дисперсной среды в области резонансных полос поглощения диспергированного вещества, что связано с уменьшением показателя преломления последнего в области аномальной дисперсии; эффект этот нередко наблюдается при диспергировании вещества в воздухе (порошки, водный туман и т. п.)^{18, 19}. Отметим, что уменьшение поперечного сечения экстинкции происходит в данном случае в основном за счет уменьшения рассеивающей способности частиц, т. е. σ^0 . Это, естественно, наталкивает на мысль о возможности освобождения от эффектов рассеяния путем погружения рассеивающих частиц в надлежащим образом подобранную иммерсию. Однако эффекты рассеяния могут полностью исчезнуть только в том случае, когда совпадают и действительные и мнимые части показателей преломления частиц и окружающей их среды (см., например, ^{3, 16}). Поэтому применение иммерсионного метода, при всей его несомненной привлекательности, требует осторожности и проведения специальных предварительных исследований.

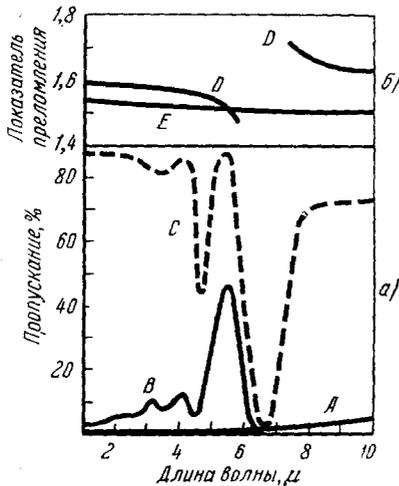


Рис. 2. а—кривые пропускания фильтров Христиансена; б—кривые дисперсии.

А—порошок сухой каменной соли; В—порошок хлористого натрия, взвешенный в сероуглероде; С—частый сероуглерод; Е—каменная соль; D—сероуглерод¹⁷.

Укажем еще на один выразительный эффект зависимости поперечного сечения экстинкции от длины волны. Из теории Ми следует^{3, 4}, что при определенных соотношениях между размерами частицы, длиной световой волны и показателями преломления частицы и окружающей среды наступает резкое резонансное возрастание рассеяния, что проявляется, в частности, в появлении соответствующих минимумов пропускания, т. е. ложных полос поглощения. Пример этого довольно хорошо изученного эффекта приведен на рис. 4²⁰.

Таким образом, мы видим, что, измеряя пропускание тонкого слоя диспергированной среды (пока мы пренебрегаем эффектами многократного рассеяния), мы в сущности можем определять только спектральный ход поперечного сечения экстинкции, и вопрос о том, насколько этот ход отвечает спектральной зависимости поглощательной способности вещества частицы, каждый раз нуждается в специальном исследовании.

*) Кроме описываемого эффекта, в светофильтрах Христиансена существенную роль играют, по-видимому, и кооперативные эффекты, рассматриваемые в следующем параграфе (см. ⁷⁻¹⁶).

С несколько лучшим положением мы встречаемся, когда размеры достаточно прозрачных частиц настолько велики, что допускают использование микроспектроскопических методов, при которых для анализа выделяется только свет, прошедший сквозь исследуемую частицу. При этом, правда, мы обычно лишены возможности определить истинную толщину

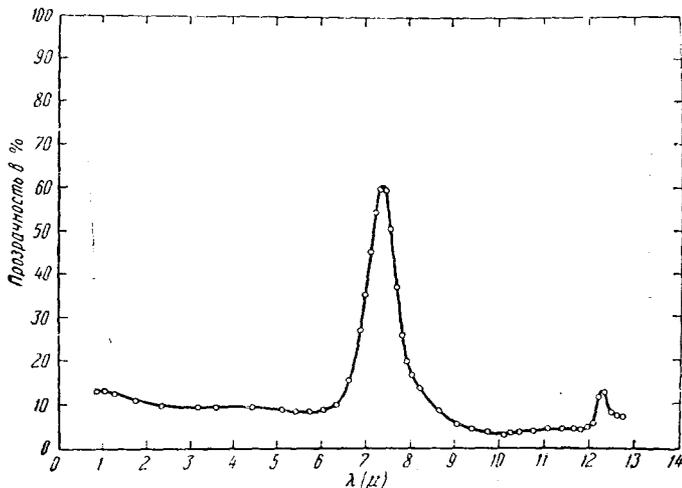


Рис. 3а. Прозрачность слоя кварцевого порошка с размером частиц 28,1 мк. Толщина эквивалентного сплошного слоя кварца 7,8 мк¹⁹.

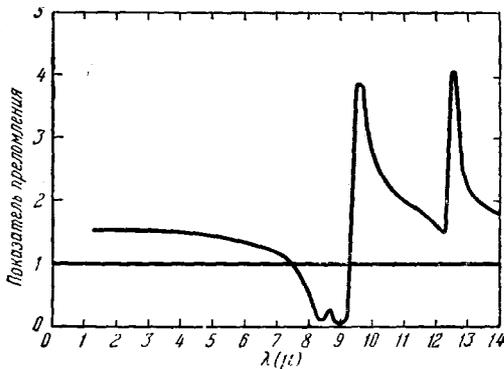


Рис. 3б. Дисперсия кварца (обыкновенный луч).

вещества, пронизанную светом, и вынуждены ограничиваться только определением положения полос поглощения и качественными суждениями об их интенсивностях.

Наконец, в принципе, поперечное сечение поглощения α^0 изолированной, подчеркнем, изотропной частицы может быть определено путем погружения последней в фотометрический шар. Однако вследствие малости эффекта это осуществимо только для достаточно крупных частиц. Если же мы попытаемся увеличить эффект за счет увеличения числа одновременно экспонируемых частиц, то неизбежно встретимся с помехами, обусловленными многократным рассеянием. Итак, мы убеждаемся, что методы непосредственного определения поперечных сечений экстинкции или поглощения отнюдь не принадлежат к числу наилучших и наиболее надежных

и, во всяком случае, не обеспечивают разделения эффектов поглощения и рассеяния.

Гораздо большую информацию, по крайней мере в принципе, можно извлечь, исследуя угловую зависимость матрицы рассеяния. Само по себе измерение угловой зависимости матрицы рассеяния единичной частицы, особенно для очень малых и очень больших углов рассеяния, оказывается весьма сложной и тонкой экспериментальной задачей, причем одним из основных препятствий является крайняя слабость рассеянного света. Правда, имеется некоторая возможность увеличения измеряемого эффекта за счет его накопления (например, фотографического) при последовательном просмотре многих частиц²¹. Но здесь мы сталкиваемся с необходи-

мостью обеспечения строгой идентичности измеряемых частиц и, кроме того, отнюдь не снижаем требований к соотношению полезного сигнала и маскирующего фона, что определяет, в конечном счете, минимальный размер доступных для измерения частиц. Увеличение же числа одновременно экспонируемых частиц опять-таки допустимо в очень ограниченных (и недостаточно пока ясных) пределах из-за помех, создаваемых многократным рассеянием. Следует отметить, что экспериментальные исследования подобного рода пока еще крайне малочисленны.

В литературе можно встретить целый ряд попыток определения поперечного сечения рассеяния σ'' путем интегрирования экспериментально наблюдаемой угловой зависимости интенсивности рассеянного света (в том числе при помощи разнообразных нефелометров). Однако вследствие трудности измерения последней при малых углах рассеяния, ореола, получаемые таким способом

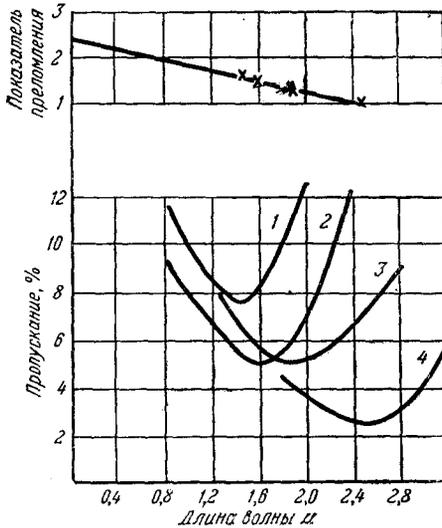


Рис. 4. Минимум пропускания порошкообразного сернистого цинка, суспендированного в различных средах²⁰, обусловленный резонансом Ми.

1— α -хлорнафталин; 2—бензол; 3—метилловый спирт; 4—воздух.

особенно в области дифракционного результаты крайне ненадежны.

Вместе с тем имеются все основания полагать, что развитие методик интерпретации угловых и спектральных зависимостей матрицы рассеяния позволит в дальнейшем непосредственно определять спектральные характеристики образующей частицу вещества. Залогом к этому служат успехи в разработке методик определения размеров частиц по структуре венцов (для частиц, соизмеримых с длиной световой волны) или ореолов (для более крупных частиц).

3. Кооперативные эффекты

В то время как теория рассеяния (дифракции) света на малых частицах, несмотря на все присущие ей трудности, существует и успешно развивается, в области исследования когерентных кооперативных эффектов едва сделаны первые робкие шаги. Поэтому мы вынуждены ограничиться лишь общим абрисом тех явлений, которые имеют здесь место. Речь будет идти о тесно связанных между собой явлениях двойного рода—о записи-

мости эффективного поля, в котором находятся частицы, от их концентрации и об интерференции волн, рассеянных соседними частицами. Подчеркнем, что вследствие хаотичности пространственного распределения частиц и их подвижности задача носит существенно статистический характер. В частности, световое поле, образующееся в результате интерференции рассеянных волн, будет неоднородным в пространстве и флуктуирующим во времени. Однако если приемное устройство имеет размеры, большие по сравнению с масштабом интерференционной картины (т. е. масштабом расстояний между частицами), и достаточно инерционно, то нас должна интересовать только картина, усредненная по всевозможным положениям и ориентациям частиц. Мы начнем с обсуждения интерференционных эффектов, причем, учитывая специфику дисперсной (не молекулярной) среды, несколько модифицируем¹ известные рассуждения Л. И. Мандельштама²².

Представим рассеянное частицей излучение в виде совокупности плоских волн различных направлений и рассмотрим сначала волны, распространяющиеся вдоль оси z параллельно облучающей волне. Вследствие когерентности рассеянной и облучающей волн все выделенные нами плоские рассеянные волны строго синфазны между собой, независимо от расположения рассеивающих частиц. Поэтому суммарная напряженность поля, рассеянного вперед слоем толщиной dl , пропорциональна концентрации N рассеивающих частиц и, учитывая (2,7), равна

$$dE_i^{\text{расc}} = \frac{2\pi N}{k_i^2} \sum_j g_{ij}(0) E_j dl, \quad (3,1)$$

где $i, j = x, y$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{обл}} + \mathbf{E}^{\text{расc}}$ — полное поле, в котором находятся рассеивающие частицы, $k_i = k_0 n_i$ — волновое число в рассеивающей среде (отличное от $k = k_0 n_0$ — волнового числа в среде, в которую погружены частицы*) и $g_{ij}(0)$ — компоненты определенной выше матрицы g_{ij} при угле рассеяния $\Phi = 0$. Если частицы не идентичны между собой, то под g_{ij} следует понимать соответствующее статистическое среднее. Так как изменение облучающей слой волны на пути dl в отсутствие рассеивающих частиц равно $-ik\mathbf{E}dl$, то в присутствии рассеивающих частиц получаем^{1, 2} (см. также^{4, 23, 24})

$$dE_i = -\sum_j v_{ij} E_j dl, \quad (3,2)$$

где компоненты матрицы дисперсии v_{ij} суть

$$v_{ij} = ik\delta_{ij} - \frac{2\pi N}{k_i^2} g_{ij}(0). \quad (3,3)$$

Если матрица $g_{ij}(0)$ диагонализуется, то для замутненной среды можно ввести понятие об эффективном комплексном показателе преломления n_i для каждой из альтернативно поляризованных компонент поля E_i :

$$n_i = -\frac{iv_{ii}}{k_0} = n_0 + i \frac{2\pi N}{k_0 k_i^2} g_{ii}(0) \quad (3,4)$$

или

$$n_i = n_0 - \frac{2\pi N}{k_0 k_i^2} \text{Im} g_{ii}(0) + i \frac{2\pi N}{k_0 k_i^2} \text{Re} g_{ii}(0). \quad (3,5)$$

*) Вследствие малости $n_i - n_0$ этим различием обычно можно пренебречь. Как видно из последующего, введение k_i допустимо только в том случае, если матрица v_{ij} диагонализуется.

Таким образом, в общем случае анизотропных частиц рассеивающая среда оказывается двоякопреломляющей (или оптически активной) и дихроичной^{1, 2}. При изотропии рассеяния матрица ν_{ij} вырождается в скаляр [$g_{11}(0) = g_{22}(0) = g(0)$], действительная часть которого оказывается равной (ср. (2,8))

$$\operatorname{Re} g(0) = -\frac{k^2}{4\pi} \mathfrak{f}^0, \quad (3,6)$$

откуда

$$n = n_0 + \frac{N\mathfrak{f}^0}{2k_0} \frac{\operatorname{Im} g(0)}{\operatorname{Re} g(0)} - i \frac{N\mathfrak{f}^0}{2k_0}. \quad (3,7)$$

Отметим, что в то время как определение мнимой части показателя преломления, т. е. показателя экстинкции \mathfrak{f}^0 , обычно обременено влиянием многократного рассеяния и трудностями освобождения от помех, создаваемых дифракционным ореолом, определение фазового сдвига, вносимого присутствием рассеивающих частиц, свободно от этих помех и в ряде случаев может оказаться, с точки зрения спектроскопических задач, более целесообразным.

Дисперсную среду, как целое, следует характеризовать уже не поперечными сечениями α^0 , σ^0 и \mathfrak{f}^0 , относящимися к единичной частице, а поперечными сечениями (или коэффициентами) поглощения α , рассеяния σ и экстинкции \mathfrak{f} среды, отнесенными к единице объема («объемными», с размерностью см^{-1}) или массы («массовыми», с размерностью $\text{см}^2/\text{г}$). Из (3,7) тотчас же следует, что

$$\mathfrak{f} = N\mathfrak{f}^0 \quad (3,8)$$

и соответственно

$$\sigma = N\sigma^0, \quad \alpha = N\alpha^0, \quad (3,9)$$

т. е. имеет место закон Бугера (аддитивность поперечных сечений) для монохроматического света. Если теперь мы отождествим наши частицы с непоглощающими молекулами, т. е. положим

$$g(0) = -ik^3\alpha - \frac{k^6\alpha^2}{3} + \dots \quad (3,10)$$

(ср.³), где α — поляризуемость молекулы, то из (3,5) тотчас же получим классические выражения для показателя преломления и рассеивающей способности *р а з р е ж е н н о г о* газа, не учитывающие отличия эффективного поля от поля облучающей волны. Иными словами, полученные нами соотношения справедливы только в том случае, если расстояния между рассеивающими частицами столь велики, что когерентные эффекты самооблучения уже исчезают. Если же расстояния между частицами сравнимы с длиной волны, то эти эффекты перестают быть пренебрежимыми и у матрицы $g_{ij}(0)$ появляется добавочный множитель, учитывающий эти эффекты, подобно тому, как в случае молекулярной среды это делается при помощи формулы Лорентц—Лоренца. К этому вопросу мы еще вернемся ниже. Сейчас же только отметим, что в этом случае аддитивность поперечных сечений нарушается и формулы (3,8) и (3,9) теряют свою справедливость.

Наряду с изложенной выше общей теорией ряд авторов⁷⁻¹⁶ рассмотрел кооперативные эффекты в рассеивающих средах (особенно в связи с теорией светофильтра Христиансена), исходя из различных модельных представлений о структуре среды.

При описании пронизывающего среду светового потока при помощи вектор-параметра Стокса соотношение (3,2) должно быть заменено экви-

валентным ему соотношением

$$dS_i = - \sum_j \kappa_{ij} S_j dl, \quad (3,11)$$

где κ_{ij} суть действительные компоненты энергетической матрицы дисперсии κ и выражаются линейно через компоненты матрицы ν_{ij} ^{1,2}.

Рассмотрим теперь судьбу рассеянных плоских волн прочих направлений. Как только направление рассеянной волны перестает совпадать с направлением волны облучающей, фаза ее начинает зависеть от положения рассеивающей частицы, т. е. рассеянные частицами плоские волны перестают быть синфазными и надлежит исследовать результат их интерференции. Если расстояния между частицами много меньше длины волны, то, как показал Л. И. Мандельштам²², в отсутствие флуктуаций, размеры которых сравнимы или превышают длину световой волны, рассеянные волны полностью гасят друг друга во всех направлениях*). В обратном случае крайне разреженных частиц рассеиваемые ими волны будут полностью некогерентны между собой и вектор-параметр рассеянного в том или ином направлении света будет выражаться соотношением (ср. (2,4))

$$S_i^{\text{расс}} = \frac{NV}{r^2} \sum_j D_{ij} S_j^{\text{обл}}, \quad (3,12)$$

где V —рассеивающий объем и матрица D_{ij}/r^2 может быть выражена через матрицу g_{ij} (эффекты многократного рассеяния мы не принимаем во внимание). Отметим, что сказанное полностью относится и к флуктуациям, которые мы можем рассматривать как вкрапленные в среду неоднородности соответствующего масштаба, что особенно отчетливо выступает в случае критической опалесценции.

