

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

*Посвящается памяти
Григория Самуиловича
ЛАНДСБЕРГА*

543.42

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ*)**

Г. В. Розенберг

В практике спектроскопических лабораторий все чаще и настойчивее возникает потребность в спектральном исследовании веществ, у которых, в результате их оптической неоднородности, явления распространения, поглощения или испускания света неотделимы от его рассеяния. Круг таких светорассеивающих объектов необычайно широк. Сюда относятся, например, все биологические образования (живые ткани, всевозможные препараты, культуры микроорганизмов), основные астрофизические и геофизические объекты (звездные и планетные атмосферы, почвы, воды и их покровы), пищевые продукты, краски и строительные материалы, порошки, эмульсии и коллоиды, снегообразные и бумагоподобные вещества (например, хроматограммы), ткани, большинство люминофоров и источников света и даже дистиллированная вода в ультрафиолетовой области спектра. Многие явления, такие, как коагуляция и фазовые превращения, резонансная флуоресценция и связанное с ней обращение спектров или люминесцентные и абсорбционные спектры Шпильского, могут прослеживаться исключительно в веществах, обладающих сильным светорассеянием.

Не удивительно, что применение спектроскопии к исследованию различных объектов этого класса перестает быть редкостью. Все же к ее помощи прибегают пока непомерно мало по сравнению с масштабами уже доступных, но еще ожидающих своего решения задач. Нередко отказ от их решения вытекает из недоверчивого отношения к самой возможности использования спектроскопии применительно к объектам подобного рода. Чаще он является следствием неумения преодолеть соответствующие методические трудности.

Наибольшее распространение, однако, получила другая крайность, когда, затрудняясь учесть специфику светорассеивающей среды, авторы исследований пытаются ее попросту игнорировать и остаются в рамках некритического использования традиционных методик. Если же последние явно обнаруживают свою несостоятельность, то их место занимают либо общие рассуждения грубо качественного характера, далекие от современного уровня знаний, либо заманчивые своей простотой, но заведомо ненадежные рекомендации, порожденные примитивными представлениями прошлых времен. Среди многих сотен работ, ежегодно посвящаемых спектроскопии светорассеивающих веществ, едва ли отыщется один-два

*) Расширенное изложение лекции, прочитанной в Московском государственном университете 1 февраля 1965 г. для участников Всесоюзного совещания по спектроскопии.

десять, у которых методическая сторона исследований находится на уровне современных требований и обеспечивает безукоризненность результата.

Причину такого положения вещей следует видеть в том, что немногочисленные пока теоретические и экспериментальные исследования, специально направленные на разработку основ спектроскопии светорассеивающих веществ, остаются мало известными для спектроскопистов-практиков (в значительной мере по вине самих авторов, облакающих эти исследования в трудно доступную математическую форму). В частности, мало известными остаются два фундаментальных факта, отчетливо установленные этими исследованиями.

Во-первых, традиционные методы спектрального анализа оптически однородных веществ оказываются совершенно несостоятельными, едва рассеяние света становится ощутимым. Оптические особенности светорассеивающих веществ требуют отыскания принципиально новых подходов к самой постановке задачи о спектральном анализе. При этом речь должна идти не о бегстве от явлений рассеяния света, а о разумном их использовании в аналитических целях. Искусственное увеличение светорассеяния порой может стать средством создания дополнительных спектроскопических возможностей. Наоборот, игнорирование специфики светорассеивающих веществ нередко ведет к грубым и трудно обнаружимым ошибкам.

Во-вторых, несмотря на крайнее разнообразие светорассеивающих веществ, существуют весьма общие закономерности, регулирующие их оптические свойства и допускающие единую трактовку всего многообразия оптических явлений, разыгрывающихся в этих веществах. Существование подобных закономерностей и обеспечивает, в конечном счете, возможность разработки конкретных аналитических методик применительно к задачам и объектам различного рода на основе общей теории, а не путем эмпирических исканий.

Общие закономерности оптики светорассеивающих тел, а тем самым и принципы их спектрального анализа, были выявлены в основном трудами А. А. Гершуна, М. М. Гуревича и сотрудников, П. Кубелки, Э. В. Шпольского и сотрудников, В. А. Амбарцумяна, Б. И. Степанова и его учеников, В. А. Тимофеевой, а также автора и его сотрудников; см., например, ¹⁻¹³, а также обзоры ¹⁴⁻¹⁹.

В истоках этой группы исследований лежит, с одной стороны, современная теория переноса излучения в светорассеивающих средах, создавшая хорошо развитый математический аппарат. С другой стороны, они опираются на достаточно разветвленный лабораторный эксперимент (в первую очередь на исследования А. С. Топорца, Г. Кортюма и, особенно, А. П. Иванова с сотрудниками ¹⁴⁻¹⁹). Каждое из направлений длительное время развивалось практически независимо и ныне вылилось в обширную область знаний, заслуживающую самостоятельного рассмотрения, далеко выходящего за рамки этой статьи. Собственно же теоретическую основу спектроскопии светорассеивающих сред составили те новые физические идеи, которые возникли из сочетания теоретических и экспериментальных исследований и в более или менее явном виде были сформулированы в работах названного цикла, особенно в последние годы. При этом отчетливо выявились не только пути и средства решения спектроскопических задач, но и возможности, а также границы применимости спектроскопических методов к светорассеивающим объектам.

Однако если общая теория находится уже в удовлетворительном, хотя и далеко не завершенном состоянии, основанные на ней частные методики, а также необходимая для их реализации аппаратура, разработаны еще очень мало. В этом смысле положение в спектроскопии свето-

рассеивающих веществ напоминает то, которое сложилось примерно четверть века назад в эмиссионной спектроскопии, когда практическое применение общих принципов целиком упиралось в необходимость развития частных методик, а тем самым и выполнения многочисленных исследований методического характера. Отличие лишь в том, что общие принципы спектроскопии светорассеивающих веществ остаются пока достоянием узкого круга специалистов и ускользают от внимания большинства спектроскопистов-экспериментаторов. Только этим можно объяснить ничем не оправданный, но широко распространенный нигилизм в оценке возможностей спектроскопии светорассеивающих веществ. По той же причине научная разработка спектроскопических методик зачастую подменяется некритическим использованием всевозможных паллиативов типа, например, проповедуемых в тенденциозном, а порой и прямо ошибочном обзоре Г. Кортюма и соавторов¹⁹.

Предлагаемый обзор не претендует на исчерпывающую полноту и адресован преимущественно спектроскопистам-экспериментаторам, не искушенным в тонкостях математической теории. Поэтому внимание будет главным образом сосредоточено на выяснении физической картины явлений и физических основ построения спектрального анализа светорассеивающих веществ, а также на выяснении его возможностей. Вопросы экспериментальной реализации этих основ, так же как и методы их обоснования, будут затронуты лишь в той мере, в какой это будет необходимо для иллюстрации общих идей. Часть излагаемых здесь соображений публикуется автором впервые.

1. ОБЩИЕ ОСНОВЫ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ. СПЕКТРАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ПРОПУСКАНИЯ

Для выяснения сути проблем, возникающих перед спектроскопией светорассеивающих веществ, обратимся сначала к общей постановке задачи об абсорбционном спектральном анализе для оптически однородных образцов, но рассмотрим ее в аспекте, на который обычно обращают мало внимания.

Целью абсорбционного спектрального анализа в любом его варианте служит измерение тех или иных параметров, характеризующих состояние или строение вещества. В сущности, речь идет о подмене трудно осуществимых (а чаще вообще неосуществимых) прямых измерений этих параметров более доступными измерениями спектральной зависимости показателя поглощения κ (т. е. мнимой части показателя преломления) исследуемого вещества. В основе такой подмены неизбежно должна лежать теория акта поглощения света веществом. Обычно эта теория и рассматривается как теоретическая основа спектроскопии, тем более, что в случае оптически однородных объектов на ней сосредоточиваются все теоретические трудности.

Но при реализации спектроскопических исследований не меньшую роль играет также другая теория, остающаяся обычно в тени только по причине элементарности ее выводов для оптически однородной среды. Действительно, непосредственными объектами измерений в условиях, скажем, абсорбционной спектроскопии служат геометрические размеры образца и световые потоки той или иной длины волны λ , облучающие образец (F_0) и выходящие из него (F). В результате этих или эквивалентных им измерений находится спектральная зависимость прозрачности образца

$$T(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{F_0(\lambda)} \quad (1)$$

при заданных условиях его освещения. Этим, собственно, и завершается экспериментальный этап спектрального анализа.

Следующим этапом должен стать переход от экспериментально измеряемой функции $T(\lambda)$, характеризующей образец в целом, к зависимости от λ параметров, характеризующих оптические свойства вещества, из которого этот образец изготовлен, например, $\kappa(\lambda)$. Только тогда, пользуясь теорией акта поглощения света, можно судить о структурных параметрах вещества или о его состоянии. Таким образом, речь идет о необходимости установления связи между величиной T и значением объемного (или массового) коэффициента α поглощения света веществом, из которого изготовлен образец, и, далее, связи между величинами α и κ . И та и другая связи для оптически однородной среды устанавливаются теорией распространения света в веществе.

В случае однородной безграничной изотропной среды и строго монохроматического света результаты этой теории, рассматриваемой в рамках лучевой оптики, столь просты, что кажутся само собой разумеющимися. Если перейти от световых потоков F к яркости I светового пучка, то они сводятся к закону Бугера:

$$dI = -\alpha I dl, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (3)$$

и dl — элемент длины светового пучка, или, в интегральной форме,

$$T(\lambda, l) = e^{-\alpha(\lambda)l}, \quad (4)$$

где l — путь, пройденный светом в веществе.

Нередко, однако, забывают, что столь простые выражения получают только в результате далеко идущих идеализаций. Если, например, образец ограничен плоскопараллельным граниением, то учет отражения света торцами ведет к замене выражения (4) соотношением

$$T(\lambda, L) = \frac{2 \operatorname{sh}^2 \chi}{\operatorname{sh}(2\chi + \alpha L)}, \quad (5)$$

где L — длина образца, $\chi = -\frac{1}{2} \ln R$ и R — энергетический коэффициент отражения света торцом, зависящий также от α . Учет интерференции²⁰ или нелинейных эффектов ведет к дальнейшему усложнению связей между T , α и κ , причем вид этих связей существенно определяет как характер спектроскопического эксперимента, так и число независимых измерений, необходимых для его однозначной интерпретации. С особой наглядностью это выступает, например, при определении зависимости $\kappa(\lambda)$ по измерениям света, отражаемого зеркальной поверхностью образца, когда фотометрические измерения целесообразно дополнять и даже заменять поляризационными и фазовыми (см., например, ^{20, 21}).

Таким образом, реальная схема спектроаналитического эксперимента даже в случае оптически однородного образца оказывается много сложнее и приобретает вид, показанный на рис. 1.

Общая задача эксперимента определяется на основе теории строения вещества, связывающей его оптические параметры с искомыми сведениями о нем. Далее, теория распространения света в веществе, связывающая его оптические параметры с оптическими параметрами образца в целом, определяет постановку спектроскопического эксперимента, т. е. характер и число измерительных операций. Наконец, теория светового поля, связывающая измеряемые параметры последнего с оптическими параметрами

находящегося в поле образца, определяет устройство измерительной установки.

Сказанное непосредственно относится к абсорбционной спектроскопии. Однако обрисованная выше схема остается практически без изменений и для люминесцентной и для эмиссионной спектроскопии. Но в каждом конкретном случае соотношение различных звеньев этой схемы оказывается различным. Так, если речь идет о стандартном количественном спектроскопическом анализе, то в рамках справедливости закона Бэра этап, связанный с использованием теории строения вещества, вообще выпадает и основой методики становится целиком теория распространения света в веществе.

Чтобы сделать это еще более очевидным и попутно выяснить некоторые важные для дальнейшего обстоятельства, вернемся к случаю безграничной среды, но допустим, что внутри спектрального интервала $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$, выделяемого измерительным прибором (или источником излучения), коэффициент поглощения вещества α существенно зависит от λ . Такой случай имеет, например, место, когда спектральный прибор не обеспечивает разрешения вращательной структуры полосы поглощения газа, как это нередко бывает в инфракрасной области спектра.

Тогда вместо (1) следует рассматривать величину

$$p(\lambda, \Delta\lambda, l) = \frac{F(\lambda, \Delta\lambda, l)}{F_0(\lambda, \Delta\lambda, l)}, \quad (6)$$

которую принято называть «спектральной функцией пропускания» или, как предпочитают астрофизики, «кривой роста». При этом понятие «прозрачность» и обозначение $T(\lambda, l)$ мы сохраняем для монохроматического света или, более общо, независимости T от λ в пределах от λ до $\lambda + \Delta\lambda$. Так как речь идет уже не о монохроматическом свете, а о конечном спектральном интервале, существенно, чтобы измерения световых потоков на входе в образец и на выходе из него выполнялись с одинаковой аппаратурной функцией $A(\lambda, \lambda' - \lambda)$, характеризующей спектральную чувствительность системы в целом, включая спектральные характеристики источника и приемника света и светофильтрующих устройств.

Тогда, как легко видеть,

$$p(\lambda, \Delta\lambda, l) = \frac{1}{Z} \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} A(\lambda, \lambda' - \lambda) T(\lambda', l) d\lambda', \quad (7)$$

где $Z = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} A(\lambda, \lambda' - \lambda) d\lambda$ и $T(\lambda, l)$ определяется для однородной среды соотношением (4), а, скажем, для образца длиной L — соотношением (5). Нередко, если справедлив закон Бэра, оказывается удобным перейти от объемного к массовому коэффициенту поглощения вещества. Однако это не меняет вида соотношения (7), за исключением формальной замены l на количество m вещества, пронизываемого световым пучком.

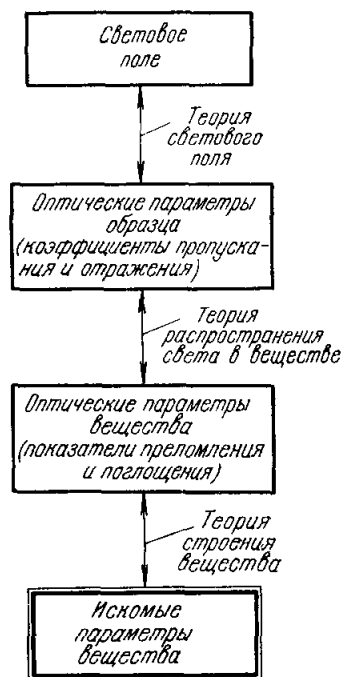


Рис. 1. Схема спектроаналитического эксперимента с оптически однородным образцом.

С другой стороны, учитывая монотонность зависимости $T(\alpha)$, можно преобразовать соотношение (7) к виду

$$p(\lambda, \Delta\lambda, l) = - \int_0^{\infty} w(\alpha) \frac{dT}{d\alpha} d\alpha,$$

где $w(\alpha')$ — взвешенная аппаратурной функцией вероятность того, что на интервале $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ $\alpha \leq \alpha'$, т. е. $T(\alpha) \geq T(\alpha')$. В частности, при справедливости закона Бугера (4)

$$p(\lambda, \Delta\lambda, l) = l \int_0^{\infty} w(\alpha) e^{-\alpha l} d\alpha. \quad (8)$$

Подобная запись имеет некоторое преимущество.

Нетрудно видеть, что спектральная функция пропускания $p(\lambda, \Delta\lambda, l)$ однозначно и монотонно зависит от l или m . Однако вид этой зависимости целиком определяется как выбором аппаратурной функции и ширины спектрального интервала $\Delta\lambda$, так и структурой спектра поглощения на этом интервале. Поэтому каждый раз оказывается необходимой конкретизация характера зависимости $p(l)$ или $p(m)$. Но какую бы форму ни приобретала спектральная функция пропускания, переход от $T(\lambda)$ к $p(\lambda, \Delta\lambda)$ связан с радикальными изменениями в подходе к задачам спектрального анализа. Последние при этом резко распадаются на две группы — на задачи количественного спектрохимического контроля (т. е. определения m) и на задачи спектроструктурные, требующие определения спектральной зависимости $\kappa(\lambda)$.

Если задача сводится к определению количества или концентрации поглощающего вещества, то достаточно ограничиться единичным измерением значения $p(m)$ для надлежащим образом выбранных значений λ и $\Delta\lambda$, при условии, что для этих значений заранее известен вид зависимости $p(m)$, т. е. имеется «градуировочная кривая». При многократных измерениях $p(m)$ в стандартных условиях градуировочная кривая сохраняется неизменной и ее целесообразно строить, исходя из контрольных измерений p при известных m . Если же внешние условия изменчивы, то чувствительность функции $p(m)$ к этим условиям и ее существенная многопараметричность делают нереальной задачу построения градуировочных кривых, отвечающих всему диапазону возможных изменений.

Столь же нереальным представляется в этом случае и расчет $p(m)$. Во-первых, он требует априорных детализированных сведений о структуре спектра поглощения данного вещества, включая структуру удаленных участков крыльев спектральных линий, а также их чувствительность к внешним условиям. Во-вторых, такой путь опять привел бы к необходимости создания практически необозримых и не окупающих себя таблиц $p(m)$ со многими входами. В-третьих, пользование такими таблицами предполагало бы необходимость ряда дополнительных измерений, фиксирующих состояние среды в конкретных условиях анализа.

Возможна, однако, альтернативная постановка задачи, свободная от перечисленных трудностей. Допустим, что при некоторой постановке эксперимента функция $p(m)$ для достаточно обширного класса частных случаев может быть с нужной точностью аппроксимирована в достаточно простом аналитическом виде, содержащем лишь небольшое число параметров, которые характеризуют индивидуальные особенности строения и состояния исследуемого вещества. Тогда, выбирая соответствующие условия эксперимента и выполняя некоторую совокупность измерительных операций, мы можем одновременно найти и значения всех эмпирических параметров, определяющих вид функции $p(m)$ для данного конкретного образ-

ца (т. е. получить для него приближенную индивидуальную градуировочную кривую) и искомое значение m . При этом не требуется знания структуры спектра поглощения исследуемого вещества, так как все необходимые сведения содержатся в экспериментально определяемых параметрах. Но зато требуется обеспечение минимального состава информации, необходимой для определения этих параметров.

Что касается аналитической аппроксимации $p(m)$, то, вообще говоря, она может быть угадана или получена из каких-либо наводящих соображений. Но, в таком случае, степень ее достоверности и границы применимости остаются неясными, а надежность получаемых при ее помощи данных — сомнительной. С другой стороны, возможны прямые поиски приближенных решений интеграла вида (7) или (8), но не частных, а в общей аналитической форме, содержащей минимальное число легко определяемых экспериментально параметров и не предполагающей априорного знания свойств исследуемой среды. Последнее особенно важно, ибо только в этом случае становится доступным анализ веществ с неизвестными заранее свойствами. Поэтому решения, основанные на конкретных предположениях о виде спектра поглощения, лишаются какой бы то ни было аналитической ценности.

Разумеется, желаемые решения возможны лишь в ограниченном числе экспериментально реализуемых ситуаций. Поэтому поиски таких ситуаций и соответствующих им аппроксимаций $p(m)$, обеспечивающих успешность спектроскопического эксперимента, уже длительное время находятся в центре внимания спектроскопистов, работающих в инфракрасной области спектра (см., например, ²²⁻²⁷), хотя в подобном аспекте они до сих пор, по-видимому, не рассматривались.