Но коль скоро расстояния между частицами становятся сравнимыми с длиной волны, положение радикально меняется. Теперь уже рассеянные соседними частицами волны оказываются частично когерентными, и степень когерентности существенно зависит от угла рассеяния и длины волны. В то время как под малыми углами когерентность может полностью сохраняться, т. е. рассеянные волны будут полностью гасить друг друга, под большими углами (рассеяние назад) она может быть полностью нарушена и частицы будут рассеивать, как независимые. Таким образом, коэфффициент рассеяния (которую мы впредь будем обозначать через $\frac{1}{4\pi}f_{ij}$) может резко отличаться от матрицы рассеяния $\frac{1}{4\pi}d_{ij}$ индивидуальной частицы (в частности, индикатриса рассеяния f_{11} может быть вытянута и назад) и существенно зависеть от концентрации частиц. Подобные эффекты наблюдались Остером и сотрудниками²⁵ в случае коллоидов, а также, по-видимому, А. И. Колядиным и Н. А. Войшвилло²⁶ в натровоборосиликатных стеклах**). Следует подчеркнуть, что при этом должны наблюдаться весьма характерные спектральные зависимости вида индикатрисы (матрицы) и коэффициента рассеяния***).

*) Это непосредственно следует из уравнений Максвелла, поскольку в этом случае среда может рассматриваться как квазиоднородная и ее свойства (а следовательно, и напряженности полей) не зависят от координат x и y . При этих условиях периодические решения уравнений Максвелла будут представлять собой плоские волны, распространяющиеся в направлениях, соответствующих закону Снелля.

***) Объяснение, предложенное А. И. Колядиным²⁶, довольно близко к сказанному, но в целом представляется мало обоснованным, ибо предполагает образование в стеклах устойчивых и идентичных квадрупольей, для чего не видно достаточных оснований.

***) См. также § 13.

С теоретической точки зрения результат интерференции рассеянных волн определяется видом так называемой структурной функции $\rho(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$, описывающей условную вероятность пребывания соседней частицы на расстоянии $\mathbf{r}-\mathbf{r}_0$ от точки \mathbf{r}_0 , в которой уже находится произвольная фиксированная частица. Подобного рода теоретическое рассмотрение, несомненно, правда, сугубо предварительный характер, содержится в работе ²⁷ (там же см. библиографию), а также с несколько иных позиций в ¹.

Обращает внимание, что постепенное подавление рассеяния (т. е. уменьшение σ и, следовательно, f) при увеличении концентрации частиц якобы никак не сказывается на соотношениях (3,1)—(3,7), что явно противоречит закону сохранения энергии. В действительности, однако, проявлению кооперативных эффектов неизбежно сопутствует изменение эффективного поля, в котором находятся частицы, т. е. в названных соотношениях должен появиться уже упомянутый выше множитель при $g_{ij}(0)$, зависящий от концентрации (для двухмерных коллоидов см. ¹, ²⁸, ²⁹).

Проблема определения эффективного поля в дисперсной среде принадлежит к числу труднейших проблем оптики рассеивающих сред и до сих пор, насколько нам известно, не пашла сколько-нибудь удовлетворительного решения. В сущности, рассмотрены только случаи среды с дипольно (релеевски) рассеивающими частицами. В случае молекулярной среды, допускающей квазистатическое приближение, получается, как известно, формула Лорентц—Лоренца (см., например, ³⁰), обобщенная Максвелл-Гарнетом ³¹ на объемный коллоид. Случай двухмерного коллоида с дипольно рассеивающими частицами рассмотрен автором ¹, ²⁸, ²⁹. В частности, при нормальном падении света на слой эффективное поле $E^{\text{эф}}$ связано с полем E облучающей волны соотношением

$$E^{\text{эф}} = \frac{E}{1 - \gamma \eta C}, \quad (3,13)$$

где $\eta = \frac{2\pi N'}{k^2}$, N' — число частиц на единице поверхности слоя,

$$\gamma \cong 1 + i \left(\frac{V \pi N'}{2k} - \frac{k}{4 \sqrt{\pi N'}} \right) - \frac{k^2}{3\pi N'} \quad (3,14)$$

и C — коэффициент дипольного рассеяния частицы, находимый из решения задачи Ми (см., например, ³). Можно показать ¹, ²⁸, ²⁹, что при переходе к трехмерной среде эти выражения приводят к формуле Максвелл-Гарнета для коллоидов и к формуле Лорентц—Лоренца для молекулярной среды (см. также ²³). Отметим, что в случае двухмерного коллоида существенную роль играет отражение света от подстилающей поверхности, что также может быть учтено ¹, ²⁸, ²⁹.

Для коллоидальных комплексов и высокополимерных молекул расчеты внутреннего эффективного поля были выполнены Дебаем ³².

Особый интерес представляет еще совершенно нерассмотренный случай плотной упаковки рассеивающих частиц, реализующийся, например, в порошках, минералах, биологических объектах, а также в условиях критической опалесценции. Особенностью этого случая является то, что частицы находятся в резко неоднородном поле (в неволновой зоне) и необходимо учитывать продольную составляющую поля рассеянной волны, а также весьма существенные эффекты взаимного экранирования частиц. Отметим, что разложение рассеянной волны в неволновой зоне по плоским волнам приводит к необходимости учета так называемых *н е о д н о р о д н ы х* волн (см. ²⁸), т. е. к необходимости обобщения задачи Ми. Последнее представляет и самостоятельный интерес с точки зрения анализа явлений рассеяния в условиях полного внутреннего отражения, в част-

ности, в связи с задачами ультрамикроспектроскопии (темнопольный вариант).

Возвращаясь к общему случаю, следует обратить внимание, что взаимное облучение частиц, создающее эффективное поле, также состоит из когерентной и некогерентной слагаемых. При этом собственно эффективное поле, влияющее на величину эффективного показателя преломления среды, образуется исключительно когерентной слагаемой, обязанной своим существованием только ближайшим соседям. Некогерентная же слагаемая образует то, что мы выделяем как многократное рассеяние, причем для последнего элемент объема среды должен рассматриваться как целое, с присущими ему кооперативными матрицами экстинкции κ_{ij} и рассеяния $\frac{\sigma}{4\pi} f_{ij}$, учитывающими не только оптические характеристики самих рассеивающих частиц, но и свойства среды, в которой эти частицы находятся.

4. Многократное рассеяние

Выделение когерентной компоненты взаимного облучения частиц позволяет, как мы видели, охарактеризовать свойства рассеивающей среды совокупностью двух зависящих от длины волны матриц—экстинкции κ_{ij} и рассеяния $\frac{\sigma}{4\pi} f_{ij}$, причем последняя из них зависит также от угла рассеяния. После этого учет многократного рассеяния может быть осуществлен уже в приближении лучевой оптики, что сразу же позволяет сформулировать фундаментальное для теории распространения уравнение переноса излучения в рассеивающей среде.

Как известно, в первоначальном виде это уравнение было сформулировано более полувека назад О. Д. Хвольсоном и затем Шварцшильдом, которые исходили из довольно очевидных интуитивных соображений и формулировали его только как закон сохранения энергии. Физическое содержание этого уравнения весьма несложно. Оно гласит, что изменение интенсивности светового пучка на элементе его длины складывается из ослабления, обусловленного поглощением и рассеянием, и из усиления за счет рассеяния в том же направлении света, облучающего соответствующий элемент объема во всех прочих направлениях. При этом существенно, что рассеиваемые различными элементами объема световые пучки некогерентны между собой, т. е. что их интенсивности аддитивны. Как мы видели, это утверждение заложено в самом определении многократного рассеяния. Но выше мы также видели, что явления рассеяния описываются не коэффициентом, а матрицей рассеяния, т. е. что судьба лучистого потока существенно зависит от характера его поляризации. А так как характер поляризации неизбежно меняется при каждом акте рассеяния, и притом по-разному для разных углов рассеяния, то, формулируя уравнение переноса, мы уже не можем игнорировать эту зависимость. По существу это означает требование включить в систему лучевой оптики все динамические характеристики фотонного потока (его энергию, импульс, спин) и принять во внимание не только закон сохранения энергии, но и прочие законы сохранения, поскольку последние предопределяют вид матрицы рассеяния. Далее, так как некогерентные световые пучки, странствующие в рассеивающей среде, имеют самую различную предысторию и смешиваются в самых различных пропорциях, или, иными словами, так как процесс распространения света в рассеивающей среде по своей природе является статистическим процессом, мы не можем сохранить описание световой волны при помощи напряженностей полей и обязаны обратиться к статистическим параметрам, аддитивным для некогерентных волн. Выше было

указано, что такими параметрами являются компоненты вектор-параметра Стокса. Тогда, учитывая сказанное в §§ 2 и 3, уравнение переноса может быть сформулировано в виде ^{1, 2}

$$\frac{dS_i(\vartheta, \varphi)}{dl} = \sum_j \left\{ -\kappa_{ij} S_j(\vartheta, \varphi) + \right. \\ \left. + \frac{\sigma}{4\pi} \oint f_{ij}(\vartheta, \varphi, \vartheta' \varphi') S_j(\vartheta', \varphi') \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi' \right\} + S_i^0(\vartheta, \varphi), \quad (4.1)$$

где интегрирование ведется по всем направлениям ϑ' , φ' пучков, облучающих данный рассеивающий объем, а матрицы экстинкции и рассеяния отнесены к единице объема среды. Слагаемое $S_i^0(\vartheta, \varphi)$ учитывает возможное собственное излучение элемента объема, существенное, например, в инфракрасной области или в люминесцирующих средах. Следует оговориться, что в таком виде уравнение предполагает строгую монохроматичность и отсутствие частотной трансформации излучения, т. е. неприменимо в люминесцентных задачах, а также в задачах о самообращении спектральных линий, так как в последних существен вид контура линии поглощения. Соответствующее обобщение достигается без особого труда, но мы не имеем возможности на нем останавливаться. Отметим также, что уравнение (4.1) справедливо не только для света, но и для потоков любых частиц со спином ^{1/2}.

Многочисленные члены этого уравнения, точнее, системы четырех интегро-дифференциальных уравнений, учитывающие поляризационные эффекты, имеют, вообще говоря, тот же порядок величины, что и члены, содержащие только κ_{11} и f_{11} и образующие классическое уравнение переноса без учета поляризационных эффектов. Отсюда сразу же следует уже отмеченная выше недопустимость игнорирования поляризационных эффектов даже в тех задачах, в которых на первый взгляд они не должны играть серьезной роли. Примеры тому будут приведены ниже.

Уравнение (4.1) позволяет уже решать, по крайней мере в принципе, все задачи оптики анизотропных рассеивающих сред, в том числе и теории электро- и магнитооптических явлений в коллоидах. Однако, исключая такие специфические случаи, мы обычно встречаемся, особенно в спектрально-аналитических задачах, с изотропными средами, хотя изотропность нередко является результатом хаотического распределения анизотропных частиц по ориентациям. В этом случае матрица экстинкции κ_{ij} вырождается в коэффициент экстинкции $f = \kappa + \sigma$ и уравнение принимает тот вид, в котором оно впервые было получено независимо Чандрасекаром ³³, автором ³⁴ и несколько ранее для частного случая релеевского рассеяния В. В. Соболевым ³⁵. В этой форме мы и будем его далее рассматривать.

В заключение укажем, что существенной предпосылкой при выводе уравнения (4.1) являлось, как справедливо отметил Б. И. Степанов (см., например, ³⁶), предположение о том, что размеры рассеивающих частиц много меньше длины среднего свободного пробега фотона в рассеивающей среде. Отсюда Б. И. Степанов делает вывод о неприменимости этого уравнения, например, к сильно поглощающим порошкам. Однако следует заметить, что уравнение переноса имеет существенно вероятностный характер. Поэтому представляется возможным путем замены локальных вероятностей на некоторые усредненные сохранить уравнение в неизменном виде и в этом случае, по крайней мере для некоторых задач. В частности, в задаче об отражении света от поверхности рассеивающей среды, по-видимому, можно говорить о средней вероятности перехода фотона с одной глубины на другую в данном направлении, о средней на данной

глубине интенсивности света и об интенсивности отраженного света, средней по поверхности. При этом, разумеется, связь между усредненными таким образом параметрами среды (α , σ , f_{ik}) и параметрами отдельных образующих среду частиц нуждается в специальном рассмотрении, а справедливость высказанной выше гипотезы в самой взыскательной проверке.

5. Общая постановка задачи о спектроскопии диспергированных веществ

Отвлекаясь от многочисленных пока пробелов теории, частично отмеченных выше и серьезно затрудняющих ее практические применения, мы видим, что спектро-аналитическая интерпретация экспериментальных данных для рассеивающих веществ несравненно труднее, чем в случае квазиоднородных тел, и требует более обширной информации об их свойствах. Вместе с тем гораздо шире и многообразнее и экспериментальные возможности получения этой информации. Поле излучения может измеряться не только в проходящем и отраженном свете, но и внутри рассеивающего вещества и в самых различных направлениях, причем в распоряжении экспериментатора имеются возможности варьировать размеры и форму образца, условия его освещения, а также и его свойства, например, путем разбавления (рассеивающими или нерассеивающими примесями), что позволяет влиять на кооперативные эффекты, или введением иммерсии, меняющей оптические характеристики индивидуальных частиц, а в ряде случаев и изменением степени дисперсности вещества. Поэтому для разумного планирования эксперимента необходимо знание того, как влияют различные факторы на результат эксперимента. Кроме того, многообразие экспериментальных возможностей требует осторожного и умелого отбора того минимального объема экспериментальной информации, который обеспечивал бы успех аналитического исследования и который существенно определяется характером аналитической задачи. В настоящее время еще нет возможности получить обоснованный ответ на все возникающие здесь вопросы, но многие из них уже подвергались в той или иной степени изучению; их рассмотрение и составит основное содержание дальнейшего. Здесь же мы постараемся сформулировать только некоторые общие положения, вытекающие из сказанного.

Во всех случаях непосредственный эксперимент дает сведения о характере поля излучения на границах или внутри образца в зависимости от геометрических характеристик последнего и условий его облучения. Из этих данных в принципе могут быть извлечены кооперативные оптические характеристики среды—коэффициенты ослабления и рассеяния (среда предполагается изотропной) и матрица рассеяния.

Однако возможность извлечения столь подробной информации обусловлена разрешимостью уравнения переноса (4,1) относительно интересующих нас величин.

До сих пор развитие теории распространения излучения в рассеивающих средах в основном шло по двум направлениям. Уточнение формулировок самого уравнения переноса привело к развитию математических методов его разрешения для различных моделей мутной среды, в результате чего сложился обширный самостоятельный раздел математической физики (см. ^{33,35}). Однако громоздкость соответствующего математического аппарата существенно сковывает возможности его применения и диктует ограничение крайне схематизированными случаями. Правда, применение математических машин позволяет решать обширный круг прямых задач теории распространения, но обратные задачи, представляющие основной интерес с точки зрения спектроскопии, остаются

пока практически недоступными и даже, за немногими исключениями, о которых речь будет идти ниже, не ставились.

Следствием этого явилось то, что широкое применение стали получать приемы, основанные на использовании вместо уравнения (4,1) крайне огрубленных представлений, правомерность которых оставалась необоснованной, а нередко и сомнительной с теоретической точки зрения и в большинстве случаев не подвергалась серьезной экспериментальной проверке. Иногда этот путь приводил к более или менее удовлетворительным (по крайней мере на первый взгляд) результатам, представлявшим собой существенный шаг вперед. Но причины такого, в общем удивительного, успеха, а вместе с тем и границы применимости соответствующих упрощенных представлений остаются неясными.

Поэтому, отдавая должное обоим названным направлениям, вряд ли можно рассматривать их как надежную основу для развития спектрального анализа диспергированных веществ. Представляется, что единственный правильный путь состоит в возможно строгом и общем формулировании уравнения переноса и последующем отыскании таких экспериментальных условий, для которых имеется возможность получать приближенные решения обратной задачи в сравнительно простом аналитическом виде и с достаточной степенью точности. При этом под приближенными решениями понимается, в первую очередь, установление связей между различного рода экспериментально измеряемыми характеристиками светового поля, без далеко идущих априорных предположений о виде матрицы рассеяния. Последнее требование имеет принципиальный характер, так как в реальных условиях матрица рассеяния остается неизвестной и все индикатрисные и поляризационные эффекты должны быть скрыты в эмпирически определяемые параметры. Следует особо отметить, что поискам таких «разрешимых» экспериментальных условий, по-видимому, должна будет сопутствовать известная стилизация уравнения переноса, основанная на эмпирическом и теоретическом изучении характера светового поля в рассеивающей среде. Возможности такой стилизации с несомненностью существуют, ибо уравнение переноса (4,1) позволяет получать гораздо более детальную картину светового поля, чем это обычно требуется для целей спектрального анализа и чем это соответствует существу физической задачи вследствие немонодисперсности вещества и не строгой монохроматичности света. Об этом с убедительностью свидетельствует общеизвестная малая чувствительность вида решения к варьированию некоторых параметров среды и уже отмеченная успешность грубо-модельных представлений. Однако как экспериментальных, так и теоретических исследований характера светового поля в рассеивающей среде, могущих служить опорой при отыскании путей такой стилизации, еще совершенно недостаточно. Вместе с тем они необходимы и для выяснения реально доступного объема информации об оптических свойствах среды с учетом присущей ей статистической природы (в том числе неизбежной неидентичности частиц) и практически достижимых полноты и надежности экспериментальных данных.

Итак, в благоприятных (т. е. «разрешимых») экспериментальных условиях некоторый комплекс измерений позволяет, по крайней мере в принципе, получить эффективные оптические характеристики среды, как таковой. Следующим этапом должно, очевидно, быть освобождение от осложнений, создаваемых кооперативными эффектами. Наиболее простым, с этой точки зрения, является случай сильного разбавления, когда кооперативные эффекты исчезают. Если характер объекта не допускает столь сильного разбавления, то кооперативные эффекты должны быть

подвергнуты специальному исследованию, о конкретном характере которого судить затруднительно за недостаточностью теории этих эффектов. Отметим только, что экспериментальным критерием их отсутствия является выполнение соотношений (3,8) и (3,9) и независимость вида матрицы рассеяния от концентрации.

Наконец, переход от оптических и геометрических характеристик рассеивающих частиц к оптическим характеристикам образующего их вещества составляет совершенно обособленную задачу, лежащую, как мы видели, вне рамок теорий распространения и дисперсии и являющуюся обратной задачей теории рассеяния. Поскольку последняя еще не обеспечивает возможностей для осуществления подобного перехода, представляется существенным установление эмпирических закономерностей путем исследования искусственно диспергированных веществ. Отметим, что при промышленном контроле диспергированных веществ обычно достаточен контроль оптических и геометрических характеристик частиц, как таковых, и нет необходимости в переходе к характеристикам образующего их вещества.

Отчетливое различие трех названных выше спектро-аналитических задач, а именно определение оптических характеристик рассеивающей среды, перехода от них к индивидуальным характеристикам частиц и, далее, перехода к оптическим характеристикам образующего их вещества, имеет, на наш взгляд, принципиальное значение. Не только теоретическая трактовка, но и методы экспериментального исследования, а также практические запросы, требующие их разрешения, совершенно различны. Между тем, по традиции эти три задачи нередко смешиваются, что, разумеется, тормозит их решение. В дальнейшем речь будет идти в основном только о первой из них.

6. Глубинный режим и спектроскопия слабопоглощающих веществ

Подробное экспериментальное исследование светового режима в глубине окрашенных рассеивающих сред, выполненное В. А. Тимофеевой³⁷⁻³⁹, привело ее к обнаружению ряда эмпирических закономерностей, подтверждаемых и другими экспериментами, например по оптике моря⁴⁰, а также теоретическими исследованиями В. А. Амбарцумяна⁴¹, В. В. Соболева⁴², Чандрасекара³³, М. В. Масленникова⁴³ и С. Г. Слюсарева⁴⁴. Помимо непосредственной применимости этих закономерностей к решению многочисленных задач оптики рассеивающих сред, они оказались примечательными в том отношении, что позволили выявить некоторые новые, довольно своеобразные возможности абсорбционной спектроскопии. Однако названные выше теоретические исследования, посвященные решению прямой задачи теории распространения и предполагающие известной индикатрису рассеяния, не могут служить основой для решения аналитических задач.

Вместе с тем оказалось^{45, 46}, что световой режим в глубине освещенной с поверхности полубесконечной рассеивающей среды принадлежит к числу именно тех ситуаций, которые допускают приближенное решение уравнения переноса в удобном для спектро-аналитических целей виде.

Из самых общих физических соображений, подтверждаемых строгим математическим анализом⁴³, следует, что на достаточном удалении от границы, там, куда уже не проникает прямой свет, должны устанавливаться некоторые стационарные формы тел, характеризующих угловую зависимость величин S_i (в том числе яркости) для рассеянного света. Эти формы, определяемые оптическими свойствами самой рассеивающей

среды, не зависят ни от глубины, ни от характера световых потоков, облучающих наружную границу среды. Кроме того, в случае изотропности среды и независимости ее свойств от горизонтальных координат должна исчезать и азимутальная зависимость величин S_i . Следовательно, на достаточной глубине z можно положить

$$S_i(z, \mu, \varphi) = S_i(\mu) R(z), \quad (6,1)$$

где $\mu = \cos \vartheta$ и ϑ — угол между направлением светового пучка и нормалью к освещенной поверхности среды. Подставляя (6,1) в (4,1) и производя интегрирование по z , получаем

$$R(z) = e^{-\mathfrak{f}'(z-z_0)}, \quad (6,2)$$

где z_0 — постоянная, зависящая, в частности, от граничных условий, а \mathfrak{f}' определяется из условия разрешимости уравнения

$$(1 + \beta)(1 - \gamma\mu) S_i(\mu) = \frac{1}{2} \sum_j F_{ij}(\mu, \mu') s_j(\mu') d\mu', \quad (6,3)$$

в котором принято

$$\beta = \frac{\alpha}{\sigma} \quad (6,4)$$

— удельная поглощательная способность среды,

$$\gamma = \frac{\mathfrak{f}'}{\mathfrak{f}} \quad (6,5)$$

и

$$F_{ij}(\mu, \mu') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{ik}(\mu, \mu', \varphi - \varphi') d(\varphi - \varphi'). \quad (6,6)$$

Таким образом, на достаточно большой глубине убывание интенсивности излучения S_1 с глубиной происходит по экспоненциальному закону (6,2) с коэффициентом затухания $\mathfrak{f}' = \gamma\mathfrak{f}$, не зависящим от направления луча и отличающимся от коэффициента экстинкции \mathfrak{f} . Отметим, что вообще говоря, уравнение (6,3) может допускать ряд значений γ , но на достаточно большой глубине z затухнут все решения, за исключением отвечающего наименьшему γ , что и будет соответствовать установлению стационарного режима.

Это целиком подтверждается прямыми экспериментами В. А. Тимофеевой³⁷ и Ленобль⁴⁰ (рис. 5).

Интегрируя уравнение (6,3) по μ и учитывая свойства матрицы рассеяния для изотропной среды⁴⁵ (в частности, условие нормирования (2,6)), получаем

$$\beta = \gamma(1 + \beta)\bar{\mu}, \quad (6,7)$$

где

$$\bar{\mu} = \frac{\Phi_B}{\Phi_C} \quad (6,8)$$

— средний косинус угла наклона световых пучков,

$$\Phi_B = \int_{-1}^{+1} \mu S_1(\mu) d\mu \quad (6,9)$$

— плотность светового потока через горизонтальную площадку, т. е.

разность плотностей нисходящего и восходящего потоков, и

$$\Phi_c = \int_{-1}^{+1} S_1(\mu) d\mu \quad (6,10)$$

— так называемая объемная плотность светового поля, т. е. световой поток, облучающий сферическую поверхность единичного радиуса. Учитывая (6,4), (6,5) и справедливое для изотропной среды соотношение (2,9), мы можем переписать (6,7) в виде

$$\alpha = \bar{k}'\bar{\mu}. \quad (6,11)$$

Таким образом, измеряя \bar{k}' , Φ_B и Φ_c в глубине рассеивающей среды, мы можем, пользуясь (6,11), непосредственно найти α , т. е. истинный коэффициент поглощения рассеивающей среды, а зная, кроме того, коэффициент экстинкции \bar{k}' (см. § 9), и ее коэффициент рассеяния σ .

Важно отметить, что, помимо изотропии среды, единственное существенное условие, предопределяющее выполнение соотношения (6,11), состоит в обеспечении глубинного режима. Глубина установления последнего в однородной среде определяется величиной β , видом индикатрисы рассеяния и характером освещения поверхности. При направленном освещении она может быть значительной, но если освещение диффузное и близкое к условиям глубинного режима, то она не велика. Поэтому соотношение (6,11) сохраняет свою силу и для сред неоднородных по глубине (скажем, для моря), коль скоро масштаб неоднородности достаточно велик по сравнению с глубиной установления измененного стационарного режима.

В случае слабого удельного поглощения ($\beta \ll 1$) как теория^{45, 46}, так и эксперимент^{37, 38} приводят к приближенному соотношению

$$\bar{k}' \cong \sqrt{\frac{\alpha \bar{k}}{q}}, \quad (6,12)$$

где q —постоянная, зависящая от вида индикатрисы рассеяния. Эта постоянная может быть определена либо из соотношения

$$q = \frac{\bar{k}}{\bar{k}'^2 \bar{\mu}}, \quad (6,13)$$

если известен коэффициент экстинкции \bar{k}' , либо (путем искусственного окрашивания среды нерассеивающим красителем с известным α) из зависимости $\frac{\bar{k}'^2}{\bar{k}}$ от концентрации красителя. Экстраполяция соответствующей

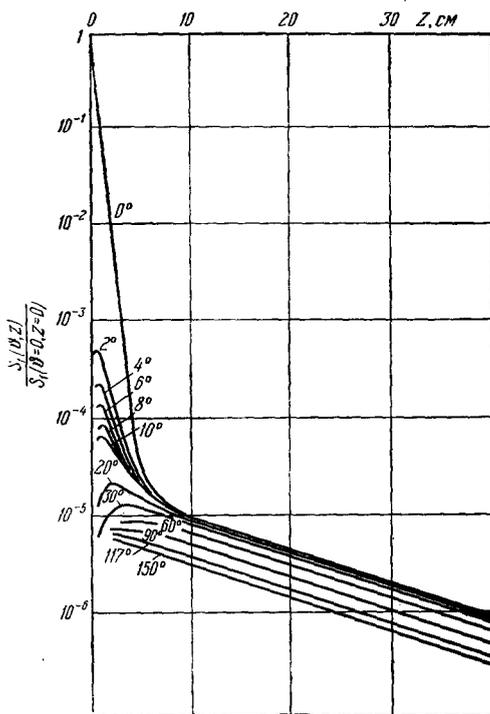


Рис. 5. Общая картина углового и глубинного распределения интенсивностей в молочной среде с малым удельным поглощением β ($t = 1.9 \text{ см}^{-1}$)³⁷. Цифры у кривых обозначают угол θ .

ских прямых к нулю должна давать значения коэффициента поглощения α_0 неокрашенной среды. Сказанное иллюстрируется рис. 6, заимствованным из ³⁸. Крайне существенно, что в сильнорассеивающей среде ($\beta \gg 1$) даже весьма малое поглощение вызывает значительное изменение f' (см. ^{6,12})—рассеивающая среда выполняет при этом роль многоходовой кюветы. Поэтому диспергирование слабопоглощающих веществ, а также введение диспергированной непоглощающей фазы в слабопоглощающие жидкости должно резко, примерно на два порядка, сдвигать нижнюю границу доступных для измерения коэффициентов поглощения ^{37, 38, 45, 46}.

Наконец, в спектро-аналитических целях могут быть использованы также изменения углового распределения и поляризации рассеянного света в глубине рассеивающей среды ^{37, 39, 45, 46}, причем поляризационные эффекты оказываются порой весьма значительными, особенно при воз-

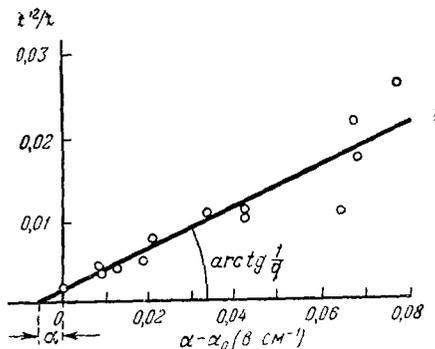


Рис. 6. Зависимость величины $\frac{f'^2}{f}$ от $(\alpha - \alpha_0)$ для окрашенной молочной среды. α_0 —коэффициент поглощения неокрашенной среды ³⁸.

растании поглощения ⁴⁶. Однако интерпретация получающихся здесь закономерностей ⁴⁵ связана с некоторыми трудностями и нуждается в дополнительном исследовании. С другой стороны, характер поля излучения в глубине рассеивающей среды содержит обильную информацию о матрице рассеяния ⁴⁵, что, как мы видели, представляет самостоятельный интерес и должно стать предметом специального рассмотрения.

В заключение укажем, что при значительном поглощении установление глубинного режима связано с очень сильным ослаблением света, делающим эксперименты подобного рода неосуществимыми. Другим препятствием при этом является требование малости измерительных устройств по сравнению со средней длиной свободного пробега фотона. Поэтому практически описанная методика применима только к слабопоглощающим средам ($\beta \ll 1$). Последнее, однако, связано с требованием достаточно большой величины заполненного средней объема, что является, вместе с необходимостью погружения аппаратуры в исследуемую среду, серьезным ограничением. Однако в ряде случаев (некоторые биологические объекты, эмульсии и гидрозолы, море и другие естественные воды, облака, думы и туманы, снег и снегообразные массы и т. п.) эти ограничения не играют серьезной роли.

7. Отражение от поверхности рассеивающей среды при очень сильном поглощении

Вторым случаем, допускающим приближенное решение уравнения (4,1) в форме, пригодной для спектро-аналитических целей, является отражение света от поверхности рассеивающей среды, обладающей сильным удельным поглощением.

Поскольку глубина проникновения излучения в этом случае невелика, условия, соответствующие отражению от безграничного полубесконечного полупространства, заполненного рассеивающей средой, оптические характеристики которой не зависят от координат (задача Милна), без труда могут быть реализованы в эксперименте. При этом мы

будем предполагать, что отсутствует регулярная межфазовая граница, т. е. что связующая среда, в которую погружена дисперсная фаза, тождественна со средой, располагающейся над поверхностью рассеивающей среды.

Поскольку поглощение велико, разумно воспользоваться методом решения уравнения переноса (4,1), детально развитым Е. С. Кузнецовым⁴⁷ в связи с задачами теории видимости, несколько модифицировав его ввиду необходимости учесть поляризационные эффекты^{1,6,48}. Не вдаваясь в математические подробности, укажем только, что суть метода состоит в последовательном учете вклада, вносимого в отражательную способность среды рассеяниями различной кратности, и что его последовательное применение в случае изотропной среды приводит для компонент вектор-параметра Стокса S_i^0 отраженного от среды света к выражениям

$$S_i^{\text{отр}}(\vartheta, \varphi) = S_i^0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{in}(\vartheta, \varphi)}{(1+\beta)^n}, \quad (7.1)$$

где ϑ и φ — координатные углы, определяющие направление отраженного пучка (за полярную ось принята нормаль к поверхности среды, направленная в глубину последней; в качестве плоскостей референции как для отраженного, так и для облучающего пучков приняты соответствующие меридиональные сечения), S_i^0 — интенсивность облучающего среду светового пучка, $\beta = \frac{\alpha}{\sigma}$ — удельная поглощательная способность среды, n — кратность рассеяния и

$$a_{in}(\vartheta, \varphi) = \sum_{j=1}^9 a_{ijn}(\vartheta, \varphi, \vartheta_0, \varphi_0) c_j^0. \quad (7.2)$$

Здесь $c_j^0 = S_j^0/S_i^0$ — характеристики поляризации облучающего пучка (ср. (2,3)) и a_{ijn} — коэффициенты, зависящие только от направлений облучающего (ϑ_0, φ_0) и наблюдаемого отраженного (ϑ, φ) световых пучков и вида матрицы рассеяния. В частности,

$$\left. \begin{aligned} a_{ij1} &= \frac{1}{4\pi} \frac{\mu}{\mu + \mu_0} f_{ij}(\mu, \varphi, \mu_0, \varphi_0), \\ a_{ij2} &= \frac{1}{16\pi^2} \frac{\mu}{\mu_0 - \mu} \sum_{l=1}^4 \left[\int_0^1 \int_0^{2\pi} f_{il}(\mu, \varphi, \mu', \varphi') f_{lj}(\mu', \varphi', \mu_0, \varphi_0) \frac{\mu}{\mu' - \mu} d\mu' d\varphi' + \right. \\ &\quad \left. + \int_{-1}^0 \int_0^{2\pi} f_{il}(\mu, \varphi, \mu', \varphi') f_{lj}(\mu', \varphi', \mu_0, \varphi_0) \frac{\mu_0}{\mu_0 - \mu'} d\mu' d\varphi' \right], \end{aligned} \right\} (7.3)$$

где по-прежнему $\mu = \cos \vartheta$. Обозначая энергетическую отражательную способность через

$$R = \frac{S_1^{\text{отр}}}{S_1^0} \quad (7.4)$$

и вводя коэффициенты $c_i = S_i/S_1$, характеризующие поляризацию отраженного от среды света, находим

$$c_i R = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_{in}}{1+\beta^n} \right). \quad (7.5)$$

Отсюда сразу же очевидно, что по мере роста β роль рассеяний высшей кратности быстро убывает, в связи с чем должны изменяться и интенсивность, и спектральный состав, и поляризация отраженного света. Это изменение относительной роли рассеяний различной кратности по мере изменения β и представляет собой основной эффект, определяющий спектральные и поляризационные характеристики отраженного от рассеивающей среды света.