Из самых общих соображений очевидно, что при любой структуре спектра поглощения и при любой аппаратной функции функция пропускания $p(m)$ должна монотонно убывать с увеличением m , стремясь к единице в отсутствие поглощающего вещества и к нулю при бесконечном росте его количества (рис. 2). Если m столь мало, что во всем интервале $(\lambda, \Delta\lambda)$ T мало отличается от единицы, то, ограничиваясь первыми двумя членами разложения T по m , из (7) находим

$$p(m) \cong 1 - Bm \cong e^{-Bm}, \quad (9)$$

где B — экспериментально определяемая постоянная, зависящая от структуры спектра поглощения и вида аппаратной функции.

По мере роста m структура спектра поглощения начинает сильнее сказываться на виде зависимости $p(m)$. Однако в области применимости закона Бугера — Бэра, когда в центральных частях основных линий поглощения образец становится практически непрозрачным и величина $p(m)$ в основном зависит от поглощения в крыльях линий и от условий их переналожения, функция $p(m)$ вновь принимает практически универсальный вид

$$p(m) \cong C(1 - D\sqrt{m}) \cong Ce^{-D\sqrt{m}}, \quad (10)$$

где постоянные C и D , как и интервал справедливости такой

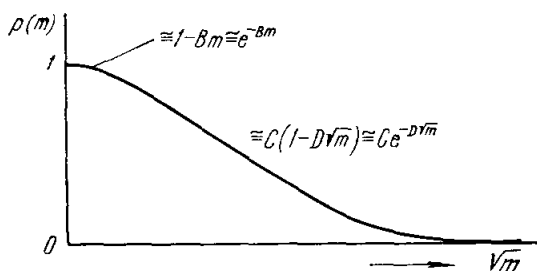


Рис. 2. Типичная форма спектральной функции пропускания.

аппроксимации, зависят от строения спектра поглощения, а также от вида аппаратной функции. Наконец, при очень больших m конкретная структура спектра поглощения вновь начинает сильно сказываться на виде зависимости $p(m)$. В одних случаях для нее сохраняется выражение типа (10), в других $p(m)$ приближается к закону Бугера с некоторым эффективным коэффициентом поглощения, в третьих $p(m) \cong \cong 1 - \operatorname{erf}(c\sqrt{m})$ и т. п.

Существенно, что в любом из перечисленных случаев для описания поведения $p(m)$ на сравнительно широком интервале изменений m нет необходимости вникать в структуру спектра и состояния образца, а можно непосредственно воспользоваться одной из немногих и сравнительно простых формул, выбор между которыми может быть осуществлен путем небольшого числа вспомогательных измерений, позволяющих одновременно определить и значения входящих в эти формулы параметров. При этом теория распространения света в веществе заранее предопределяет и возможный вид этих формул и те условия, в которых следует ожидать их соответствия действительности.

С совершенно иной картиной мы встречаемся при спектроструктурных задачах. Если из теории распространения известен вид функции $T(\lambda)$, то экспериментальная задача сводится к определению значений ее параметров (например, χ и L в случае (5)) и значения самой функции при некотором L (или l). Иными словами, вследствие однозначности зависимости T от χ совокупность некоторого числа надлежащим образом комбинируемых измерений T при данном λ обеспечивает возможность определения $\chi(\lambda)$.

Если же теория распространения света приводит к спектральной функции пропускания $p(\lambda, \Delta\lambda, l)$, то задача определения $\alpha(\lambda)$, а следовательно и $\chi(\lambda)$, осложняется необходимостью предварительного перехода от функции $p(\lambda, \Delta\lambda, l)$ к функции $T(\lambda, l)$. Однако этот добавочный шаг требует решения интегрального уравнения типа (7) или (8), что связано, как известно, с серьезными принципиальными трудностями, обсуждать которые здесь было бы неуместно (см., например, ²⁸⁻³⁰). Исключение составляет лишь случай, когда вид аппаратной функции $A(\lambda, \lambda' - \lambda)$ допускает строгое аналитическое обращение интегрального уравнения вида (7) для данного вида функции $T(l)$, что имеет место, например, при фурье-спектроскопии и низком уровне шумов. Только в этом случае оказывается, строго говоря, возможным уверенное определение $T(\lambda)$, а следовательно, и дальнейший переход к $\chi(\lambda)$. Здесь важно еще раз подчеркнуть, что и рамки возможностей спектрального анализа, и пути его реализации в первую очередь определяются именно теорией распространения света в веществе, а не теорией строения вещества, как это принято думать, ибо первым существенным шагом на этом пути неизбежно оказывается решение обратной задачи теории распространения света.

II. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И СТРУКТУРНАЯ ФУНКЦИИ ПРОПУСКАНИЯ ДЛЯ НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЫ БЕЗ РАССЕЯНИЯ. МЕТОДЫ ИММЕРСИИ И ПРЕССОВАНИЯ

В предыдущем разделе предполагалось, что образец оптически однороден и, если ограничен, то плоскопараллельным граниением (или стенками кюветы). Теперь обратимся к случаю, когда образец имеет пространственную структуру, но дифракцией и рассеянием света на этой структуре можно пренебречь.

Простейшим примером здесь может служить безграничное тело, в котором состояние вещества (например, давление, температура, концентрация

красителя) плавно меняется в направлении одной из координатных осей, скажем, вдоль оси Z , как это имеет место в океане или в атмосферах планет, т. е. $\alpha = \alpha(\lambda, Z)$. Для луча, идущего под углом ϑ к этой оси, вместо (4) тогда будет справедливо (без учета рефракции) выражение

$$T(\lambda, Z_1, Z_2, \vartheta) = e^{-\tau}, \quad (11)$$

где

$$\tau = \int_{Z_1}^{Z_2} \alpha(\lambda, Z) \sec \vartheta dZ \quad (12)$$

— оптическая толща, измеряемая вдоль луча.

Таким образом, значение T будет определяться не только количеством m вещества на пути луча, но и характером его высотного распределения. Соответственно и вид спектральной функции пропускания $p(\lambda, \Delta\lambda, Z_1, Z_2, \vartheta)$ будет меняться с изменением Z_1, Z_2 и ϑ , в результате чего возможности ее аналитической аппроксимации существенно сужаются. Это одна из основных трудностей спектрального анализа атмосферных газов (например, гигрометрии или озонотрии) наиболее часто реализуемым способом Бугера, а именно, путем измерения спектральной яркости Солнца при различных его зенитных расстояниях и на различных уровнях над земной поверхностью.

В лабораторных условиях реальная схема абсорбционного эксперимента имеет обычно вид, показанный на рис. 3. Параллельные световые пучки, создаваемые коллиматором 1, проходят через различные участки поперечного сечения образца 2 и собираются в фокальной плоскости выходной линзы 3. Здесь они отфильтровываются от света, распространяющегося в иных направлениях, пространственным фильтром, роль которого выполняет диафрагма 4, за которой располагается приемник света 5. При этом происходит осреднение прозрачности образца по его площади, ибо падающий на приемник световой поток равен

$$\Phi = I_0 \int_S T(x, y) dS, \quad (13)$$

где I_0 — яркость света, облучающего образец, S — площадь поперечного сечения светового пучка в образце, а x, y — координаты элемента dS этого сечения. Если образец однороден, то $\Phi = I_0 T S$ или

$$T = \frac{\Phi}{I_0 S}. \quad (14)$$

Допустим теперь, что образец представляет собой набор из N параллельно расположенных брусков или кювет различной длины L_i и сечения S_i , сделанных из одинакового материала (рис. 4а). Тогда уже нельзя говорить о прозрачности образца в целом. Ее место занимает пространственная функция пропускания

$$p(\alpha) = \sum_{i=1}^N w(L_i) T(\alpha, L_i), \quad (15)$$

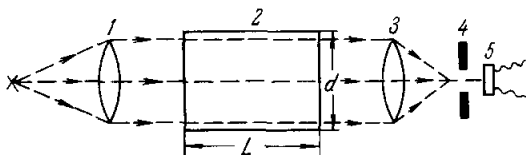


Рис. 3. Схема эксперимента по измерению коэффициента ослабления.

где $T(\alpha, L_i)$ определяется соотношением (5), а $w(L_i) = S_i/S$ соответствует вероятности того, что падающий на образец фотон попадает в канал длиной L_i .

Если образец имеет неправильную или, например, призматическую форму (рис. 4б), то без учета явлений преломления на его границах

$$p(\alpha) = \int_0^{L_{\max}} w(L) T(\alpha, L) dL. \quad (16)$$

Если же образец имеет правильную форму (т. е. $L = \text{const}$), но коэффициент ослабления α меняется по его сечению, т. е. $\alpha = \alpha(x, y)$, — например, набор кювет с растворами различной концентрации (рис. 4в), то вместо (16) имеем

$$p(L) = \int_0^\infty w(\alpha) T(\alpha, L) d\alpha, \quad (17)$$

где $w(\alpha) d\alpha$ — вероятность того, что фотон, падающий на образец, пройдет его в месте, где значение α лежит в пределах от α до $\alpha + d\alpha$.

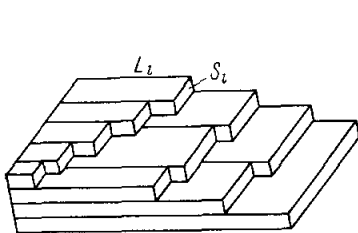


Рис. 4а.

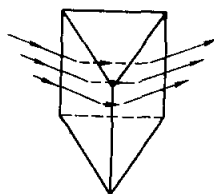


Рис. 4б.

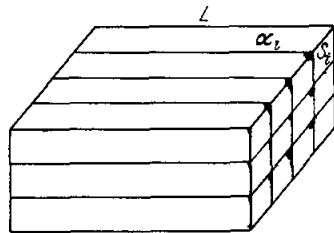


Рис. 4в.