Как показал В. А. Амбарцумян⁴⁹, средняя кратность рассеяния в случае отражения от полубесконечной рассеивающей среды (при диффузном освещении и сферической индикатрисе рассеяния) равна $\sqrt{1+1/\beta}$ (см. также § 8), т. е. при $\beta \geq 1/3$ меньше двух. Иными словами, при $\beta \geq 1/3$ можно с достаточной степенью точности ограничиться третьим или даже вторым приближениями. Впрочем, при сильно вытянутых индикатрисах рассеяния и направленном освещении для некоторых углов наблюдения сходимость ряда (7,5) может быть несколько хуже.

Поскольку коэффициенты a_{in} зависят от вида матрицы рассеяния, а также от углов облучения и наблюдения и характера поляризации облучающего светового пучка, и поскольку вид матрицы рассеяния, входящей в выражения (7,3), обычно неизвестен, их определение должно быть осуществлено экспериментально. Последнее возможно, в частности, путем искусственного подкрашивания образца (т. е. заданного изменения β), но при условии неизменности матрицы рассеяния, что может быть осуществлено, например, введением нерассеивающего красителя в связующую среду.

Кроме того, в случае полидисперсных сред с достаточно крупными частицами, по-видимому, можно с известными оговорками полагать, что матрица рассеяния слабо зависит от их поглощательной способности. В частности, этого можно ожидать при смешивании различных полидисперсных веществ (например, пигментов) с различными α и σ . Если это предположение справедливо, что нуждается в специальной экспериментальной проверке, то в качестве красителя (или разбавителя) может быть использовано и рассеивающее вещество. Коль скоро матрица рассеяния сохраняется неизменной, коэффициенты a_{in} в разложении (7,5) будут одинаковы для окрашенного и неокрашенного образцов. Тогда, ограничиваясь первыми двумя членами ряда (7,5) для сильноокрашенного и используя весь ряд для слабоокрашенного образцов, после несложных преобразований находим^{1, 6, 48}

$$\frac{R_0}{R(\beta)} = \frac{(1+\beta)^2}{1 + \frac{\beta}{Q}}, \quad (7,6)$$

где R_0 — отражательная способность слабоокрашенного образца (при $\beta = \beta_0 \ll 1$) и

$$Q = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{1, n+1}}{a_{11} (1+\beta_0)^n} \quad (7,7)$$

— величина, учитывающая относительный вклад рассеяний высших кратностей при $\beta = \beta_0$.

Величины R_0 и Q зависят от углов падения и наблюдения и вида матрицы рассеяния, но не могут зависеть от степени разбавления среды (это следует из теоремы подобия), а также от природы красителя, коль скоро он не влияет на вид матрицы рассеяния. Таким образом, выражение (7,7) так же, как и (7,5), описывает изменения угловой зависимости отражательной способности диспергированных веществ

от концентрации красителя n , в этом смысле, могут служить основой, например, для решения светотехнических задач, а также задач, связанных с применением красителей в текстильной, полиграфической и лакокрасочной промышленности, архитектуре, цветной фотографии, живописи и т. п.

Если теперь структура дисперсной среды позволяет пренебречь кооперативными эффектами, то для смеси двух компонент с объемными концентрациями C_1 и C_2 мы можем воспользоваться законом Бугера, т. е. положить согласно (3,9)

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= C_1 \alpha_1^0 + C_2 \alpha_2^0, \\ \sigma &= C_1 \sigma_1^0 + C_2 \sigma_2^0. \end{aligned} \right\} \quad (7,8)$$

Тогда, варьируя относительную концентрацию компонент C_1/C_2 и измеряя отношение $R_0/R(\beta)$, мы находим Q и вместе с тем получаем возможность раздельного определения коэффициентов поглощения α и рассеяния σ обеих компонент, выраженных в долях коэффициента рассеяния одной из них. Это обстоятельство и может быть положено в основу спектрального анализа сильнопоглощающих полидисперсных веществ в той мере, в какой речь идет об определении усредненных оптических характеристик рассеивающих частиц (см., например, ⁹⁶).

Отметим, что описанная процедура смешения, т. е. окрашивания или разбавления рассеивающими добавками, в принципе аналогична искусственному окрашиванию нерассеивающим красителем в случае соотношения, (7,5). При этом, обеспечивая более широкие экспериментальные возможности, она требует и большей осторожности в смысле обеспечения неизменности матрицы рассеяния.

Соотношения (7,5) позволяют найти и степень поляризации p отраженного света. Согласно (2,3)

$$p = \frac{\sqrt{S_2^2 + S_3^2}}{S_1} = \sqrt{c_2^2 + c_3^2} \quad (7,9)$$

или, преобразуя плоскость референции для отраженного света так, чтобы $S_3=0$, $p=c_2$. Тогда, используя (7, 5) и ограничиваясь (в случае сильного поглощения) первыми двумя членами ряда, находим

$$p = \frac{a_{21}(1+\beta) + a_{22}}{a_{11}(1+\beta) + a_{12}} \quad (7,10)$$

(напомним, что коэффициенты a_{in} зависят от поляризации облучающего светового пучка). Отсюда нетрудно получить выражение для поляризации света, отраженного окрашенным веществом:

$$p = \frac{p_0 + p_\infty \frac{\beta - \beta_0}{(1 + \beta_0) Q}}{1 + \frac{\beta - \beta_0}{(1 + \beta_0) Q}}, \quad (7,11)$$

где p_0 и p_∞ — степени поляризации отраженного света при $\beta = \beta_0 \ll 1$ и $\beta \rightarrow \infty$, также зависящие от поляризации облучающего пучка.

Установленная таким образом зависимость степени поляризации отраженного света от β и представляет собой известный эффект Умова ⁵⁰, использовавшего его впервые именно в спектро-аналитических целях — для определения спектра поглощения красителя по спектру поляризации диффузно-отраженного света. Отметим, что наряду с описанным эффектом, обязанным своим происхождением изменению соотношения между интенсивностями рассеяний различной кратности, может, при наличии

межфазной границы, существовать и другой эффект, рассмотренный А. С. Топорцом⁵¹. Он состоит в изменении соотношения между интенсивностями света, непосредственно отраженного от межфазной границы, и света, рассеянного диспергированной средой (см. также § 13).

Укажем, что при $\beta \rightarrow \infty$, т. е. при крайне сильном поглощении, сохраняется только однократное рассеяние. Это дает непосредственную возможность определения индикатрисы рассеяния, освобожденной от помех, создаваемых многократным рассеянием (см. (7,3)). Преимущество этого метода заключается не только в том, что, имея дело с множеством рассеивающих частиц, мы получаем существенный выигрыш в интенсивности рассеянного света, но и в том, что таким образом мы можем выявить кооперативные эффекты (например, в порошках).

8. Альbedo рассеивающей среды при слабом поглощении

Соотношение (7,5) позволяет найти альbedo поверхности рассеивающей среды, заполняющей полупространство. По определению альbedo \mathcal{R} поверхности равно отношению отражаемого поверхностью светового потока $\Phi_{\text{отр}}$ к облучающему поверхность световому потоку $\Phi_{\text{обл}}$:

$$\mathcal{R} = \frac{\Phi_{\text{отр}}}{\Phi_{\text{обл}}}. \quad (8,1)$$

Поскольку

$$\Phi_{\text{обл}} = \int_0^1 \int_0^{2\pi} I_{\text{обл}}(\mu', \varphi') \mu' d\mu' d\varphi', \quad (8,2)$$

где $I_{\text{обл}}$ — интенсивность облучающих световых пучков, и аналогично для $\Phi_{\text{отр}}$, получаем, учитывая (7,4):

$$\mathcal{R} = \frac{\int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \mu R(\mu, \varphi, \mu', \varphi') I_{\text{обл}}(\mu', \varphi') d\mu d\varphi d\mu' d\varphi'}{\int_0^1 \int_0^{2\pi} I_{\text{обл}}(\mu', \varphi') \mu' d\mu' d\varphi'}, \quad (8,3)$$

или, подставляя значение R из (7,5), где полагаем $i=1$ ($c_1 \equiv 1$), находим (см. также⁵²)

$$\mathcal{R} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{(1+\beta)^n}, \quad (8,4)$$

где

$$A_n = \frac{\int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \mu a_{1n}(\mu, \varphi, \mu', \varphi') I_{\text{обл}}(\mu', \varphi') d\mu d\varphi d\mu' d\varphi'}{\int_0^1 \int_0^{2\pi} I_{\text{обл}}(\mu', \varphi') d\mu' d\varphi'}. \quad (8,5)$$

Таким образом, величина альbedo существенно зависит, вообще говоря, от угловой структуры облучающего светового пучка.

Вспомнив, что индекс n соответствует кратности рассеяния, из (8,4) нетрудно найти среднюю кратность рассеяния

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \frac{A_n}{(1+\beta)^n}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{(1+\beta)^n}}. \quad (8,6)$$

В самом деле, дифференцируя \mathcal{R} по β , имеем⁴⁹

$$\bar{n} = -\frac{1+\beta}{\mathcal{R}} \frac{d\mathcal{R}}{d\beta} \quad (8,7)$$

и аналогичные из (7,5) выражения (различной для различных компонент вектор-параметра Стокса) для средней кратности рассеяния при направленных потоках облучающей и наблюдаемой радиации.

При слабом поглощении \bar{n} велико и в (8,4) необходимо учитывать очень большое число членов (при $\beta \rightarrow 0$ $\bar{n} \rightarrow \infty$). Поэтому здесь рациональнее разлагать решение уравнения (4,1) в ряд не по кратностям рассеяния, а по малому параметру β или связанному с ним, как мы видели в § 6, параметру γ , характеризующему затухание светового потока в глубине рассеивающей среды (6,5). В общем случае подобное разложение провести пока не удалось. Однако это возможно, если структура облучающего пучка соответствует рассмотренному в § 7 глубинному режиму. В этом случае при слабом поглощении

$$I(\mu) = I_0 [1 + a(\mu)\gamma + b(\mu)\gamma^2 + \dots], \quad (8,8)$$

где $a(\mu)$, $b(\mu) \dots$ определяются только видом матрицы рассеяния⁴⁵. Разлагая \mathcal{R} в ряд по γ

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_0 + \mathcal{R}_1\gamma + \mathcal{R}_2\gamma^2 + \dots, \quad (8,9)$$

подставляя (8,8) и (8,9) в (8,1) и (8,2) и приравнивая члены с одинаковыми степенями γ , находим

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{R}_0 &= 1, & \mathcal{R}_1 &= -2 \int_0^1 \mu [a(\mu) - a(-\mu)] d\mu, \\ \mathcal{R}_2 &= -2 \int_0^1 \mu [b(\mu) - b(-\mu)] d\mu - 2\mathcal{R}_1 \int_0^1 \mu a(\mu) d\mu. \end{aligned} \right\} \quad (8,10)$$

В частности, при сферической индикатрисе рассеяния из (6,3) получаем

$$I = \frac{I_0(\gamma)}{1-\gamma\mu} \cong I_0(\gamma) (1 + \gamma\mu + \gamma^2\mu^2 + \dots), \quad (8,11)$$

т. е. $a(\mu) = \mu$, $b(\mu) = \mu^2$, откуда

$$\mathcal{R}_1 = -\frac{4}{3}, \quad \mathcal{R}_2 = \frac{8}{9}. \quad (8,12)$$

Таким образом, при малом удельном поглощении β альbedo поверхности диспергированной среды равно

$$\mathcal{R} = 1 + \mathcal{R}_1\gamma + \mathcal{R}_2\gamma^2 + \dots, \quad (8,13)$$

где \mathcal{R}_1 и \mathcal{R}_2 зависят только от вида матрицы рассеяния. Учитывая ⁴⁵, что при малом удельном поглощении

$$\gamma \cong \sqrt{\frac{\beta}{\int_0^1 \mu [a(\mu) + a(-\mu)] d\mu}} \quad (8,14)$$

и что $\mathcal{R}_1 = \frac{d\mathcal{R}}{d\gamma}$, из (8,7) и (8,10) получаем

$$\frac{\bar{n}}{n} \cong \frac{1 + \beta}{\gamma} \frac{\int_0^1 \mu [a(\mu) - a(-\mu)] d\mu}{\int_0^1 \mu [a(\mu) + a(-\mu)] d\mu} \cong \frac{\int_0^1 \mu [a(\mu) - a(-\mu)] d\mu}{\int_0^1 [a(\mu) + a(-\mu)] d\mu} \beta^{-\frac{1}{2}}, \quad (8,15)$$

что с точностью до множителя, зависящего только от вида матрицы рассеяния, совпадает с выражением, полученным В. А. Амбарцумяном ⁴⁹ для диффузного освещения и сферической индикатрисы рассеяния при $\beta \ll 1$.

Нетрудно видеть, что соотношения (8,9) и (8,14) могут быть положены в основу методики определения удельной поглотительной способности отражающей среды. При этом, однако, надо иметь в виду, что вследствие (8,8) изменение β (а следовательно, и γ) влечет за собой изменение угловой зависимости $I(\mu)$, а вместе с тем и необходимость изменения структуры облучающего светового пучка. Насколько существенны эти эффекты, пока неясно.

Поскольку характер облучения поверхности сказывается только на коэффициентах A_n ряда (8,4) и поскольку эти коэффициенты, так же как и коэффициенты ряда (7,2) согласно (7,3) и (8,5), не зависят от β , постольку для коэффициентов направленного отражения R сохраняется соотношение вида (8,9):

$$R = R_0 + R_1(\gamma) + R_2\gamma^2 + \dots, \quad (8,16)$$

где γ имеет прежние значение (8,14). При этом коэффициенты разложения R_0, R_1, R_2, \dots будут зависеть от направлений облучающего и наблюдаемого отраженного пучков и от характера поляризации облучающего пучка. Поэтому в спектроскопических приложениях эти параметры будут меняться в зависимости от условий постановки эксперимента и нуждаются в экспериментальном определении. В частности, угловая зависимость этих параметров образует поправку к никогда не осуществляющемуся на практике закону Ламберта. Вместе с тем в интервале углов, обеспечивающих приближенное выполнение закона Ламберта, R_0 , а возможно и R_1 , не будут практически зависеть ни от условий наблюдения, ни, что особенно важно, от вида матрицы рассеяния.

9. Пропускание оптически тонкого слоя и измерение коэффициента экстинкции

К числу случаев, допускающих решение уравнения переноса (4,1) в виде рядов с небольшим числом членов, принадлежит также бесконечный оптически тонкий слой. В самом деле, если оптическая толщина слоя $\hat{t}(t$ —его геометрическая толщина) мала, то эффекты многократного рассеяния будут резко ослаблены и в тем большей степени, чем больше удельная поглотительная способность β . Это позволяет прибегнуть к тому же приему решения уравнения переноса (4,1) путем последовательных приближений, что и в § 7, и вновь обрезать ряды на рассеяниях

малой кратности. В частности, для случая, когда на слой падает (в направлении μ_0, φ_0) неполяризованный пучок света интенсивности I_0 , получаем¹, что интенсивность света, прошедшего сквозь слой в направлении μ, φ , во втором приближении равна

$$I(\mu, \varphi) = I_0 e^{\frac{-t}{\mu_0}} \left[\delta(\mu - \mu_0) \delta(\varphi - \varphi_0) + \left(1 - e^{-\frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0 \mu} t}\right) \frac{A}{1 + \beta} + \frac{B}{(1 + \beta)^2} \right], \quad (9,1)$$

где A зависит только от $\mu, \varphi, \mu_0, \varphi_0$, а B , кроме того, от t и f . Первый член в квадратных скобках учитывает ослабление прямого пучка, а остальные — добавочный свет, проходящий в различных направлениях в результате однократного и двухкратного рассеяния.

Таким образом, спектральный состав прямого и рассеянного света, проникающего сквозь слой, будет совершенно различным. Если на интенсивность прямого света влияет только фактор f (т. е. экстинкция),

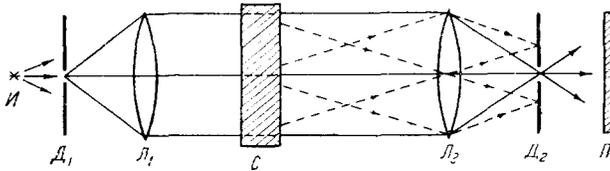


Рис. 7. Схема установки для измерения прозрачности слоя рассеивающего вещества.

I — источник света, L_1 и L_2 — линзы, C — слой, D_1 и D_2 — диафрагмы, P — приемник света.

то спектр рассеянного света будет, помимо изменения эффективного пути световых пучков в среде, искажаться влиянием множителей, содержащих β . Поэтому результат измерений будет существенно зависеть как от толщины слоя, так и от того, в какой мере рассеянный свет улавливается приемником.

Этот эффект наглядно иллюстрируется уже упомянутыми опытами Э. В. Шпольского³, в которых изменялось расстояние между кюветой со взвесью эритроцитов и приемником света, что вело к существенным изменениям вида спектра пропускания.

Имея в виду указанное обстоятельство М. М. Гуревич и Л. Чохров⁵³ предложили сохранить термин «прозрачность» только для прямого света, в отличие от термина «пропускания» для рассеянной компоненты. Экспериментальное разделение этих величин возможно вплоть до довольно значительных оптических толщин слоя при помощи устройства, разработанного теми же авторами и изображенного на рис. 7. Параллельный световой пучок, пронизывающий слой C , пропускается через линзу L_2 , в фокальной плоскости которой помещается диафрагма D_2 , устраняющая либо рассеянные, либо прямые пучки. В первом случае определяется непосредственно прозрачность слоя, т. е. коэффициент экстинкции среды, во втором — его пропускание. Однако, как явствует из (9,1), этот метод эффективен только при условии, что роль многократного рассеяния остается малой, чем и ограничивается допустимая толщина слоя. Кроме того, в случае крупнодисперсной среды приемник неизбежно воспринимает и подавляющую часть дифрагированного на частицах света, т. е. измеряется значение f , уменьшенное на коэффициент рассеяния в область малых углов.

Отметим, что сокращение поперечных размеров слоя, т. е. превращение слоя в колонку, ведет к ослаблению эффектов многократного рассеяния и улучшению условий измерения ξ . Однако теоретически этот случай пока не рассмотрен. Впрочем, влияние многократного рассеяния приводит к нарушению экспоненциальной зависимости прозрачности от толщины слоя (длины колонки), что и может служить экспериментальным критерием надежности измерений.

Допустим теперь, что слой освещается не параллельным пучком, а диффузным, имеющим структуру, близкую к условиям глубинного режима (см. § 6). Тогда пропускание слоя будет согласно (6,2) равно

$$\frac{I_{\text{прох}}}{I_0} = \frac{\Phi_{\text{прох}}}{\Phi_0} = e^{-\xi' t}, \quad (9,2)$$

где в случае слабого поглощения ξ' определяется соотношением (6,12). Впрочем, в действительности соотношение (9,2) будет выполняться очень приближенно, так как в отличие от глубинного режима нижняя поверхность слоя не освещена. Тем не менее сопоставление (9,2) и (9,1) наглядно иллюстрирует существенную зависимость пропускания слоя от условий его освещения, чем можно, вообще говоря, воспользоваться для независимого определения ξ и ξ' , т. е. α и σ .

Нередко, особенно при экспериментах с сильнопоглощающими веществами, используются столь тонкие слои, что частицы располагаются на поддерживающей их поверхности в один ряд, образуя двухмерный коллоид. Тогда, если частицы достаточно крупные или сильно разрежены, их можно рассматривать как изолированные и необходимо учесть только интерференционные явления, обусловленные присутствием поддерживающей поверхности. Если же их размеры меньше или порядка длины волны, то, кроме того, существенное значение приобретают кооперативные эффекты (§ 3). Связь оптических свойств таких двухмерных слоев с оптическими характеристиками образующих их частиц подробно рассмотрена в ^{1, 28, 29, 54}; там же см. литературу.

10. Д и ф ф е р е н ц и а л ь н ы е у р а в н е н и я

Даже приближенное решение интегро-дифференциального уравнения (4,1), но в общем виде, пригодном для решения спектро-аналитических задач, т. е. при произвольной (неизвестной) матрице рассеяния, удастся провести только в исключительных случаях, некоторые из которых были рассмотрены выше. В связи с этим, естественно, были предприняты попытки упрощенного подхода к проблеме путем перехода (для одномерной задачи) от интенсивностей к потокам радиации, что позволяет заменить (4,1) некоторым дифференциальным уравнением. Поскольку этот прием широко использован в ряде физических исследований, представляется необходимым выяснить степень его обоснованности и границы его применимости. При этом мы будем следовать работе Е. С. Кузнецова⁵⁵, в которой не рассматриваются поляризационные эффекты (соответствующее обобщение излагаемых соображений может быть выполнено без особого труда). Итак допустим, что безграничная в горизонтальных направлениях рассеивающая среда, свойства которой не зависят от горизонтальных координат, освещена со стороны ее верхней или нижней границы. Тогда интенсивность световых пучков различного направления будет функцией одной координаты—глубины z —и уравнение (4,1) без учета поляризационных эффектов примет вид

$$\mu \frac{dI(z, \mathbf{r})}{dz} = -\xi I(z, \mathbf{r}) + \frac{\sigma}{4\pi} \oint f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') I(z, \mathbf{r}') d\omega', \quad (10,1)$$

где $d\omega = d\mu d\varphi$ — элемент телесного угла в направлении \mathbf{r} и через f обозначена компонента f_{11} матрицы рассеяния.

Плотность потока радиации через горизонтальную площадку

$$\Phi_j = (-1)^{j+1} \int_0^1 \mu I_j d\omega, \quad (10,2)$$

где интегрирование ведется в пределах верхней или нижней полусферы; индекс $j=1$ соответствует направлению вниз, а индекс $j=2$ направлению вверх. Интегрируя (10,1) по ω в этих же пределах и учитывая знак у μ , получаем

$$(-1)^{j+1} \frac{d\Phi_j}{dz} = -\bar{\mu} I_j + \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{l=1}^2 \iint f_{jl} I_l d\omega d\omega', \quad (10,3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} f_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), & f_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= f(-\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ f_{21}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= f(\mathbf{r}, -\mathbf{r}'), & f_{22}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= f(-\mathbf{r}, -\mathbf{r}') \end{aligned} \right\} \quad (10,4)$$

и μ меняется в пределах от 0 до +1.

Введем вспомогательные величины

$$\bar{\mu}_j = \frac{\int \mu I_j d\omega}{I_j d\omega} \quad (10,5)$$

— средние косинусы угла наклона световых пучков в нисходящем и восходящем потоках и

$$\bar{\nu}_j = \frac{1}{4\pi} \frac{\iint f_{jj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') I_j(\mathbf{r}') d\omega d\omega'}{\int I_j(\mathbf{r}') d\omega'} \quad (10,6)$$

— доля энергии нисходящего потока, рассеиваемая вниз ($j=1$), или восходящего потока, рассеиваемая вверх ($j=2$), причем интегрирование ведется везде по полусфере.

Тогда уравнения (10,3) принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Phi_1}{dz} &= -\frac{1-\sigma\bar{\nu}_1}{\bar{\mu}_1} \Phi_1 + \frac{\sigma(1-\bar{\nu}_1)}{\bar{\mu}_2} \Phi_2, \\ \frac{d\Phi_2}{dz} &= -\frac{\sigma(1-\bar{\nu}_2)}{\bar{\mu}_1} \Phi_1 + \frac{1-\sigma\bar{\nu}_2}{\bar{\mu}_2} \Phi_2. \end{aligned} \right\} \quad (10,7)$$

Если скоро $\bar{\mu}_j$ и $\bar{\nu}_j$ суть постоянные, получаем систему двух дифференциальных уравнений, совпадающих по форме с уравнениями, полученными из общих физических соображений Г. А. Гамбурцевым⁵⁶. Если, кроме того, $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = 1/2$, то получаются уравнения, найденные Мекке⁵⁷, Ридом⁵⁸, В. Г. Кастровым⁵⁹, А. Н. Гордовым⁶⁰, а также Кубелкой⁶¹. Наконец, если дополнительно положить $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = 1/2$, то приходим к уравнениям, сформулированным Шустером⁶², а затем Кубелкой и Мунком⁶³ (при отсутствии поглощения или рассеяния они переходят в уравнения Шварцшильда⁶⁴ для сферической индикатрисы рассеяния).

Последние уравнения наиболее часто используются в физической литературе, посвященной интерпретации экспериментальных данных об отражательной способности и пропускании слоев из рассеивающего

материала. Поэтому необходимо отчетливо выявить те физические предпосылки, которые определяют область их применимости (см. также ^{65, 66}).

Из (10,5) следует, что неизменность $\bar{\mu}_j$ с глубиной означает постоянство угловой структуры световых потоков, т. е. неизменность формы тела яркостей (что обеспечивает и постоянство $\bar{\nu}_j$). В § 6 мы видели, что это имеет место только в случае глубинного режима. У поверхности, как это теоретически показал Е. С. Кузнецов ⁵⁵, $\bar{\mu}_j$ существенно зависят от граничных условий, т. е. от характера освещения поверхности. Экспериментально эта

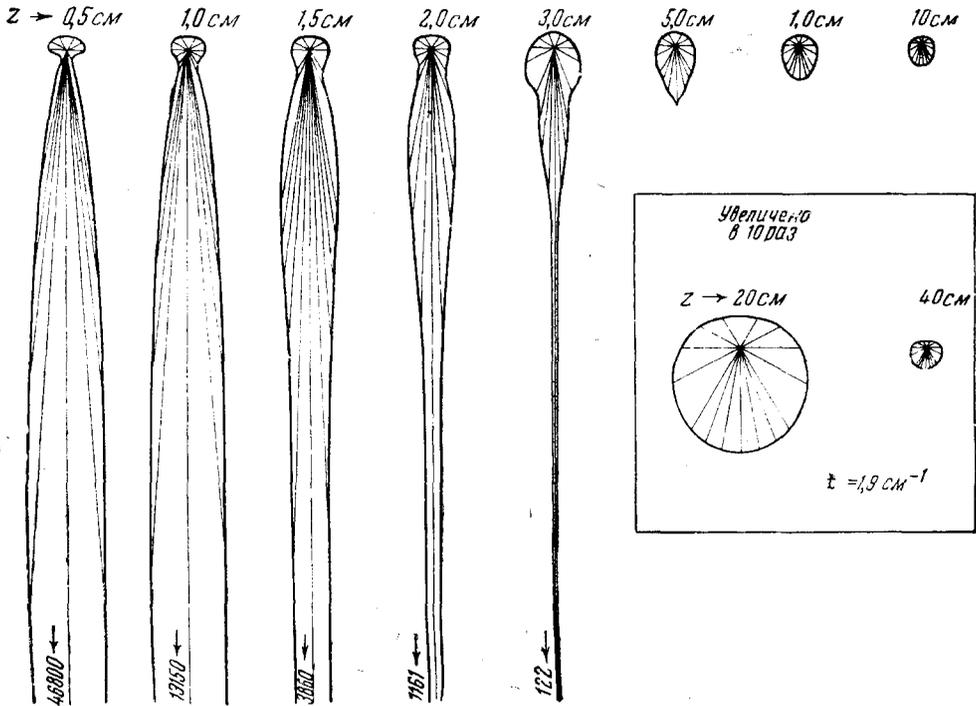


Рис. 8. Полярные диаграммы яркости мутной среды на различных глубинах l (молочная среда; $k=1,9 \text{ см}^{-1}$). Освещение сверху, нормальное падение³⁷.

зависимость изучалась В. А. Тимофеевой ³⁷ и для двух случаев показана на рис. 8 и 9. Таким образом, уравнения (10,7) справедливы только в том случае, когда обе границы слоя освещены световыми пучками, структура и соотношение интенсивностей которых отвечает глубинному режиму для среды с данными коэффициентами поглощения и рассеяния и данной матрицей рассеяния. Напомним, что форма тела яркостей существенно зависит от γ (т. е. от β) и при сколько-нибудь заметной удельной поглощательной способности среды β сильно отличается от сферической (рис.10). Следовательно, полная диффузность освещения заведомо нарушает условие независимости тела яркостей (т. е. $\bar{\mu}_j$ и $\bar{\nu}_j$) от глубины.

Далее, предположение $\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 = \frac{1}{2}$ может выполняться только при вполне определенном соотношении между видом индикатрисы рассеяния и угловой структурой световых потоков I_j . В частности, это предположение будет выполняться при никогда не реализуемой сферической индикатрисе рассеяния или при симметричной (в отношении направлений вперед

и назад) индикатрисе типа индикатрисы Релея, но при условии одинаковой угловой структуры потоков I_1 и I_2 (например, при сферическом теле яркостей), т. е. практически, только в отсутствие поглощения. Наконец, предположение $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = 1/2$ отвечает сферической форме тела яркостей, т. е. также отсутствию поглощения⁴⁵. Проиллюстрируем сказанное на примере бесконечно толстого слоя, наружная граница которого освещена в соответствии с требованиями глубинного режима. Введем обозначения

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= -\frac{\bar{t} - \sigma \bar{v}_1}{\bar{\mu}_1}, & a_{12} &= \frac{\sigma(1 - \bar{v}_1)}{\bar{\mu}_2}, \\ a_{21} &= -\frac{\sigma(1 - \bar{v}_2)}{\bar{\mu}_1}, & a_{22} &= \frac{\bar{t} - \sigma \bar{v}_2}{\bar{\mu}_2}. \end{aligned} \right\} \quad (10,8)$$

Тогда решение уравнений (10,7) примет вид:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(z) &= \Phi_1(0) e^{-Lz}, \\ \Phi_2(z) &= \mathcal{R}_\infty \Phi_1(0) e^{-Lz}, \end{aligned} \right\} \quad (10,9)$$

где альбеда бесконечно толстого слоя

$$\mathcal{R}_\infty = -\frac{a_{11} + L}{a_{12}} = -\frac{a_{21}}{a_{22} + L}, \quad (10,10)$$

а L определяется из уравнения

$$L^2 + (a_{11} + a_{22})L + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0. \quad (10,11)$$

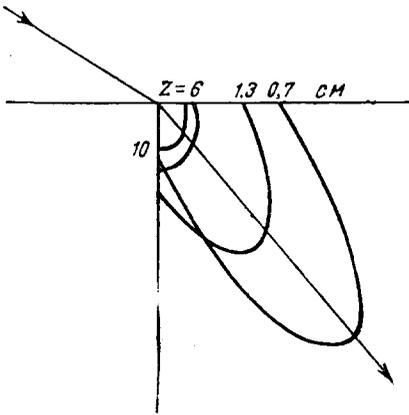


Рис. 9. Изменение с глубиной полярной диаграммы и направления максимальной яркости в случае освещения косыми лучами Солнца (молочная среда; $\bar{t} \approx 9 \text{ см}^{-1}$)³⁷.

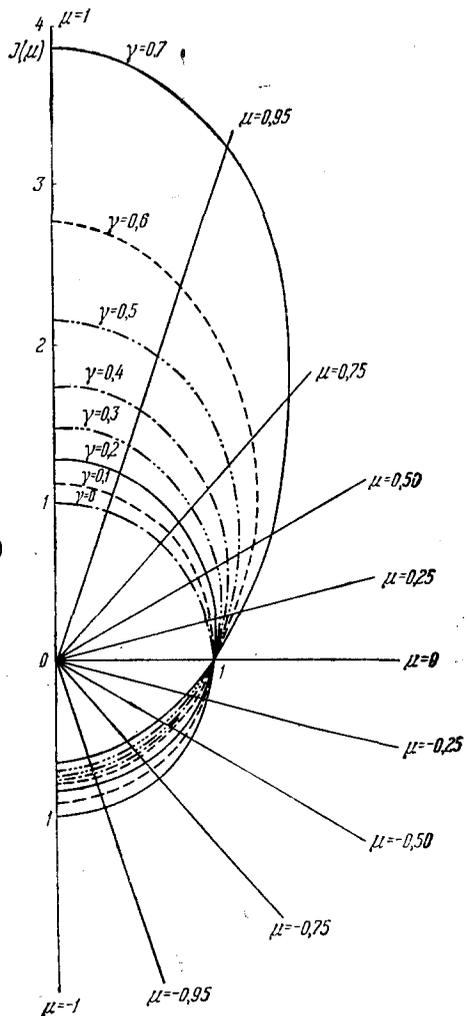


Рис. 10. Форма тела яркости в глубине среды с релейским рассеянием в зависимости от величины фактора γ ⁴⁶.

В частности, при сферической индикатрисе рассеяния $f_{jj} \equiv 1$ и малом β , как нетрудно убедиться из (8,11), (10,5) и (10,6),

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \frac{1}{2}, \quad \bar{\mu}_1 \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma}{6} \right), \quad \bar{\mu}_2 \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{6} \right), \quad (10,12)$$

причем $\gamma \cong \sqrt{3 \frac{\alpha}{\sigma}}$ (ср. (8,14)). Соответственно получаем:

$$\left. \begin{aligned} a_{11} + a_{22} &\cong \frac{1}{3} \sigma \gamma, \\ a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} &\cong 4\alpha\sigma, \end{aligned} \right\} \quad (10,13)$$

т. е.

$$L \cong \sqrt{3 \alpha \sigma}, \quad (10,14)$$

что совпадает со значением (6,12) глубинного коэффициента затухания ξ' при соответствующем сферической индикатрисе рассеяния значении $q = \frac{1}{3}$ (ср. (8,11) и (8,14)).