Следует обратить внимание на принципиальное различие выражений (16) и (17). Первое из них, соответствующее пространственной функции пропускания, однозначно зависит от коэффициента поглощения вещества, тогда как второе однозначно зависит от размеров образца и характер этой зависимости целиком определяется его внутренней структурой. Поэтому функцию (17) можно назвать структурной функцией пропускания неоднородного образца.

В то время как переход от прозрачности к пространственной функции пропускания, по существу, не меняет подхода к спектроскопическим исследованиям, переход к структурной функции пропускания существенно меняет постановку задачи так же, как это имело место в случае спектральной функции пропускания. Это отчетливо видно из простого сопоставления (17) и (8).

Наконец, если, исследуя неоднородный по длине образец, приходится пользоваться неразрешенным спектром, то вместо (16) возникает более сложная пространственно-спектральная функция пропускания

$$\overline{p(\lambda, \Delta\lambda)} = \int_0^{L_{\max}} w(L) \int_0^\infty w(\alpha) T(\alpha, L) d\alpha dL = \int_0^{L_{\max}} w(L) p(\lambda, \Delta\lambda, L) dL, \quad (18)$$

где $p(\lambda, \Delta\lambda, L)$ — спектральная функция пропускания для участка луча длиной L .

Конечно, рассмотренные примеры не представляют практического интереса. Всякий спектроскопист постарается, чтобы исследуемый обра-

зец был однороден и имел удобную форму, ибо только тогда теория распространения света в веществе приведет его к достаточно простым и ясным экспериментальным процедурам и обеспечит успех эксперимента. Но в этом и состоит главный урок. Вообще говоря, теория распространения ведет к сложного вида функциям пропускания. Их определение требует априорного знания геометрических, структурных, спектральных и других характеристик образца (что почти никогда невыполнимо), а их знание отнюдь еще не гарантирует возможности однозначного решения поставленной задачи.

Поэтому в случае оптически неоднородных образцов, даже не рассеивающих света, экспериментатор оказывается перед той же задачей, что и в случае использования неразрешенных спектров. Именно, он должен искать такие условия эксперимента, когда функция пропускания аппроксимируется в общем виде простой аналитической формулой с малым числом эмпирических параметров. При этом, если речь идет о пространственной функции пропускания, то задача в принципе решается до конца. Если же функция пропускания оказывается структурной, положение становится эквивалентным рассмотренному выше случаю спектральной функции пропускания, и возможности спектрального анализа существенно сокращаются.

Чтобы сделать этот вывод более наглядным, рассмотрим еще один случай, имеющий уже прямой прикладной интерес. Допустим, что образец представляет собой двухфазную систему, причем однородное поглощающее вещество хаотически распределено в виде изолированных включений (например, эмульсии или порошки) (рис. 5). Предположение об отсутствии рассеяния эквивалентно требованию отсутствия и преломления на границах включений. Поэтому двухфазность системы скажется только в том, что лучи, пронизывающие образец в различных местах, пройдут сквозь различные толщи поглощающего вещества (в том числе в некоторых местах вообще минуют поглощающие частицы).

Если $w(l)$ — вероятность того, что фотон пройдет в поглощающем веществе путь l , и если отвлечься от влияния границ кюветы, то согласно (16) и (4)

$$p(\alpha, L) = \int_0^L w(l) e^{-\alpha l} dl. \quad (19)$$

Легко убедиться, что всегда $p(\alpha, L) > e^{-\alpha l_{\text{экр}}}$, где $l_{\text{экр}}$ — эквивалентная толщина поглощающей фазы, ибо часть света проходит сравнительно малую толщину поглощающего вещества^{18, 31}. По той же причине происходит и существенное «сглаживание» спектра поглощения. В самом деле, из (19) следует, что $\frac{d \ln p(\alpha, L)}{d\alpha} = -\bar{l}$, где $\bar{l}$ — средний интегральный пробег фотона в поглощающей фазе, причем $\bar{l} < l_{\text{экр}}$.

Если объектом служит эмульсия жидкого красителя, т. е. если окрашенные частицы имеют сферическую форму, то, зная их распределение по размерам и концентрацию, можно теоретически рассчитать $w(l)$. Такой путь представляется некоторым авторам перспективным. Однако, не говоря уже о том, что в более сложных случаях подобные расчеты пока

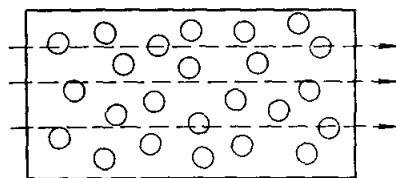


Рис. 5. К отысканию пространственной функции пропускания двухфазной системы.

неосуществимы, а микроструктура образца обычно остается неизвестной, само представление о поглощающих, но нерассеивающих частицах — очень далеко идущая идеализация.

В самом деле, рассеяние и дифракция исчезают только в том случае, когда одинаковы не только действительные, но и мнимые части показателей преломления среды и частицы, т. е. когда среда совершенно однородна. Скажем, в случае суспензий частиц сажи или туши рассеяние отнюдь не мало, а в случае металлических шариков значительно превышает поглощение. Поэтому в любом веществе, в котором поглощающая субстанция распределена неоднородно, необходимо считаться с явлениями рассеяния света, т. е. обращаться к специфическим методам спектроскопии светорассеивающих сред.

Нередкая тенденция «облегчить» эксперимент за счет полного или частичного игнорирования этого обстоятельства, как теперь хорошо известно, чревата серьезными и не всегда легко обнаружимыми ошибками, на что впервые обратил внимание Э. В. Шпольский⁶.

Отсюда возникло стремление к подавлению рассеяния света при помощи искусственных мер. На первый взгляд наиболее естественно воспользоваться для этого введением иммерсии, т. е. прибегнуть к выравниванию показателей преломления среды и включений. Этот путь широко используется при биологических исследованиях³³, например, Р. Барером³². Легко убедиться, однако, что этот способ далеко не так надежен, как может показаться. Во-первых, как мы видели, никакая иммерсия не позволяет полностью освободиться от рассеяния и необходимы специальные эксперименты, чтобы создать уверенность в эффективности метода применительно к каждому конкретному случаю. Во-вторых, даже если рассеяние становится несущественным, это только приводит к рассмотренному выше случаю неоднородной среды, т. е. к функциям пропускания, а отнюдь не к прозрачностям, причем, как правило, надежный расчет $w(l)$ невозможен за недостатком сведений о микроструктуре образца (например, биологического).

В качестве альтернативы при исследовании неорганических веществ большее распространение получил так называемый «метод прессования», состоящий в изготовлении из неоднородного вещества квазиоднородных образцов путем прессования в вакууме под высоким давлением³⁴. Но и здесь необходим ряд оговорок, далеко не учитываемых многими экспериментаторами.

Если прессование вещества ведется без разбавителя и в результате достигается действительно достаточно высокая степень микрооптической однородности, то метод не вызывает возражений, за исключением того, что не все вещества выдерживают подобного рода операцию. Однако в большинстве случаев прессование производится с твердым разбавителем или иммерсией (например, хлористым калием), как для обеспечения механической целостности образца, так и для разбавления исследуемого вещества с целью увеличения его прозрачности. К последнему особенно приходится прибегать для веществ, обладающих сильным поглощением и вообще непрозрачных в массивных образцах. Тогда, в сущности, мы возвращаемся к методу иммерсии со всеми свойственными ему недостатками, так как вещество, спрессованное с иммерсией, не становится оптически микрооднородным, даже если рассеяние в образце удается подавить, а следовательно, и пользование законом Бугера оказывается неоправданным. Более того, вследствие различия дисперсионных кривых вещества и иммерсии нередко появляется существенная спектральная зависимость светорассеяния (фильтр Христиансена). Поэтому многие результаты, полученные этим способом, требуют критического пересмотра.

Третий путь состоит в попытках эмпирического отыскания таких экспериментальных процедур, при которых явления рассеяния как бы сами собой компенсируются и могут быть игнорированы. Сюда относятся, например, разнообразные рецепты использования фотометрического шара, зеркальных или капиллярных кювет и т. п. Однако эти рецепты обычно создаются на основе примитивных фотометрических соображений качественного характера и не обосновываются строгой теорией, учитывающей все особенности распространения света в рассеивающей среде. Поэтому, как правило, такие рецепты ведут к ярко выраженному качественному эффекту, но при ближайшем рассмотрении себя не оправдывают и их использование нередко становится причиной грубых ошибок.

Наконец, остается четвертый, на наш взгляд единственный научно обоснованный путь. Это отказ от обходных маневров и попыток исключения эффектов рассеяния, т. е. сознательное использование этих явлений для создания специфических методов спектроскопии с учетом всех оптических особенностей светорассеивающих веществ. Основой для этого, очевидно, должно быть выявление закономерностей распространения света в рассеивающей среде.

III. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В РАССЕИВАЮЩЕЙ СРЕДЕ. МАТРИЦА ПЕРЕНОСА И ЕЕ СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ СРЕДЫ

Распространение света в рассеивающей среде представляет собой существенно статистический процесс, протекание которого целиком зависит от характера неоднородности среды. Строго говоря, речь должна идти о взаимодействии электромагнитного поля с веществом в единой системе вещество — поле. Однако слабость воздействия света на оптические свойства вещества позволяет рассматривать это воздействие как малое возмущение и ограничиваться в первом приближении только воздействием вещества на поле. Тем самым вещество и поле выделяются в самостоятельные системы и общая задача об их взаимодействии распадается на две независимые части — на задачу о рассеянии света единичной неоднородностью в зависимости от ее параметров и задачу о распространении света в среде с заданной рассеивающей способностью^{12, 35, 36}. При этом световое поле в рассеивающей среде оказывается необходимым описывать матрицей когерентности или адекватными ей статистическими параметрами^{12, 35-41}.

Такого рода программа построения теории распространения света в рассеивающей среде, опирающаяся непосредственно на уравнения электродинамики, остается пока нереализованной, за исключением небольшого числа сильно идеализированных моделей, см., например,⁴². Поэтому в общем случае приходится идти на дальнейшую стилизацию задачи путем использования приближения лучевой оптики и предположения о некогерентности световых пучков, имеющих различную предысторию. При этом необходимо принимать во внимание, что состояние поляризации светового пучка существенно влияет на результат его рассеяния.

Соответственно, световое поле в среде может быть представлено^{12, 35, 37} как совокупность некогерентных световых пучков различного направления I , каждый из которых характеризуется квантовомеханической матрицей плотности или эквивалентным ей четырехкомпонентным вектор-параметром Стокса $S(I)$. Все компоненты последнего

$$S_1 = I; \quad S_2 = I_p \cos 2\psi; \quad S_3 = I_p \sin 2\psi; \quad S_4 = I_q, \quad (20)$$

где p — степень поляризации, q — степень эллиптичности поляризации, ψ — угол поворота плоскости максимальной поляризации относительно

плоскости референции ^{35, 43}, имеют размерность яркости и аддитивны для некогерентных световых пучков.

Распространяясь в рассеивающей среде, каждый из световых пучков испытывает со стороны последней воздействие двоякого рода. Во-первых, он ослабляется за счет изъятия из него поглощаемых и рассеиваемых средой фотонов, и, во-вторых, усиливается за счет присоединения к нему фотонов, изъятых в результате рассеяния из других световых пучков. Способность среды изымать, поглощать и рассеивать фотоны характеризуется соответственно коэффициентами экстинкции ($k = \alpha + \sigma$), поглощения (α) и рассеяния (σ), имеющими смысл отнесенной к единице объема среды вероятности соответствующего процесса. Вероятность того, что фотон, распространяющийся в направлении I_1 и имеющий состояние поляризации $S_k^{(P)}/S_1^{(O)}$, будет рассеян в единице объема среды в направлении I_2 с измененным состоянием поляризации, характеризуется матрицей рассеяния $D_{ik}(I_1, I_2) = \frac{\sigma}{4\pi} f_{ik}(I_1, I_2)$; подробнее см. ^{35, 43}. Таким образом, в случае изотропной среды изменение вектор-параметра Стокса на элементе длины светового пучка может быть записано в виде ^{12, 35-37, 43, 44}

$$(I, \text{grad } S_i(I)) = -k S_i(I) + \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{k=1}^6 \oint f_{ik}(\bar{I}, I') S_k(I') dI', \quad (21)$$

где первое слагаемое в правой части учитывает процесс изъятия фотонов, а второе — обогащение пучка фотонами, изъятими из световых пучков всех других направлений I' . В случае рассеяния на анизотропных частицах или в силовом поле коэффициент экстинкции k превращается в матрицу экстинкции, учитывающую также дихроизм среды ³⁵.

Вывод уравнения (21), являющегося основой современной теории переноса излучения, опирается на наглядные фотометрические представления и не обоснован с точки зрения уравнений электродинамики. Более того, хотя математическому анализу этого матричного интегро-дифференциального уравнения и разработке методов его решения посвящен один из обширнейших разделов математической физики (см. ⁴⁴⁻⁴⁶ и др.), пока нельзя указать эксперименты, непосредственно подтверждающие или отвергающие справедливость этого уравнения или его следствий. На пути экспериментальной проверки теории переноса встречаются две основные трудности. Одна из них связана с ограниченностью моделей рассеивающей среды, поддающихся полноценному математическому анализу. В результате экспериментальное воспроизведение этих моделей (например, предположения об изотропии рассеяния или о несущественности эффектов поляризации излучения) оказывается неосуществимым. Другая трудность возникает из-за несовершенства существующих методов измерения параметров среды, входящих в уравнение (21).

Поэтому в реальных экспериментах речь, как правило, идет лишь о проверке характера тех или иных зависимостей, следующих из теории, с эмпирическим подбором эффективных (а по существу, подгоночных) значений параметров среды. В рамках таких, кстати, достаточно многочисленных и разнообразных сопоставлений с природой теория переноса себя оправдывает для весьма широкого круга объектов и в обширном диапазоне изменения их свойств. Это дает известное право доверять уравнению (21), хотя его строгий вывод и его прямая экспериментальная проверка продолжают оставаться в числе первоочередных задач современной оптики.

Уравнение (21) связывает характеристики светового поля $S_i(I)$ внутри или на границах светорассеивающей среды с ее оптическими параметрами α , σ , f_{ik} . Но даже в простейших случаях методы решения уравнения (21)

оказываются достаточно сложными и, за редкими исключениями, завершаются численными расчетами на электронно-вычислительных машинах. При этом всегда речь идет об отыскании (при данных граничных условиях) характеристик монохроматического светового поля в среде, оптические параметры которой предполагаются известными. Решения подобного рода непригодны для использования в спектроаналитических целях, когда искомыми служат именно параметры среды. Эффективных же методов непосредственного решения обратных задач теории переноса пока не существует. Поэтому, обращаясь к потребностям спектрального анализа, уже невозможно пользоваться обычным аппаратом теории переноса излучения и необходим существенный пересмотр всей постановки вопроса^{11-13, 47}.

Рассмотрим пучок фотонов, проходящий через точку 1 внутри рассеивающей среды в направлении $\mathbf{l}_1$ и находящийся в состоянии $S_k^{(1)}$. Некоторые из этих фотонов придут в точку 2 и образуют там световой пучок в направлении $\mathbf{l}_2$. Вследствие однородности и линейности уравнений электродинамики состояние этого пучка может быть записано в виде^{35, 47}

$$S_i^{(2)}(\mathbf{l}_2) = \sum_k P_{ik}^{12} S_k^{(1)}(\mathbf{l}_1), \quad (22)$$

где P_{ik}^{12} — матрица переноса излучения из точки 1 в точку 2, характеризующая оптическую связь этих двух точек и определяемая оптическими свойствами светорассеивающего образца в целом. Очевидно, совокупность матриц переноса для различных пар точек и различных участков спектра исчерпывает оптическую информацию о светорассеивающем теле. Поэтому именно матрицы переноса должны быть объектами измерения при спектроскопических исследованиях. Компонента P_{11}^{12} этой матрицы может быть названа функцией переноса излучения из точки 1 в точку 2 и имеет смысл вероятности перехода фотона из точки 1 в 2, осредненной по всевозможным состояниям его начальной и конечной поляризации.

Но из точки 1 в точку 2 фотон может попасть самыми различными путями (рис. 6), претерпев различное число актов рассеяния и испытав при каждом из них различные изменения состояния поляризации. Вероятность выбора того или иного пути зависит исключительно от вида матрицы рассеяния f_{ik} , характеризующей вероятности различных изменений направления движения и состояния поляризации фотона в акте рассеяния, а также от геометрических параметров заполненной рассеивающей средой объема, определяющих вероятность выхода фотона за пределы среды. При этом для каждого из возможных путей фотона будет справедливо соотношение типа (22) и полная матрица переноса P_{ik}^{12} образуется как сумма соответствующих матриц для всех возможных путей фотона.

Допустим, что в отсутствие поглощения матрица переноса из 1 в 2 по любому пути, на котором фотон испытывает n актов рассеяния, равна $w_{ik,n}^{12}$, а по любому пути протяженности l — $w_{ik}^{12}(l)$. Тогда, очевидно,

$$P_{ik}^{12} = \sum_{n=1}^{\infty} w_{ik,n}^{12} = \int_0^{\infty} w_{ik}^{12}(l) dl. \quad (23)$$

При наличии поглощения, но при той же матрице рассеяния и тех же геометрических параметрах светорассеивающего тела, вероятности выбора

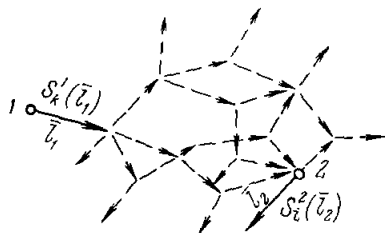


Рис. 6. К концепции функции переноса.

фотоном того или иного пути, т. е. матрицы $w_{ik,n}^{12}$ и $w_{ik}^{12}(l)$, не меняются. Но на каждом из возможных путей появляется добавочная вероятность гибели фотона вследствие его поглощения. Вероятность выживания фотона в акте рассеяния или при среднем пробеге в среде от одного акта рассеяния до другого равна

$$\Lambda = \frac{\sigma}{\alpha + \sigma} = \frac{1}{1 + \beta}, \quad (24)$$

где $\beta = \alpha/\sigma$ — удельная поглощательная способность среды.

Соответственно, вероятность выживания фотона на пути с n актами рассеяния равна Λ^n и полная матрица переноса из 1 в 2 принимает вид

$$P_{ik}^{12} = \sum_{n=1}^{\infty} w_{ik,n}^{12} \Lambda^n. \quad (25)$$

К соотношению вида (25) с неизбежностью приводит для каждого частного случая любое решение уравнения переноса излучения, ведущееся методом последовательного расчета рассеяний возрастающей кратности n ^{7, 48}. Однако в общей форме соотношение (25) было получено и истолковано применительно к потребностям спектроскопии впервые в работах^{11, 49, 50}. Наиболее существенной его особенностью при этом оказывается отчетливое разделение, с одной стороны, индикатрисных и оптико-геометрических эффектов, целиком определяющих вероятности $w_{ik,n}^{12}$, а с другой стороны, — абсорбционных, также целиком учитываемых через вероятность выживания фотона Λ (иногда эту величину не очень удачно называют «альбе́до рассеивающей частицы или элемента объема среды»). Существенно также заметить, что соотношение (25) получается из весьма общих соображений, независимых от уравнения переноса (24), и, следовательно, не связано с теми трудностями обоснования этого уравнения, о которых упоминалось выше. В частности, учет кооперативных эффектов (в том числе когерентного рассеяния под малыми углами), который должен весьма заметно сказаться на форме уравнения (24), не сможет повлиять на форму соотношения (25). Поэтому границы справедливости (25) несравненно шире границ справедливости (24).