Однако, если пренебречь влиянием γ на параметры $\bar{\mu}_j$ и положить $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = 1/2$, то для L получается значение $L \cong \sqrt{4 \alpha \sigma}$, т. е. примерно на 15% большее.

Далее, с учетом зависимости $\bar{\mu}_j$ от γ для \mathcal{R}_∞ получаем из (10,10) значение

$$\mathcal{R}_\infty = 1 - \frac{4}{3} \gamma \quad (10,15)$$

в соответствии с (8,11) — (8,13), а без учета этой зависимости

$$\mathcal{R}_\infty = 1 - \sqrt{\frac{4}{3}} \gamma, \quad (10,16)$$

т. е. для зависящей от γ поправки погрешность превышает 20%. Заметим, что с увеличением β погрешности от пренебрежения отличиям $\bar{\mu}_j$ от $1/2$ должны быстро расти.

Таким образом, уравнения (10,7) в том виде, в каком они сформулированы Шустером и Кубелкой и Мукком, справедливы только при диффузном освещении для безграничной (или одинаково освещенной с обеих сторон) непоглощающей среды и, следовательно, строго говоря, не могут быть применимы для спектро-аналитических задач. Не помогает в этом отношении и искусственное выделение некоторой «направленной составляющей», проводимое в работах Рида⁵⁸ и Зильберштейна⁶⁷. Вопрос о том, в каких границах решение этих уравнений остается мало чувствительным к нарушению исходных предпосылок, нуждается в специальном рассмотрении (см., например,⁶⁸). С этой точки зрения представляется необходимым экспериментальное исследование зависимостей $\bar{\mu}_j$ и формы тела яркостей от z при различных β и структурах облучающего пучка и теоретическое исследование зависимости γ_j от вида матрицы рассеяния и формы тела яркостей. Можно ожидать, что при известных условиях соответствующие зависимости $\bar{\mu}_j$ и γ_j смогут быть аппроксимированы достаточно удобными и общими эмпирическими формулами с малым числом параметров, что позволит уверенно пользоваться уравнениями (10,7) в спектро-аналитических задачах. В заключение подчеркнем, что нередко в экспериментальных работах уравнения (10,7) или их решения используются применительно не к потокам, а к интенсивностям облучающих и отраженных (или проходящих) световых пучков, что уже полностью недопустимо.

11. Связь между пропусканием и отражательной способностью слоя

Уравнение переноса (4,1) позволяет найти в общем виде связь между пропусканием и отражательной способностью слоя конечной толщины. Для этого удобно воспользоваться принципами инвариантности, строго сформулированными В. А. Амбарцумяном⁶⁹, которые сводятся к утверждению, что пропускание и отражательная способность пары последовательных слоев идентичного вещества совпадают с соответствующими свойствами единого совокупного слоя. В результате получаются два нелинейных интегральных матричных уравнения, связывающих пропускание и отражательную способность слоя в данных (произвольных) направлениях с матрицей рассеяния, коэффициентами экстинкции и рассеяния и толщиной слоя, которые мы не станем выписывать из-за их громоздкости (см.³³). Из рассмотрения этих уравнений тотчас же следует, что если угловая структура светового поля сохраняется неизменной во всей толще слоя и на его границах, и только в этом случае, отражательная способность R и пропускание T совокупного слоя связаны с соответствующими характеристиками образующей его пары последовательных слоев простыми соотношениями:

$$R(t_1 + t_2) = R(t_1) + R(t_2) \frac{T^2(t_1)}{1 - R(t_1)R(t_2)}, \quad (11,1)$$

$$T(t_1 + t_2) = \frac{T(t_1)T(t_2)}{1 - R(t_1)R(t_2)}, \quad (11,2)$$

где t_1 и t_2 — толщины слоев*). Таким образом, нельзя согласиться с Б. И. Степановым, утверждающим, что эти формулы являются точными и применимы к любому светорассеивающему слою при условии полной однородности среды и полной диффузности света³⁶. В самом деле, в § 6 мы видели, что неизменность угловой структуры светового поля достигается только в глубинном режиме, причем характер этой структуры существенно зависит от величины удельной поглощательной способности среды β и вида матрицы рассеяния^{45,46}, и что полная диффузность света достигается только в отсутствие поглощения (ср. рис. 10). Кроме того, в слое конечной толщины условия глубинного режима достигаются только в том случае, если слой освещается с обеих сторон, причем освещающие пучки должны иметь различные интенсивности и различные угловые структуры, соотношения между которыми зависят от свойств среды. В случае нарушения этих требований (например, в результате продвижения по спектру, т. е. изменения β) неизбежно возникают изменения угловой структуры светового поля с глубиной (даже при сферической индикатриссе рассеяния) и вследствие существенной зависимости R и T от этой структуры (ср. § 9) уравнения (11,1) теряют свою состоятельность. Тем более неприменимы они к системам слоев с различными оптическими свойствами, ибо переход границы неизбежно влечет за собой структурные изменения светового поля. Мы особенно подчеркиваем это обстоятельство, поскольку уравнения (11,1) широко используются при теоретических и экспериментальных исследованиях оптических свойств слоистых материалов (см., например,^{61,70}).

Таким образом, в экспериментально реализуемых условиях исследования оптических свойств слоев из рассеивающих материалов соотношения (11,1), строго говоря, никогда не применимы и основной вопрос состоит

*) В указанных предположениях соотношения (11,1) выводятся из принципов инвариантности элементарным путем как для потоков, так и для направленных пучков.

в том, насколько жестки условия их применимости, т. е. в какой мере отступления от этих условий нарушают соотношения (11,1). В настоящее время мы еще не имеем полноценного ответа на этот вопрос, но экспериментальные данные, которые будут рассмотрены во второй части статьи, позволяют думать, что область применимости (11,1) довольно широка, но только в том случае, если речь идет об ориентировочных полуколичественных оценках. Иными словами, практическое использование соотношений (11,1) и их следствий в случае рассеивающих сред, весьма распространенное в экспериментальных исследованиях, остается пока малообоснованным и требует большой осторожности.

Те же замечания относятся и к несколько более детализированному рассмотрению вопроса о связи R , T и t в работах М. М. Гуревича⁷¹, А. А. Гершуна⁷² и Шаннона и др.⁷³. Исходя из уравнений (11,1) и устремляя толщину одного из слоев (t_2) к нулю, М. М. Гуревич полагает, что альбеде \mathcal{R} и пропускание диффузного потока \mathcal{F} бесконечно тонкого слоя равны

$$\mathcal{R}(dt) = K_1 dt, \quad \mathcal{F}(dt) = 1 - K_2 dt, \quad (11,3)$$

где K_1 и K_2 — некоторые постоянные, непосредственно связанные с α , σ и видом матрицы рассеяния. Это тотчас же приводит к системе дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathcal{R}}{dt} &= K_1 \mathcal{F}^2, \\ \frac{d\mathcal{F}}{dt} &= -\mathcal{F}(K_2 - K_1 \mathcal{R}), \end{aligned} \right\} \quad (11,4)$$

полностью эквивалентных уравнениям (10,7) при условии $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$, $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$ и их независимости от глубины и величины поглощения, что является следствием идентичности исходных предположений. При этом

$$K_1 = \frac{\sigma(1-\bar{v})}{\bar{\mu}}, \quad K_2 = \frac{\bar{t}-\sigma\bar{v}}{\bar{\mu}} \quad (11,5)$$

в отличие, в частности, от значений, указываемых А. А. Гершуном⁷².

Решение этих уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{R}(t) &= \frac{1 - e^{-2Lt}}{1 - \mathcal{R}_\infty^2 e^{-2Lt}}, \\ \mathcal{F}(t) &= \frac{(1 - \mathcal{R}_\infty^2) e^{-Lt}}{1 - \mathcal{R}_\infty^2 e^{-2Lt}}, \end{aligned} \right\} \quad (11,6)$$

где в соответствие с (10,10) и (10,11)

$$L = \sqrt{K_2^2 - K_1^2} \quad (11,7)$$

и

$$\mathcal{R}_\infty = \frac{K_2}{K_1} - \sqrt{\frac{K_2^2}{K_1^2} - 1}. \quad (11,8)$$

Таким образом, оптические свойства слоя, как целого, здесь определяются двумя параметрами L , \mathcal{R}_∞ или K_1 , K_2 , связанными соотношениями

$$K_1 = \frac{2\mathcal{R}_\infty L}{1 - \mathcal{R}_\infty^2}, \quad K_2 = \frac{1 + \mathcal{R}_\infty^2}{1 - \mathcal{R}_\infty^2}, \quad (11,9)$$

почему соответствующая теория получила название «двухпараметрической», в отличие от «четырёхпараметрической», в которой различаются μ_1 от μ_2 и v_1 от v_2 .

Равенства (11,8) и (11,5) немедленно приводят к весьма удобному для практического использования соотношению

$$\frac{(1 - \mathcal{R}_\infty)^2}{2\mathcal{R}_\infty} = \frac{\alpha}{(1 - \bar{\nu})\sigma}, \quad (11,10)$$

которое и кладется в основу интерпретации экспериментальных данных в большинстве работ, посвященных спектроскопии рассеивающих веществ (красителей, порошков и т. п.), причем обычно *) принимается $\bar{\nu} = \frac{1}{2}$ (сферическое рассеяние). Однако это простое равенство тотчас же нарушается, как только возникает необходимость различать $\bar{\mu}_1$ от $\bar{\mu}_2$ или $\bar{\nu}_1$ от $\bar{\nu}_2$, т. е. во всех случаях, когда $\alpha \neq 0$. Иными словами, равенство (11,10) никогда не может выполняться строго и вопрос о степени его соответствия действительности нуждается в специальном исследовании, тем более, что в реальном эксперименте обычно измеряется не альбедо \mathcal{R}_∞ в условиях освещения, соответствующих глубинному режиму, а отражательная способность R_∞ в данном направлении при диффузном или направленном освещении. В этой связи вернемся к результатам §§ 7 и 8.

Мы видели, что в случае слабопоглощающей среды ($\beta \ll 1$) для R имеет место соотношение (8,16), из которого с учетом (6,5) и (6,12) тотчас же следует

$$\frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{2 \frac{R}{R_0}} \cong \frac{1}{2q} \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^2 \beta \left[1 + \left(2 \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_0}\right) \sqrt{\frac{\beta}{q}} + \dots\right]. \quad (11,11)$$

В обратном случае очень сильнопоглощающих сред мы можем воспользоваться соотношениями (7,5) или (7,6) (т. е. разложением R по $\frac{1}{\beta}$), из которых соответственно получаем

$$R \cong \frac{a_{11}}{\beta}, \quad \frac{R_0}{R} \cong Q_0 \beta, \quad (11,12)$$

$$\frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{2 \frac{R}{R_0}} \cong \frac{1}{2} \frac{R_0}{a_{11}} \beta \left[1 + \left(1 - 2 \frac{a_{11}}{R_0} - \frac{a_{12}}{a_{11}}\right) \frac{1}{\beta} + \dots\right] \quad (11,13)$$

и

$$\frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{2 \frac{R}{R_0}} \cong \frac{1}{2} Q_0 \beta \left[1 + \left(2 - \frac{1 + Q_0^2}{Q_0}\right) \frac{1}{\beta} + \dots\right], \quad (11,14)$$

причем (ср. (7,7))

$$Q_0 \cong \frac{R_0}{a_{11}}. \quad (11,15)$$

В выражениях (11,12) — (11,15) нулевым индексом отмечены значения R и Q , соответствующие $\beta=0$ (т. е. отсутствию поглощения) для среды с такой же матрицей рассеяния и при тех же условиях освещения и наблюдения. В реальном эксперименте определение R_0 осуществляется путем замены образца белым эталоном и так как условия освещения и наблюдения остаются неизменными, трудность состоит только в необходимости освободиться от эффектов, обусловленных различием матриц рассеяния для поглощающего и непоглощающего веществ. Если

*) В ряде работ ошибочно принимается $\bar{\nu}=0$.

поглощение обусловлено исключительно связующей средой и сами рассеивающие частицы в образце и эталоне идентичны, то этой трудности не возникает. Если же в образце поглощающим агентом являются сами частицы, то необходимо либо специально подбирать эталон с близкой матрицей рассеяния (что практически вряд ли осуществимо), либо вести измерения в условиях, когда индикатрисные эффекты мало существенны. Можно

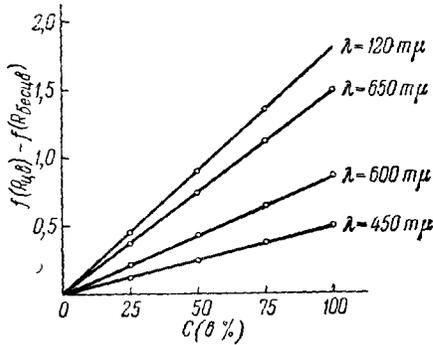


Рис. 11. Зависимость разности функций

$$f(R) = \frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{2 \frac{R}{R_0}}$$

от концентрации смеси цветного и бесцветного стеклянных порошков. Если коэффициенты рассеяния обоих порошков одинаковы, то согласно (11,16), (7,8) и (6,4) $f(R_{цв}) - f(R_{бесцв}) \sim C_{цв}$.

относительно слабо будет зависеть от β и одной из важных задач, стоящих на пути развития практических методик спектроскопии диспергированных веществ, является исследование характера зависимости $C(\beta)$, а также выяснение связи этой величины со свойствами среды. Во всяком случае пока нет никаких оснований для предположения, что $C=1$.

В заключение приводим таблицу⁷⁴ значений функции $\frac{2x}{(1-x)^2}$.

Значения функции $\frac{2x}{(1-x)^2}$

x	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	1,08	0,09
0,0	0,000	0,020	0,042	0,064	0,087	0,111	0,136	0,162	0,189	0,217
0,1	0,247	0,278	0,310	0,343	0,379	0,414	0,453	0,493	0,535	0,578
0,2	0,63	0,67	0,72	0,78	0,83	0,89	0,95	1,01	1,08	1,15
0,3	1,23	1,30	1,38	1,47	1,56	1,66	1,76	1,86	1,98	2,10
0,4	2,22	2,36	2,50	2,65	2,81	2,97	3,16	3,35	3,55	3,77
0,5	4,00	4,25	4,51	4,80	5,10	5,44	5,79	6,2	6,6	7,0
0,6	7,5	8,0	8,6	9,2	9,9	10,6	11,4	12,3	13,3	14,4
0,7	15,5	16,7	18,4	20,0	21,9	24,0	26,4	29,1	32,3	35,8
0,8	40,0	44,8	50,7	57,5	66	76	88	103	122	147
0,9	180	224	287	379	522	760	1200	2160	4900	19800
1,0	∞	—	—	—	—	—	—	—	—	—

полагать, что это имеет место при не слишком больших углах наблюдения и облучения вне зоны зеркального отражения, где, как известно, отклонения от закона Ламберта для неокрашенных сред невелики (см. часть II).

Наконец, экспериментальные данные (например, ^{97,98}; подробнее см. часть II) показывают, что и в области умеренного поглощения достаточно хорошо выполняется соотношение

$$\frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{2 \frac{R}{R_0}} = C\beta, \quad (11,16)$$

где C сохраняется постоянной на довольно широком интервале изменений β (рис. 11), что остается пока необоснованным теоретически. Таким образом можно полагать, что при надлежащем выборе экспериментальных условий величина C сравни-

12. Модельные представления и конечно-разностные уравнения

Изложенным выше концепциям, исходящим из представления о непрерывности рассеивающей среды, ряд авторов^{36,75-80} противопоставляет модельные представления о ее структуре. Основным здесь является утверждение, что в случае сильнопоглощающих или сильнорассеивающих частиц, когда их размеры сравнимы или превышают средний свободный пробег фотона, недопустимо деление среды на слои, толщина которых меньше размеров частиц³⁶. Поэтому светорассеивающая среда представляется в виде совокупности элементарных слоев толщины l (l — средний размер частиц), причем каждый слой характеризуется коэффициентами отражения r и прозрачности t . Если принять, что коэффициенты отражения всех слоев одинаковы, т. е. не зависят от глубины расположения слоя, то задача сводится к классической проблеме стопы из толстых пластин, подробно рассмотренной Стоксом⁸¹ и Васичеком⁸². С математической точки зрения это эквивалентно замене дифференциальных уравнений (11,5) конечно-разностными. Если число слоев в стопе равно $m = \frac{d}{l}$, где d — толщина стопы, то

$$\frac{R_m}{b^m - b^{-m}} = \frac{T_m}{R_\infty - R_\infty} = \frac{l}{R_\infty - R_\infty b^{-m}}, \quad (12,1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} R_\infty &= \frac{2r}{1+r^2-t^2+\Delta}, & b &= \frac{1+t^2-r^2+\Delta}{2t}, \\ \Delta &= \sqrt{(1+r+t)(1+r-t)(1-r+t)(1-r-t)}. \end{aligned} \right\} \quad (12,2)$$

Отметим, что (12,1) совпадают с (11,6), если принять $\ln b = Ll$, что естественно, так как в обоих случаях предполагается независимость угловой структуры поля излучения от глубины. Таким образом, все замечания, сделанные в связи с теориями, рассмотренными в § 10 и 11, сохраняют свою силу и в этом случае.