Если поглощение имеет место только на пути фотона от одного акта рассеяния до другого, но не в самом акте рассеяния, т. е. если оно зависит не от числа актов рассеяния, а от длины l пройденного фотоном пути, то вероятность выживания фотона заменяется прозрачностью $T(\alpha, l)$ и выражение (25) превращается в

$$P_{ik}^{12}(\alpha) = \int_0^{\infty} w_{ik}^{12}(l) T(\alpha, l) dl. \quad (26)$$

Это соотношение допускает (как это впервые указали Х. Ван-де-Хюльст и В. Ирвин⁵² применительно к функции переноса P_{11}) существенное обобщение, преодолевающее свойственное уравнению переноса (24) ограничение строгой монохроматичностью света. Достаточно в (26) заменить $T(\alpha, l)$ на спектральную функцию пропускания $p(\lambda, \Delta\lambda, l)$, чтобы распространить теорию переноса на случай неразрешенной структуры спектра поглощения:

$$P_{ik}^{12}(\lambda, \Delta\lambda) = \int_0^{\infty} w_{ik}^{12}(l) p(\lambda, \Delta\lambda, l) dl. \quad (27)$$

Если же имеет место поглощение и в акте рассеяния и на пути от одного

акта рассеяния до другого, то, очевидно,

$$P_{ik}^{12}(\lambda, \Delta\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \Lambda_0^n \int_0^{\infty} w_{ik,n}^{12}(l) p(\lambda, \Delta\lambda, l) dl, \quad (28)$$

где $w_{ik,n}^{12}(l)$ — матрица переноса из 1 в 2 в отсутствие поглощения по любому пути длиной l при условии, что на этом пути фотон претерпевает n актов рассеяния, а Λ_0 относится только к самому акту рассеяния.

Выше уже отмечалось, что концепция матрицы переноса позволяет последовательно провести дальнейшее расчленение задачи о переносе излучения в рассеивающей среде на две независимые части^{11-13, 47, 49-51}, а именно — определение величин Λ , $T(\alpha, l)$ или $p(\lambda, \Delta\lambda, l)$, зависящих только от коэффициентов поглощения и рассеяния, и определение матриц $w_{ik,n}(l)$, зависящих только от вида матрицы рассеяния f_{ik} и оптико-геометрических (т. е. измеряемых в масштабах оптических толщ τ ; см. (12)) параметров светорассеивающего тела.

При этом предметом собственно теории переноса остается только задача определения величин $w_{ik,n}(l)$, $w_{ik,n} = \int_0^{\infty} w_{ik,n}(l) dl$ или $w_{ik,n}(l) =$

$= \sum_{n=1}^{\infty} w_{ik,n}(l)$. Для этого может быть использовано уравнение (24) при $k = \sigma$ (т. е. $\alpha = 0$, $\Lambda = 1$), что уже существенно уменьшает объем задачи. Небольшая модификация рассуждений, ведущих к (24), позволяет также заменить это уравнение эквивалентным ему уравнением непосредственно для компонент матрицы $w_{ik}(l)$; см.^{52, 53}. Поведение соответствующей функции переноса $w_{11}(l)$ исследовано, например, Л. М. Романовой^{53, 54}.

Прямое сопоставление соотношений (26) с (16) и (25) с (15) обнаруживает полную аналогию, что сразу же проясняет возможности и пути развития спектрального анализа светорассеивающих веществ. В частности, выявляется полная аналогия функции переноса P_{11} , к которой приводит оптическое исследование любого светорассеивающего тела в монохроматическом свете, с пространственной функцией пропускания $p(\alpha)$, с той только разницей, что, скажем, в случае (25) ее аргументом вместо α становится вероятность выживания (или гибели) фотона.

Однако матрица переноса P_{ik} остается однозначной и монотонной функцией коэффициента поглощения α только в случае статистической непрерывности и макроскопической однородности рассеивающей среды. Первое требование обеспечивает возможность введения коэффициентов α и σ (или k и Λ), а также матрицы рассеяния f_{ik} , отнесенных к единице объема и характеризующих среду как таковую. Для этого необходимо, чтобы масштаб неоднородностей (частиц, пор, волокон) был бы несравненно меньше длины среднего свободного пробега фотона в среде (равной k^{-1} , где k — коэффициент экстинкции). Это требование обеспечивает непрерывность вдоль светового пучка его средней яркости и ее первых моментов при осреднении по поперечным сечениям, размеры которых много меньше k^{-1} , а тем самым и возможность введения понятия об элементарном объеме.

Второе требование сводится к неизменности параметров α , σ и f_{ik} на всем протяжении тела. Нарушение этого требования сразу же ведет к изменению вида матрицы переноса, эквивалентному превращению пространственной функции пропускания в структурную, что, как мы видели, радикально меняет саму постановку спектроаналитической задачи.

Суть изменений, как и в случае структурной функции пропускания, состоит в зависимости T не только от длины пути, но и от его расположения,

вследствие чего разделение энергетических и геометрических эффектов осуществимо лишь вдоль одного луча, но не для всей совокупности возможных путей фотона. Поэтому записи вида (25) или (26) становятся в этом случае некорректными.

С другой стороны, локальные значения величин α , σ и f_{ik} могут быть найдены, очевидно, только из вариации интегральной функции переноса $P_{ik}^{1,2}$ при перемещении точек 1 или 2, что ведет к необходимости решения соответствующего интегрального уравнения. С такой ситуацией мы встречаемся, например, в астрофизических исследованиях звездных и планетных атмосфер, представляющих собой светорассеивающие среды, параметры которых в первом приближении можно рассматривать как сравнительно регулярные функции одной координаты — высоты.

Однако решение подобных интегральных уравнений принадлежит к числу так называемых математически некорректных задач и представляет серьезные трудности^{29, 30}. Недостаточность предосторожностей для их избежания, как правило, приводит к ошибочности результатов. Выполненный с этих позиций анализ показал, что многие из принятых в астрофизике (особенно планетной) методов интерпретации наблюдательных данных не отвечают основным требованиям и не могут обеспечить ни надежности, ни однозначности получаемых сведений (применительно к Венере этот вопрос рассмотрен, например, в⁵⁵). В частности, следует отвергнуть как необоснованные все методы анализа поляриметрических, фотометрических и спектроаналитических данных, базирующиеся только на прямой аналогии с данными лабораторных измерений без доказательства единственности аналогии или без соблюдения требований оптического подобия, ибо при этом в той или иной мере игнорируются особенности самой рассеивающей среды (например, влияние рассеяния на форму полос поглощения^{12, 13, 56-58}). Но даже тогда, когда аналитические методы базируются на детальном решении уравнения переноса, последние обычно относятся к частным сильно идеализированным моделям с априорно заданными свойствами, без экспериментальной проверки соответствия этих предпосылок действительности и без доказательства единственности результатов аналитической процедуры, состоящей, в сущности, в обращении этих результатов. Поэтому поставляемые такими методами данные не заслуживают доверия без специального исследования степени их надежности и чувствительности к помехам.

С этой точки зрения представляются весьма перспективными новые идеи, развиваемые в связи с разработкой методов непосредственного решения обратных задач теории переноса излучения в планетных атмосферах применительно к проблеме использования метеорологических спутников^{29, 30, 59}. Иной путь спектрофотометрического анализа планетной атмосферы путем ее наблюдения в дневных или сумеречных условиях с поверхности планеты или извне (с космических кораблей или с других планет) использован в работах^{43, 60}. Основная идея этого метода состоит в поисках общих (не связанных с априорными представлениями о свойствах среды) приближенных аналитических решений прямой задачи теории переноса в форме, которая допускала бы однозначное обращение и экспериментальное определение параметров, характеризующих строение и состояние среды в конкретных условиях эксперимента. Как показано выше, в отсутствие методов прямого решения обратной задачи теории переноса такой путь представляется единственным перспективным.

Наконец, если рассеивающая или излучающая среда макроскопически не однородна, а имеет статистическую структуру, сама постановка задачи в теории переноса должна измениться. Предметом изучения должны стать связи между статистическими характеристиками (моментами, структур-

ными функциями и пространственными спектрами) поля излучения, с одной стороны, и параметров рассеивающей или излучающей среды, с другой⁶¹. Такая постановка задачи оказалась плодотворной в случаях, когда речь идет о тепловом излучении неоднородной среды и эффектами его рассеяния можно пренебречь^{30, 59}. В общем же случае, когда рассеяние света становится существенным, она еще не нашла себе математического осуществления и пока речь может идти только о предварительных поисках путей аналитического использования пространственных спектров поля рассеянного излучения (см., например,⁶²).

IV. ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ ТЕЛ

Как мы видели, единственным источником спектроаналитической информации о светорассеивающем теле являются его матрицы переноса. Если при этом тело макроскопически однородно, монохроматические матрицы переноса монотонно и взаимно однозначно зависят от коэффициента поглощения светорассеивающей среды или, точнее, от вероятности выживания фотона при распространении света в среде. Действительно, для монохроматического излучения прозрачность $T(\alpha, l)$ имеет прямой смысл вероятности выживания фотона на пути протяженностью l и самая общая форма (28) выражения для $P_{ik}^{1,2}$ приобретает вид (25) с заменой Λ_0 на $\Lambda \cong \cong \Lambda_0 T(k^{-1})$, где k^{-1} — средний пробег фотона между двумя актами рассеяния, как это и следует из прямого решения уравнения переноса в каждом конкретном случае.

Таким образом, соотношение (25) оказывается исходным для любой спектроаналитической задачи¹¹⁻¹³. Поскольку $w_{ik,n}$ зависит только от геометрических параметров тела и величин σ и f_{ik} , характеризующих (так же, как Λ) рассеивающую среду как таковую, результатом решения обратной задачи теории распространения (переноса) излучения в рассеивающей среде может быть в лучшем случае определение оптических параметров этой среды. В отсутствие рассеяния такой шаг приводил непосредственно к оптическим постоянным вещества (в том числе $n(\lambda)$), что открывало прямую возможность доведения спектроаналитической задачи до конца. В случае же светорассеивающих сред результатом анализа оказываются величины α , σ , f_{ik} и необходимость дальнейшего перехода к оптическим постоянным вещества требует преодоления ряда промежуточных ступеней, связанных с привлечением дополнительных теоретических представлений (рис. 7).

Если речь идет о молекулярном рассеянии, обращение к статистической теории в стиле, скажем, Кабанна⁶³⁻⁶⁵, позволяет непосредственно связать параметры среды с тензором поляризуемости молекул, и далее, опираясь на теорию строения молекул, определить их искомые структурные параметры. Точно так же, феноменологическая теория молекулярного рассеяния света в стиле идей Эйнштейна — Смолуховского или Дебая⁶³⁻⁶⁷ устанавливает прямую связь параметров α , σ и f_{ik} с оптическими постоянными вещества и, далее, при помощи теории строения вещества — с искомыми параметрами последнего. Иными словами, в случае молекулярного рассеяния решение спектроаналитических задач, хотя бы в принципе, может быть доведено до завершения.

Значительно сложнее обстоит дело в случае двух или многофазных систем, таких как диспергированные и полимерные вещества или биологические объекты.

Прежде всего, здесь возникает необходимость связать оптические параметры (α, σ, f_{ik}) среды с оптическими параметрами $(\alpha^0, \sigma^0, f_{ik}^0)$ отдельных

ной частицы или неоднородности, что может быть, в принципе, сделано на основе статистической теории рассеяния системой частиц или, как иногда говорят, теории кооперативных эффектов. Однако теория эта находится пока в зачаточном состоянии^{12, 35, 36, 42, 68}.

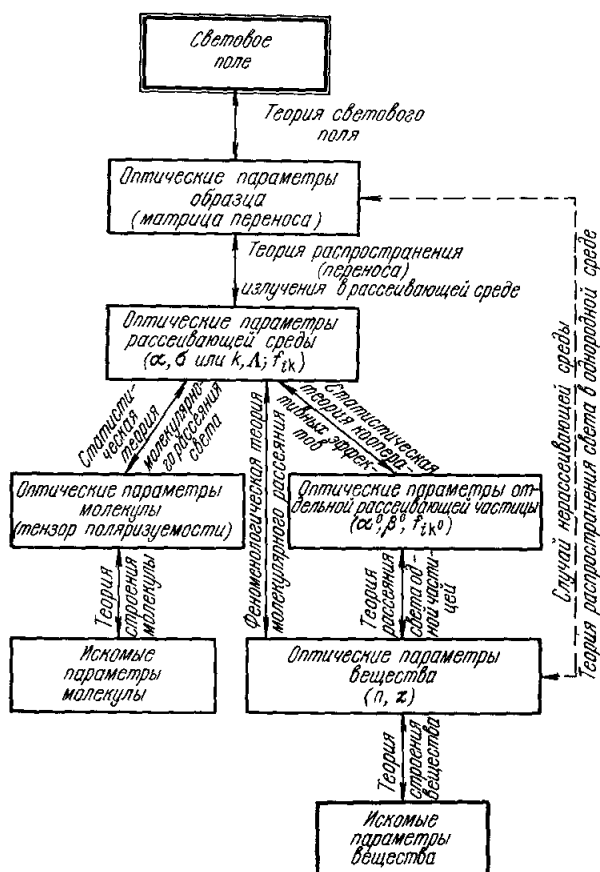


Рис. 7. Схема спектроаналитического эксперимента со светорассеивающими веществами.

шарообразной, эллипсоидальной, цилиндрической^{69, 70}. Решение же обратных задач и здесь наталкивается на серьезные трудности, пути преодоления которых во многом пока не ясны.

Решающее значение имеет то, что оптические свойства частицы сильно зависят от ее формы и, особенно, размеров. Скажем, для частиц, значительно меньших длины волны, удельное поглощение среды $\beta = \frac{1-\Lambda}{\Lambda}$ приближенно пропорционально r^{-3} , где r — радиус частицы, т. е. быстро убывает с увеличением r ⁶⁹. По мере увеличения r , β проходит через минимум в окрестности $r \cong \lambda$ и при $r \gg \lambda$ (если частицы образованы из слабо поглощающего вещества)

$$\beta \cong K \frac{2\pi\kappa}{\lambda} r, \quad (30)$$

где K — фактор формы⁷¹. Если же поглощает не диспергированное, а диспергирующее вещество или адсорбент, покрывающий поверхность частицы, зависимости β от r приобретают иной вид. Кроме того, как β ,

Если среднее расстояние между частицами много больше длины световой волны, имеют место простые соотношения

$$\alpha = N\alpha^0, \quad \sigma = N\sigma^0, \\ f_{ik} = f_{ik}^0, \quad (29)$$

где N — концентрация частиц (α^0 и σ^0 имеют размерность см^2 , тогда как α и σ — размерность см^{-1}). В общем же случае характер этой зависимости не изучен ни теоретически, ни экспериментально. Имеются только отчетливые указания на существенные отступления от (29).

Далее, связь величин α^0 , σ^0 и f_{ik}^0 с оптическими постоянными вещества устанавливается теорией рассеяния света малыми частицами. Прямая задача теории рассеяния подвергнута достаточно подробному изучению, правда, только для частиц простейших форм —

так и коэффициент экстинкции и индикатриса рассеяния сильно зависят от показателя преломления окружающей частицу среды. Это иногда влечет за собой резкие изменения спектрального хода этих величин (см., например, ^{12, 34}), что используется, скажем, при создании светофильтров типа Христиансена. Нельзя также пренебречь влиянием поверхностных явлений на оптические свойства частиц мелкодисперсной фазы.

Следствием зависимости β от r , прежде всего, оказывается сильное влияние распределения частиц по размерам на оптические свойства среды ^{8, 9, 18, 19, 71-77} (оно влияет также на $w_{h,n}$). Особенно наглядно это проявляется в хорошо известном художникам увеличении насыщенности тона и последующем проявлении белесости по мере растирания краски (количественный анализ см. ⁷¹). Более того, как это очевидно из общих соображений и как показали прямые измерения ^{19, 73}, последовательность состояний с возрастающей степенью дисперсности образует непрерывный переход от сплошного твердого тела к газу или (при использовании иммерсии) к раствору, в том числе и в смысле трансформации оптических свойств вещества. Поэтому знание спектра распределения частиц по размерам оказывается необходимым условием решения обратной задачи теории рассеяния света. Столь же сильным оказывается влияние на оптические свойства среды, спектрального хода показателя преломления как самих частиц, так и иммерсии ^{12, 34, 73, 78}.

Это не только вынуждает к проведению вспомогательных измерений, но и существенно осложняет постановку задачи. В самом деле, если среда полидисперсна, соотношения (29) заменяются системой эквивалентных интегральных уравнений первого рода (см., например, ⁴³), методы корректного решения которых разработаны пока далеко не достаточно, если иметь в виду общие для подобных задач трудности ^{29, 30}. Серьезные шаги в этом направлении стали предприниматься только в самое последнее время ⁷⁹.

Таким образом, если речь идет о дисперсных системах, полноценным пока может быть решение только первой части спектроаналитической задачи, а именно, определение оптических параметров светорассеивающей среды как таковой. Современное состояние теории распространения света предоставляет для этого в распоряжение экспериментатора достаточно надежных средств. Их рассмотрение и станет предметом последующей части статьи.

Что же касается возможностей определения оптических параметров самого вещества, то и здесь можно выделить достаточно обширный круг задач, доступных для разрешения, а главное, наметить пути для расширения этого круга. Особое значение при этом имеют два обстоятельства — возможность очертить рамки достоверности, отвергнув необоснованные надежды и несостоятельные рецепты, и возможность обоснованного определения состава экспериментальной информации, обеспечивающей однозначность решения аналитической задачи. Известно, что самой распространенной причиной спектроаналитических ошибок в случае светорассеивающих веществ оказывается именно неоднозначность интерпретации экспериментальных данных вследствие неадекватности состава информации существу решаемой задачи. Пренебрежение этой стороной вопроса оказывается, например, основным пороком обзора ¹⁹, снабженного, кстати, списком литературы, способным только дезориентировать читателя.

Не менее важным представляется и третий вывод. Поскольку теория распространения оперирует параметрами α , σ , f_{ih} , никакое ее развитие не может стать источником дополнительной информации для осуществления последующих этапов спектрального анализа, указанного на рис. 7. Для получения такой информации необходимо в а р ь и р о в а т ь ф и з и

ческое состояние самой исследуемой среды, например, путем ее разбавления, иммерсирования, диспергирования, химического или силового воздействия и т. п. Открывающиеся здесь возможности далеко не изучены и представляются весьма обещающими. Нередкие попытки обойти это обстоятельство (см., например, обзоры ^{8, 12, 14-19}) при ближайшем рассмотрении оказываются построенными на привнесении тех или иных произвольных допущений и не обеспечивают надежности интерпретации данных.

Обратимся теперь к выбору путей для определения оптических параметров светорассеивающей среды. Зная эти параметры и опираясь на теорию переноса, можно (обычно путем численных расчетов) найти матрицу переноса P_{ik}^{12} . Подавляющее число работ по теории переноса посвящено решению этой задачи для различных, более или менее идеализированных моделей рассеивающей среды (см., например, ^{44-46, 48, 52-54, 76, 77}). Легко видеть, что с точки зрения спектроаналитических применений такого рода расчеты полностью аналогичны расчетам спектральной функции пропускания $p(m)$ при детально известной структуре спектра поглощения вещества. И так же, как в случае пользования неразрешенными спектрами, эти расчеты оказываются мало пригодными для решения обратных задач ^{12, 13}.