Выше мы уже указывали, что коль скоро речь идет об отражательной способности или пропускании плоского слоя, бесконечного в поперечных направлениях, нас интересуют не локальные, а средние по всему протяжению слоя вероятности поглощения или рассеяния фотона и вероятности его перехода из одного элементарного слоя в другой в данном направлении. Поскольку, далее, частицы располагаются не послойно, а хаотически, эти вероятности могут быть отнесены к бесконечно тонкому слою, независимо от индивидуальных свойств частиц. Однако, если частицы достаточно крупные и имеют пластинчатую форму, что встречается отнюдь не редко, то представление о слоистой структуре рассеивающей среды может быть достаточно обоснованным. При этом эквивалентность (12,1) и (11,6) полностью сохраняется, причем преимуществом модельной трактовки является явное введение в формулы среднего размера частиц. Но если частицы имеют существенно неправильную форму и не образуют отчетливо выраженных (хотя бы локальных) слоев, то величина $m = \frac{d}{l}$ в формулах (12,1) теряет свой непосредственный физический смысл и параметр l уже нельзя трактовать как средний размер частицы.

Наибольшую трудность в модельных теориях представляет определение параметров r и t элементарного слоя, что естественно, так как вопрос о связи r и t с индивидуальными свойствами частиц лежит уже за рамками

теории распространения и относится к теории рассеяния. В соответствии с общей картиной пластинчатой структуры рассеивающей среды, положенной в основу модели, все названные авторы^{36, 75-79} полагают элементарные слои сплошными и состоящими из того же вещества, что и частицы. Нетрудно видеть, что даже в случае плотной упаковки частиц такое предположение далеко от истины, если, конечно, удельная площадь зазоров между частицами сколько-нибудь сравнима с удельной площадью самих частиц*). Таким образом, это предположение может быть справедливым только для плотной упаковки достаточно крупных пластинок. Следующее предположение состоит в том, что на поверхностях пластинок происходит френелево (вследствие неровности поверхности оно может быть диффузным) отражение света, а не его рассеяние, т. е. опять-таки размеры пластинок предполагаются много большими, чем длина световой волны. Тогда, если r_0 — френелев коэффициент отражения от поверхности пластинки, а z — показатель поглощения образующего ее вещества, то

$$\left. \begin{aligned} r &= \bar{r}_0 + \frac{(1 - \bar{r}_0)^2 \bar{r}_0 e^{-2z\bar{l}}}{1 - \bar{r}_0^2 e^{-2z\bar{l}}}, \\ t &= \frac{(1 - \bar{r}_0)^2 e^{-z\bar{l}}}{1 - \bar{r}_0^2 e^{-2z\bar{l}}}, \end{aligned} \right\} \quad (12,3)$$

где чертой обозначены значения, соответствующие статистическому усреднению по ориентациям пластинок и направлениям светового луча (в последнем случае эффективная толщина пластинки \bar{l} также не совпадает с l (см.²⁸). Таким образом, r и t , вообще говоря, зависят от угловой структуры световых пучков в рассеивающей среде.

Теперь задача сводится к определению \bar{r}_0 и \bar{l} . В работах^{75, 77, 78} предполагается, что независимо от угла падения r_0 соответствует френелевому коэффициенту отражения для нормального падения света, а $\bar{l} = l$. Джонсон⁷⁶ предполагает поле излучения полностью диффузным и полагает, что в среднем \bar{r}_0 соответствует значению r_0 при угле падения 30° (т. е. примерно в 1,5 раза больше, чем в случае нормального падения) и также считает $\bar{l} = l$. В обоих случаях место коэффициента рассеяния занимает, таким образом, коэффициент отражения, непосредственно связанный с показателем преломления вещества, образующего частицу. Подобное рассмотрение существенно основано на представлении, что на всех глубинах поле излучения остается совершенно диффузным и что пластинки ориентированы хаотически, что, как мы видели, противоречит условиям законности самой модели. Отметим также, что в случае, когда стопа образуется параллельно ориентированными пластинками, угловая зависимость r_0 ведет к вытягиванию индикатрисы яркостей вдоль нормали к поверхности стопы, увеличивающемуся с глубиной⁸². Однако, в пластинчатых рассеивающих средах слоистость может носить только локальный характер и можно думать, что этот эффект не играет существенной роли.

В. В. Антонов-Романовский⁸⁰, рассматривая совокупность частиц неправильной формы, также заменяет рассеяние поверхностным отражением, но вводит, кроме того, поправку на полное внутреннее отражение света внутри рассеивающих частиц, причем эта поправка оценивается в рамках геометрической оптики, что законно для достаточно крупных частиц³.

*) Как показал А. П. Пришивалко¹⁵, кооперативные эффекты в такой модели играют существенную роль и должны учитываться, в частности, при интерпретации данных не только о прозрачности, но и об отражательной способности слоя (см. также³² и § 13).

Таким образом, если задача о распространении света в рассеивающей среде в рассмотренных модельных теориях решается корректно, по крайней мере в рамках тех же (не осуществимых, как мы видели) предположений, что и в случае дифференциальных уравнений, то задача о рассеянии света частицами решается крайне примитивно и без учета того, что уже достигнуто теорией рассеяния. Кроме того, полностью игнорируются кооперативные эффекты. Поэтому нам кажется, что при анализе экспериментальных данных следует отчетливо выделять эффекты, связанные с различными сторонами модельных теорий, причем в настоящее время наиболее существенным является экспериментальное исследование степени надежности каждого из предположений в отдельности.

В этой связи заметим, что в работах⁷⁷⁻⁷⁹ приводятся подробные таблицы, облегчающие анализ экспериментальных данных на основе модельных теорий и позволяющие выявить чувствительность результата к вариациям входящих в эти теории параметров. В частности, А. П. Иванов⁸³ показал, что модельные теории обеспечивают удовлетворительное выполнение соотношения (11,16) в весьма широком диапазоне изменений размеров частиц и их оптических характеристик, и рассмотрел вопрос о чувствительности соответствующей методики определения коэффициента поглощения⁸⁴. Следует указать, что экспериментальные данные во многих случаях находятся в хорошем как качественном, так и количественном согласии с выводами из модельных теорий (см. часть II), что заслуживает самого пристального анализа (в частности, сопоставления этих данных с выводами прочих теорий).

13. Роль границы рассеивающей среды

В §§ 7—12 нами нигде не учитывались явления отражения и преломления света на границе рассеивающей среды. Поэтому существенно выяснить, в каких случаях эти явления имеют место и в какой мере они могут влиять на результат измерений, тем более, что в литературе по этому вопросу отсутствует должная ясность.

Допустим сначала, что связующая среда (например, воздух или жидкость), в которую погружены рассеивающие частицы, идентична со средой, располагающейся над поверхностью рассеивающего объема.

В § 3 мы видели, что если средние размеры частиц или расстояния между ними велики по сравнению с длиной световой волны, то рассеянные частицами световые волны некогерентны между собой во всех направлениях, кроме направления, совпадающего с направлением облучающей волны. Однако имеется и еще одно направление, в котором рассеянные частицами световые волны синфазны независимо от взаимного расположения частиц, правда, только в пределах слоя, толщина которого порядка $\frac{\lambda}{4\mu}$, — это направление зеркального отражения от границы в соответствии с законом Снеля¹.

Чтобы найти интенсивность зеркально отраженной волны следует рассмотреть результат интерференции волн, рассеянных в соответствующем направлении всеми частицами, с учетом того, что волны распространяются в среде с комплексным эффективным показателем преломления $n = A + iB$, определяемым соотношением (3,5). Если среда облучается плоской волной, то внутри среды преломленная и зеркально отраженная волны будут неоднородными, т. е. их амплитуда будет зависеть от глубины z по закону $e^{-k_0(iA\mu' + B)z}$, где μ' — косинус угла ϑ' , определяющего направление волновой нормали преломленной волны (подробнее см.²⁸). Разлагая рассеянную волну на совокупность плоских волн различного

направления (см. § 2), мы можем воспользоваться формулой (2,7), в которой, учитывая неоднородность преломленной волны и ее наклон к параллельному наружной границе слою, должны заменить k^2 на $k_0^2 \frac{(A\mu' + iB)^2}{\mu'}$.

Тогда для компонент напряженности зеркально отраженной волны находим

$$E_i^{отр} = \frac{2\pi N\mu'}{k_0^2 (A_i\mu' + iB_i)^2} \int_0^\infty e^{-2k_0(iA_i\mu' + B_i)z} dz \sum_j g_{ij \text{ зерн}} E_j^{обл} = \\ = \frac{\pi N\mu'}{k_0^2 (iA_i\mu' + B_i)^2} \sum_j g_{ij \text{ зерн}} E_j^{обл} = C \sum_j g_{ij \text{ зерн}} E_j^{обл}. \quad (13,1)$$

Здесь $E_j^{обл}$ — компонента напряженности поля облучающей волны, N — концентрация частиц, $g_{ij \text{ зерн}}$ — компоненты кооперативной матрицы рассеяния, соответствующие плоской рассеянной волне, направление которой отвечает условиям зеркального отражения, и согласно (3,5), (3,6):

$$\left. \begin{aligned} A_i &= n_0 - \frac{2\pi N}{k_0 k_i^2} \text{Im } g_{ii}(0), \\ B_i &= \frac{Nf_i^0}{2k_0}. \end{aligned} \right\} \quad (13,2)$$

Образуя по общему правилу (2,2) вектор-параметр Стокса для отраженной волны, получаем, что интенсивность зеркально отраженного света в изотропной среде пропорциональна

$$CC^* \cong \frac{\pi^2 N^2 \mu'^2}{k_0^6 (A^2 \mu'^2 + B^2)^2} \quad (13,3)$$

и так же, как поляризация, зависит от вида матрицы $g_{ij \text{ зерн}}$. В свою очередь зависящей от угла рассеяния, равного $2\theta'$. Разумеется, полученные формулы справедливы только при малом эффективном показателе преломления. Если μ' не слишком мало, то вследствие малости $A - n_0$ и B получаем

$$CC^* \cong \frac{\pi N^2}{k_0^6 n_0^6 \mu'^4}. \quad (13,4)$$

Иными словами, коэффициент зеркального отражения, вообще говоря, очень малый, резко растет по мере увеличения угла падения, чем объясняется общеизвестное явление хорошо выраженного зеркального отражения от рассеивающих поверхностей при скользких углах падения.

При $\mu' \ll 1$ (13,3) приводится к виду

$$CC^* \cong \frac{\pi^2 N^2 \mu'^2}{k_0^6 B^6}, \quad (13,5)$$

т. е. зеркальное отражение должно исчезать. Однако вследствие крайней малости B этот эффект становится ощутимым только при очень малых углах скольжения, когда уже начинает сказываться взаимное экранирование частиц, образующих шероховатую поверхность среды.

Таким образом, в результате кооперативных эффектов, на статистически гладкой границе рассеивающей среды имеет место регулярное зеркальное отражение и преломление световых волн так, как будто бы среда обладала некоторым эффективным показателем преломления. Однако, вследствие отличия индикатрисы рассеяния для крупных частиц от релеевской и под влиянием рассмотренных в § 3 кооперативных эффектов, эффективные показатели преломления для явлений отражения и преломления

оказываются р а з н ы м и и существенно зависящими от угла падения¹. Формулы Френеля получаются только как предельный случай при переходе к квазиоднородной молекулярной среде с релейской индикатрисой рассеяния (причем наша трактовка оказывается аналогичной трактовке Озеена и Эвальда⁸⁵⁻⁸⁷), но только для случая малого показателя преломления среды $n=1+\varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$). В этом случае, как нетрудно убедиться, наши формулы приводят к выражениям, тождественным с получающимися из формул Френеля:

$$R_s \cong \frac{\varepsilon^2}{16\mu^4}, \quad R_p \cong \frac{(1-2\mu'^2)^2\varepsilon^2}{16\mu^4}, \quad (13,6)$$

где индексами s и p , как обычно, отмечены коэффициенты отражения для s - и p -компонент световой волны соответственно. Существенно, что выше речь шла о границе, статистически гладкой в масштабе усреднения, осуществляемого приемным устройством, независимо от характера микроструктуры заведомо не гладкой физической поверхности совокупности рассеивающих частиц (скажем, порошка). Это зеркальное отражение совершенно аналогично тому, которое имеет место при скользящем падении рентгеновых лучей на полированную поверхность стекла (не кристалла) и используется для создания зеркальных систем рентгеновской оптики. Но оно не имеет ничего общего с отражением света от наружных границ наружного слоя частиц, образующих рассеивающую среду. Последнее имеет существенно диффузный характер и полностью учитывается как однократное рассеяние, которое также возрастает при скользящих углах падения вследствие вытянутости индикатрисы рассеяния крупных частиц. При этом поверхностный слой частиц ничем не выделяется среди прочих, за исключением, быть может, интенсивности однократного рассеяния, что также полностью учитывается уравнением переноса (4,1). Добавим, что, за исключением скользящих углов падения и весьма концентрированных коллоидов с достаточно малыми частицами, в которых эффективное поле существенно отличается от поля облучающей волны, эффекты зеркального отражения должны быть слабы и могут не приниматься во внимание.

Таким образом, альbedo границы раздела двух рассеивающих сред с одинаковой связующей средой (одна из сред может и не быть рассеивающей) заведомо равно нулю (во всяком случае вне области зеркального отражения) и реально наблюдаемое альbedo среды является существенно объемным эффектом, полностью учитываемым уравнением переноса.

Совершенно иная картина будет наблюдаться в том случае, когда связующая среда, в которую погружены частицы, отличается от среды, ограничивающей снаружи рассеивающий объем (молочные стекла, эмульсии, лаки, смоченные порошки и т. п.). Существование границы между связующим веществом двухфазной рассеивающей среды и ограничивающей ее однофазной нерассеивающей средой обуславливает существование резко выраженных граничных эффектов (отражение, преломление), характер которых существенно зависит от вида поверхности — последняя может быть как гладкой, так и шероховатой — и описывается формулами Френеля.

Учет влияния такой отражающей и преломляющей границы (в том числе и явлений полного внутреннего отражения) представляет собой одну из труднейших проблем общей теории распространения излучения в рассеивающей среде и еще очень далек от приемлемого для практических нужд разрешения. Поэтому мы не станем останавливаться на вопросах общей теории и лишь бегло коснемся некоторых работ, исходящих из представлений, рассмотренных в §§ 10—12.

Поскольку дифференциальные уравнения §§ 10—11 относятся к некоторым «диффузным» световым потокам, в поле зрения авторов, учитывавших

роль границы раздела (зеркальной или шероховатой), находился почти исключительно вопрос об ее отражательной способности и прозрачности применительно к диффузному потоку. Это позволяло формально обратиться к уравнениям (11,1), вместо соответствующих полных уравнений, учитывающих угловые зависимости, и таким образом непосредственно обобщить результаты §§ 10—11 на случай наличия границы раздела, рассматривая последнюю, как диффузный отражатель^{58,61,70,72,88,89}. При этом, как показал А. А. Гершун⁹⁰, следует различать внешнее ρ и внутреннее ρ' альbedo границы ($\rho' > \rho$).

В частности, для альbedo бесконечно толстого слоя получается⁷²

$$\mathcal{R}'_{\infty} = 1 - \frac{(1-\rho)(1-\mathcal{R}_{\infty})}{1-\rho'\mathcal{R}_{\infty}}, \quad (13,7)$$

где \mathcal{R}_{∞} —альbedo того же слоя без учета влияния границы. Следует заметить, что наличие границы раздела должно (вследствие угловой зависимости френелевых коэффициентов) существенно изменять угловое распределение световых потоков и что в свою очередь характер этого распределения должен существенно влиять на величины ρ и ρ' ^{58,70,72,91}. Таким образом, учет границы указанным способом вводит новые и крайне противоречивые допущения в трактовку дифференциальных уравнений, а с точки зрения интерпретации экспериментальных данных связан с введением в теорию двух по существу подгоночных параметров ρ и ρ' , что делает самую интерпретацию совершенно ненадежной. В то же время названные работы убедительно показали, что граница раздела играет весьма существенную роль и ее нельзя игнорировать, коль скоро она существует.

В противовес этому Б. И. Степанов с сотрудниками^{77,78} и Бодо⁷⁵, развивая модельные представления, полагают, что на границе рассеивающей среды, даже при идентичности связующего вещества по обе стороны границы, имеет место внешнее (и только внешнее) отражение, причем последнее отождествляется с рассеивающей способностью поверхностного слоя частиц, что, как мы видели выше, не имеет под собой основания.

Той же позиции придерживается А. С. Топорец^{51,91,92} и др. при интерпретации данных о поляризации света, отраженного рассеивающей средой. При этом диффузно-отраженный поток разделяется на две компоненты — поляризованную и неполяризованную — и первая из них в основном относится за счет поверхностного отражения. Ряд интереснейших закономерностей, найденных в процессе этих экспериментальных исследований А. С. Топорцом, будет рассмотрен в части II. Здесь же мы ограничимся несколькими замечаниями, относящимися к их интерпретации с указанной точки зрения. Действительно, произвольный световой поток можно однозначно разделить на поляризованную и деполаризованную компоненты (см., например, ^{93,2}) и раздельное исследование их представляет закономерный интерес. Однако нет никаких оснований связывать первую из них с поверхностным (внешним), а вторую — с объемным (внутренним) отражениями. Прежде всего при отражении от шероховатой поверхности, вследствие различия в ориентациях отдельных отражающих площадок и аддитивности компонент вектор-параметра Стокса, образуется частично-поляризованный световой пучок, т. е. всегда присутствуют обе компоненты. Далее, частично-поляризованными будут и пучки, образующиеся в результате как однократного, так и многократного рассеяния. Наконец, как мы видели, само представление о внешнем диффузном отражении при идентичности связующих веществ (например, воздуха в случае сухих порошков) не имеет под собой почвы. Это относится, в частности, и к объяснению эффекта Умова⁵¹ (см. § 7). То обстоятельство, что поляризованная компонента, обязанная своим происхождением в основном однократному рас-

сеянию, слабее зависит от β , чем неполяризованная, обусловленная главным образом многократным рассеянием, с теоретической точки зрения представляется вполне естественным.

С другой стороны, при наличии межфазной границы, т. е. различии связующих веществ, выделение поверхностного отражения имеет вполне определенный физический смысл и поляризационные исследования несомненно могут способствовать надежности его выделения. В этой связи большое значение приобретает исследование влияния границы, особенно шероховатой, на поляризацию отраженного от нее и пропускаемого ею света. Так, А. П. Иванов и А. С. Топорец⁹⁴, рассматривая диффузную границу как совокупность микроплощадок различной ориентации, показали, что такая граница оказывает на проходящий сквозь нее диффузный световой поток сильное поляризующее действие, существенно зависящее от микроструктуры границы и возрастающее с отклонением угла наблюдения от нормали.

14. Заключение

Выше мы рассмотрели основные теоретические предпосылки, которые могут быть положены в основу развития методов абсорбционной спектроскопии диспергированных веществ. При этом мы старались сосредоточить внимание на принципиальных вопросах и не ставили перед собой задачи ни охватить всю обширную литературу, связанную с этим кругом проблем, ни сформулировать конкретные рецепты измерительных процедур. Последнему будет, в значительной мере, посвящена часть II, где, попутно с обзором экспериментальных данных, будут обсуждаться и разнообразные методические вопросы измерительной техники. Более того, наш обзор главным образом касался только возможных путей определения объемных коэффициентов поглощения и рассеяния среды, как таковой, и практически не затрагивал совершенно отличных по своему существу задач освобождения от кооперативных эффектов и перехода от индивидуальных характеристик рассеивающих частиц к оптическим постоянным образующего их вещества. Однако изложенный материал позволяет сделать ряд выводов как о современных возможностях, так и об очередных задачах развития спектрального анализа диспергированных веществ.

Прежде всего следует подчеркнуть, что беззаботное отношение к специфике условий распространения света в рассеивающих средах, характерное для многих экспериментальных спектро-аналитических работ, не имеет оснований и может вести к серьезным ошибкам даже качественного характера. С другой стороны, современное состояние теории позволяет обеспечить уверенное определение удельной поглотительной способности среды β и коэффициента экстинкции k , что достаточно для раздельного определения ее объемных коэффициентов поглощения α и рассеяния σ . Для этого только необходимо строить измерительные методики в строгом соответствии с требованиями теории. Вместе с тем надо отметить, что большинство теоретических положений еще пуждается, если не в прямой проверке, то в экспериментальном определении границ их применимости. К сожалению, среди довольно многочисленных экспериментальных работ методического характера лишь немногие посвящены этой задаче.

Далее, существующие способы определения β и k отнюдь не исчерпывают всех возможностей, заложенных в уравнении переноса. Скорее их можно рассматривать как первые и пока довольно робкие шаги в этом направлении, тем более, что сами эти способы еще очень мало приспособлены для их использования в практическом эксперименте. Очевидно, необходимы дальнейшие поиски таких удобно реализуемых экспериментальных ситуаций, для которых возможно приближенное решение уравнения

переноса излучения при произвольной (неизвестной) матрице рассеяния в сравнительно простом аналитическом виде, позволяющем извлекать из экспериментальных данных необходимую информацию об оптических свойствах рассеивающего вещества. В частности, совершенно пока не рассмотрены широко используемые на практике различные варианты интегрирующего фотометрического шара. Здесь пока приходится ограничиться предостережением, что получаемые с его помощью данные в случае рассеивающих сред могут оказаться совершенно ненадежными. Не менее важной является разработка методов экспериментального определения матрицы рассеяния, ибо без знания ее освобождение от кооперативных эффектов и, тем более, выявление оптических постоянных вещества, образующего частицы, становится, вообще говоря, неосуществимой задачей. Если мы, практически, не касались выше этого вопроса, то только потому, что такие методы пока отсутствуют.

Обращаясь к приближенным теориям (дифференциальные уравнения, модельные представления), следует констатировать, что с теоретической точки зрения они оказываются неудовлетворительными. Однако в ряде случаев получаемые при их помощи результаты более или менее согласуются как со строгой теорией, так и с экспериментом, во всяком случае с точностью до возможности маневрирования параметрами. Поэтому объяснение этой «нечувствительности» результативных формул к нарушению теоретических предпосылок, а также выявление границ этой «нечувствительности» представляется весьма важной теоретической и экспериментальной задачей.

Нередко, даже у такого опытного спектроскописта, как Леконта⁹⁵, можно встретить высказывания в том духе, что хотя специфика рассеивающей среды влияет на соотношения интенсивностей в спектрах отражения или пропускания, но за редкими исключениями сам факт существования и расположение полос поглощения свободны от этого влияния. Действительно, при соблюдении известных предосторожностей это в большинстве случаев должно быть так. Однако экспериментатор должен быть уверен, что все необходимые предосторожности приняты. Это само по себе не тривиально и предполагает тщательный теоретический анализ экспериментальной ситуации, тем более, что форма полос может быть подвержена существенным искажениям.

Наконец, еще совершенно неясны многочисленные вопросы, связанные с учетом кооперативных эффектов и решением обратной задачи теории рассеяния, что, как мы видели, совершенно необходимо при решении ряда спектроскопических задач.

Спектроскопия диспергированных веществ как теоретическая, так и экспериментальная уже отчетливо выделяется в более или менее обособленное направление, со своими специфическими методами исследования и своим практически неограниченным кругом в высшей степени актуальных задач и объектов. К этому еще только формирующемуся, но уже имеющему некоторые успехи направлению современной оптики мы и хотели бы привлечь внимание, тем более, что с задачами подобного рода приходится встречаться в самых разнообразных отраслях науки и производства.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Розенберг, Некоторые вопросы распространения электромагнитных волн в мутных средах. Диссертация, М., 1954.
2. Г. В. Розенберг, УФН 56, вып. 1, 77 (1955).
3. К. С. Ш и ф р и ц, Рассеяние света в мутной среде, М., 1951.
4. Van der Hulst, Light Scattering by small particles, London, 1957.

5. Э. В. Шпольский и А. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физич., 11, № 4, 401 (1947).
6. Г. В. Розенберг, Сборник памяти акад. П. П. Лазарева, М., 1956, стр. 132.
7. N. K. SETHY, Proc. Ind. Cult. Sci. 6, 121 (1920).
8. S. M. Sogany, Phyl. Mag. 1, 32 (1926).
9. E. Elvegard, H. Staude, F. Weigert, Zeits. f. phys. Chem. 2, 149 (1929).
10. K. Fragstein, Ann. d. Physik 17, 22 (1933).
11. H. S. Denmark, W. M. Cady, J. Opt. Soc. Amer. 25, 330 (1935).
12. C. V. Raman, Proc. Ind. Acad. Sci. A29, 381 (1949).
13. А. П. Пришивалко, Изв. АН СССР, сер. физич., 21, № 11, 1941 (1957).
14. Б. И. Степанов, А. П. Пришивалко, Труды Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 2, 189 (1957).
15. А. П. Пришивалко, Труды Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 2, 206 (1957).
16. Ю. И. Чекалинская, Диссертация, Минск (цитируется по 15).
17. R. V. Barnes, I. G. Vonneg, Phys. Rev., 49, 732 (1936).
18. В. А. Малышев, Труды X совещания по спектроскопии, Львов, 1956.
19. R. L. Henry, J. Opt. Soc. Amer. 38, № 9, 775 (1948).
20. J. R. DeVore, A. A. P. Fund, J. Opt. Soc. Amer. 37, 826 (1947).
21. Е. О. Федорова, Труды ГОИ 25, вып. 151 (1957).
22. Л. И. Манделъштам, Полное собрание трудов, Изд. АН СССР, 1948—1950.
23. Lax, Rev. Mod. Phys. 23, № 4 (1941).
24. V. H. Zimm, P. Doty, R. Stein, Theorie and Applications of Light Scattering N. Y., 1957 (цитируется по 4).
25. G. Oster, Chem. Rev. 43, 319 (1948); Ann. Chem. 25, 1165 (1953); G. Oster and D. P. Riley, Acta Crystallogr. 5, 1 (1952).
26. А. И. Калядин, ЖОС 1, № 7, 907 (1956); ДАН СССР, 109, 64 (1956); Н. А. Войшвилло, ЖОС, 2, № 3 (1957), 3, № 3 (1957); Ияж.-физ. ж. 1, № 4 (1958).
27. R. Fürth and C. L. Williams, Proc. Roy. Soc. Edinburg A224, 104 (1954).
28. Г. В. Розенберг, Оптика тонкослойных покрытий, М., 1958.
29. Г. В. Розенберг, Труды Московского вечернего машиностроительного ин-та, вып. 2, 290 (1955).
30. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М., 1951.
31. Maxwell-Garnett, Phyl. Trans. Roy. Soc. A203, 385 (1904); A205, 237 (1906).
32. P. Debye, J. Appl. Phys. 15, 338 (1944); J. phys. Chem. 51, 18 (1947).
33. С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, М., 1953.
34. Г. В. Розенберг, Особенности поляризации света, рассеянного атмосферой в условиях сумеречного освещения. Диссертация, М., 1946.
35. В. В. Соболев, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., 8, 173 (1944); уч. зап. ЛГУ № 116, 3 (1944).
36. Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физич., 21, № 11, 1485 (1957).
37. В. А. Тимофеева, Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР 3 (1953).
38. В. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 2, 265 (1957).
39. В. А. Тимофеева, ДАН СССР 113, № 3, 556 (1957).
40. J. Lepoble, Ann. Geophys. 12, № 1, 16 (1956).
41. В. А. Амбарцумян, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз. № 3, 97 (1942).
42. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, М., 1956.
43. М. В. Маслеников, ДАН СССР 118, № 2 и № 5 (1957); 120, № 1 (1958).
44. С. Г. Слюсарев, Доклад на совещании по актинометрии и атмосферной оптике, Ленинград, 1959.
45. Г. В. Розенберг, ЖОС 5, вып. 4, 440 (1958); ДАН 122, № 2, 211 (1958).
46. Г. В. Розенберг, ЖОС (1959) (в печати).
47. Е. С. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 5, 247 (1943).
48. Г. В. Розенберг, ДАН СССР 98, 201 (1954).
49. В. А. Амбарцумян, ДАН Арм. ССР 8, № 3, 101 (1948).
50. Н. Умов, Phys. Zeits. 6, № 20, 674 (1905).
51. А. С. Топорец, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, № 4, 594 (1950).
52. Ю. И. Чекалинская, Труды Ин-та физ. и мат. АН БССР, вып. 1, 176 (1956).
53. М. М. Гуревич и Л. Чохров, Труды ГОИ 11, вып. 90, 17 (1936).
54. Г. В. Розенберг, УФН 58, вып. 3, 487 (1956).
55. Е. С. Кузнецов, ДАН СССР 37, № 7—8, 237 (1942).
56. Г. А. Гамбургцев, ЖРФХО, часть физич., 56, 225 (1924).
57. R. Meske, Ann. d. Physik 65, 257 (1921).
58. J. W. Rude, Proc. Roy. Soc. A131, 451 (1931).
59. В. Г. Кастров, Ж. Геофизики 3, 123 (1933).
60. А. Н. Гордов, Ж. Геофизики 6, 295, 371 (1936).
61. P. Kubelka, J. Opt. Soc. Amer. 38, № 5, 448 (1948).
62. A. Schuster, Astrophys. J. 21, № 1, 1 (1905).

63. P. Kubelka u. F. Munk, *Zeits. f. techn. Phys.* **20**, № 11a, 593 (1931).
64. K. Schwarzschild, *Sitz. Ber. Königl. Preuss. Akad. Wiss.*, стр. 1183, 1914.
65. Н. Болдырев и А. Александров, *Труды ГОИ* **11**, вып. 90, 56 (1936).
66. S. Q. Duntley, *J. Opt. Soc. Amer.* **33**, № 5, 252 (1943).
67. L. Silberstein, *Phyl. Mag.* **4**, 1291 (1927).
68. К. Я. Кондратьев, О приближенных уравнениях переноса. Доклад на Совещании по актинометрии и атмосферной оптике, Ленинград, 1959.
69. В. А. Амбарцумян, *Астрономич. Ж.* **19**, 1 (1942); *ДАН СССР* **38**, 257 (1943).
70. Ake S:son Stenius, *Svensk pappers. Tidning.* **54**, 663, 701 (1951); **56**, № 16, 607 (1953).
71. М. М. Гуревич, *Труды ГОИ* **6**, вып. 57, 1 (1931).
72. А. А. Гершун, *Труды ГОИ* **11**, вып. 90, 43 (1936).
73. H. J. Channon, F. F. Renwick a. B. V. Storr, *Proc. Roy. Soc. London* **A94**, 222 (1918).
74. D. R. Duncan, *Proc. Phys. Soc. London* **52**, часть III, № 291, 390 (1940).
75. Z. Vodo, *Acta Phys. Hung.* **1**, № 2, 135 (1951).
76. P. Johnson, *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, № 12, 978 (1952).
77. О. П. Гири и Б. И. Степанов, *ЖЭТФ* **27**, 467 (1954).
78. Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская и О. П. Гири, *Труды Ин-та физ. и мат. АН БССР*, вып. 1, 152 (1956).
79. Ю. И. Чекалинская, *Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР*, вып. 1, 176 (1956).
80. В. В. Антонов-Романовский, *ЖЭТФ* **26**, 459 (1954).
81. G. Stokes, *Mathem. and Phys. Papers* **4**, 145 (1904).
82. A. Vašiček, *Optika Tenkých Vrstev. Praha*, 1956.
83. А. П. Иванов, *ЖОС* **2**, № 4, 524 (1957).
84. А. П. Иванов, *Инж.-физ. Ж.* **1**, № 5, 30 (1958).
85. C. W. Oseen, *Ann. d. Physik* **48** (1915); *Phys. Zeits.* **16**, 404 (1915).
86. P. P. Ewald, *Ann. d. Physik* **49**, 1, 117 (1916).
87. М. Борн, *Оптика*, ОНТИ (1937).
88. H. Vartels u. Noak, *Zeits. f. Phys.* **64**, № 7—8, 465 (1930).
89. В. Гинзбург, В. Пульвер, В. Фабрикант, *Труды ГОИ* **11**, вып. 90, 24 (1936).
90. А. А. Гершун, *Труды ГОИ* **4**, вып. 38 (1928); **6**, вып. 59 (1931).
91. А. С. Топорев, *ЖЭТФ* **20**, 390 (1950).
92. А. С. Топорев, *ЖОС* **1**, № 1, 90 (1958).
93. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М, 1948.
94. А. П. Иванов и А. С. Топорев, *ЖТФ* **26**, № 3, 623 (1956).
95. Ж. Леконт, *Инфракрасное излучение*, М., 1958.
96. А. А. Ильина и Г. В. Розенберг, *ДАН СССР* **98**, 365 (1954); *Сб. памяти акад. П. П. Лазарева*, М., стр. 143, 1956.
97. А. С. Топорев, *ЖОС* **4**, вып. 4, 494 (1958).
98. G. Kortüm, G. Schreyer, *Angew. Chem.* **67**, № 22, 694 (1955).