Идентичным (см. § 1) оказывается и альтернативный путь, состоящий в отыскании таких экспериментально реализуемых ситуаций, для которых матрица переноса (подобно функции пропускания в работах ²²⁻²⁷) аппроксимируется удобным и допускающим обращение аналитическим выражением, играющим, в конечном счете, роль градуировочной кривой, параметры которой находятся из эксперимента. Применительно к спектроскопии светорассеивающих веществ такая постановка вопроса впервые была отчетливо сформулирована автором в работах ^{11, 12, 36, 49, 50, 82, 83} и систематически проводилась им в работах ^{13, 47, 55, 56, 71, 84-88}. Не требуя априорного знания свойств среды и покоясь на прочной основе общей теории распространения света, она обеспечивает возможность достоверного решения обширного круга ранее недоступных спектроаналитических задач. К настоящему времени эти возможности и их теоретическая основа подверглись разностороннему развитию, а также тщательной экспериментальной и теоретической проверке, применительно к широкому набору разнородных объектов и теоретических моделей. Благодаря этому сложилось отчетливое понимание границ применимости соответствующих представлений. В процессе же становления этих представлений особо важную роль сыграли, с одной стороны, экспериментальные ¹⁰ и теоретические ⁸³ исследования особенностей светового режима в глубине светорассеивающей среды и, с другой стороны, идеи В. А. Амбарцумяна, относящиеся к зависимости средней кратности рассеяния от вероятности выживания фотона ⁷, а также сформулированные им принципы инвариантности ⁸⁹.

В прикладной спектроскопии светорассеивающих веществ особо широкое распространение получил третий путь, нередко приводивший к серьезным заблуждениям. Речь идет опять-таки об отыскании приближенной аналитической зависимости $P_{11}(\alpha)$, но уже не на основе общей теории распространения света, а игнорируя ее и апеллируя к наглядным представлениям, не всегда правильно отражающим действительность. При этом источником ошибок обычно оказывается несоответствие условий проведения эксперимента тем реальным физическим предпосылкам, на которых покоится теория.

Наиболее широко используется (и лучше всего обоснована теоретически) формула Гуревича — Кубелки — Мунка ^{2, 4}, являющаяся прямым следствием так называемого двухпоточкового приближения, восходящего

к работам Шустера и Шварцшильда (см. ¹²) и в явной или неявной форме использованного в работах А. А. Гершуна ¹, М. М. Гуревича ², П. Кубелки и Ф. Мунка ⁴, Б. И. Степанова и его учеников ^{8, 9} и в целом ряде других работ. Следует подчеркнуть, что названные работы, а также многочисленные основанные на них экспериментальные и теоретические изыскания (см. обзоры ^{14, 15, 17-19}) сыграли исключительно большую эвристическую роль в процессе становления современных представлений.

Однако Е. С. Кузнецов показал ⁹⁰, что двухпотоковое приближение справедливо исключительно при пространственной неизменности угловой структуры поля излучения в среде, откуда появляются своеобразные ограничения (требование квазидиффузности) на условия освещения рассеивающей среды ^{12, 13}.

В этих условиях действительно получается простое соотношение, связывающее функцию переноса P_{11} с коэффициентом поглощения α . Но, как показывает анализ ^{12, 56}, параметры этого соотношения в свою очередь зависят от α , что делает его, строго говоря, непригодным для спектроаналитических целей, вопреки, скажем, утверждениям авторов обзора ¹⁹. Правда, если ограничиться очень малым удельным поглощением и проследивать лишь относительные изменения α , формула Гуревича — Кубелки — Мунка оказывается справедливой ^{12, 56}, о чем свидетельствует также обширный материал экспериментальных исследований (см. обзоры ¹⁴⁻¹⁹), но только применительно к альбедо бесконечно толстого слоя большой протяженности и в условиях его диффузного (точнее, квазидиффузного ¹³) освещения. Можно указать немало экспериментов, иллюстрирующих заведомое несоответствие двухпотокового приближения действительности при отступлении от этих требований. Тем не менее многие авторы (например, ¹⁹) продолжают настойчиво рекомендовать и использовать это приближение, не считаясь с границами его состоятельности.

V. КОНКРЕТНЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Реализация изложенной выше программы оказывается возможной только при вполне определенных, но достаточно разнообразных экспериментальных ситуациях, выбор между которыми обуславливается конкретными свойствами объекта (кстати, также поддающимися обычно варьированию) и существом аналитической задачи. Ниже схематически обрисованы возможности и условия применения некоторых из уже разработанных методов.

А. Метод узкого направленного пучка

Это наиболее традиционный метод, но его использование требует некоторых предосторожностей.

Оптические явления, сопровождающие распространение в рассеивающей среде узкого направленного пучка, подробно рассмотрены в ⁹¹ и цикле работ ⁹². Если угол раствора пучка достаточно мал и его поперечное сечение существенно меньше k^{-1} , то преобладающее количество рассеянных веществом фотонов безвозвратно покидает пучок. Поэтому до оптических расстояний τ порядка нескольких единиц можно не принимать во внимание кратного рассеяния света ⁹¹. Это означает, что в правой части уравнения (21) сохраняется только первое слагаемое, а если приемное устройство перехватывает весь пучок, оказывается справедливым закон Бугера (4) с заменой α на k . Однако, как показали Д. К. Беридзе

и М. И. Шапаронов⁹³, при достаточно больших τ даже в очень узком (например, внутри капилляра) пучке сохраняется только многократно рассеянный свет и устанавливается состояние, аналогичное глубинному режиму, но с измененным за счет потери фотонов коэффициентом затухания^{92, 93}, что вновь ведет к закону типа (4), но с заменой коэффициента экстинкции на некоторую другую величину.

Таким образом, установка типа изображенной на рис. 4 позволяет непосредственно определять коэффициент экстинкции $k = \alpha + \sigma$, но при условии $d \ll k^{-1}$ и kL не более нескольких единиц, причем оптимальная чувствительность достигается при $kL \cong 1$ ³.

Далее, еще А. А. Гершун⁹⁴ обратил внимание на то, что вследствие конечности апертуры приемного устройства (диафрагмы 4 на рис. 4) и сильной вытянутости индикатрисы рассеяния часть однократно рассеянного средой света все же попадает на приемник, в результате чего измеряемое значение $k_{\text{изм}}$ оказывается меньше действительного, т. е. $k_{\text{изм}} = k - \Delta k$. Многочисленные экспериментальные и теоретические оценки показали, что Δk зависит не только от параметров установки, но и от изменчивых свойств среды, а отсюда и от длины волны. Поэтому, скажем, в присутствии крупноканельной фракции водного аэрозоля измерения прозрачности атмосферы по яркости Солнца приводят к искаженным результатам из-за больших угловых размеров последнего, тогда как измерение по звездам или измерение по Солнцу, но в отсутствие крупных капель, практически свободны от ошибок. Оказывается⁹⁵, что если угловой раствор светового пучка не превышает нескольких угловых минут и если вести измерения k , постепенно уменьшая диаметр диафрагмы 4 (рис. 4), экстраполяция $k_{\text{изм}}$ в область малых раскрытий диафрагмы обеспечивает устранение погрешности при измерениях коэффициента экстинкции.

Пока влияние кратного рассеяния света пренебрежимо мало, измерения яркости и поляризации рассеянного света, исходящего от пучка в различных направлениях, позволяют также определять компоненты матрицы рассеяния f_{ik} и их угловые зависимости (в том числе индикатрису рассеяния f_{11})⁹¹, а после интегрирования по углам — и коэффициент рассеяния σ . Однако экспериментальные установки обычно не позволяют распространить измерения на очень малые углы рассеяния (меньше $7-10^\circ$). Это ведет к существенному искажению величины σ и ее спектрального хода, ибо в пределах этого интервала углов, как правило, концентрируется около половины всей мощности рассеиваемого света⁹⁵⁻⁹⁷. Введение поправки на рассеяние света под малыми углами обеспечивается тем же приемом, что и введение поправки при измерении k ⁹⁵. Таким образом, измерения с направленным пучком позволяют одновременно измерять k и σ , откуда (при $\beta \gg 1$) может быть найдено и α .

Б. Методы, основанные на использовании рассеяний малой кратности

Подстановка (24) в (25) приводит выражение для матрицы переноса к виду

$$P_{ik} = \sum_{n=1}^{\infty} w_{ik,n} \left(\frac{1}{1+\beta} \right)^n. \quad (31)$$

По мере увеличения удельного поглощения β вклад многократно рассеянного света в матрицу переноса убывает и тем быстрее, чем больше кратность рассеяния n . К этому эффекту, в сущности, и сводится влияние β на яркость, угловые характеристики и поляризацию отражаемого или пропускаемого рассеивающей средой света^{12, 13, 49, 50}.

Это сразу же становится очевидным, если сопоставить (31) с (15) и обратиться к рис. 4а. Отсюда, в частности, следует, что спектральный состав диффузно отражаемого или пропускаемого рассеивающим веществом света определяется, с одной стороны, спектральным ходом β (но не α), а с другой, характером зависимости $w_{ih,n}$ от n . Как показал В. А. Амбарцумян⁷, средняя кратность рассеяния при отражении от полубесконечной среды в случае сферической индикатрисы рассеяния и диффузного освещения равна

$$\bar{n} = \sqrt{1 + \beta^{-1}}, \quad (32)$$

т. е. однозначно зависит от β . (При иных индикатрисах рассеяния или направленном освещении поверхности при β появляется коэффициент.)

Величины же $w_{ih,n}$ определяются, как мы видели, размерами тела и условиями его обучения и наблюдения. Сокращение оптических размеров тела ведет, в частности, к уменьшению вероятности длинных пробегов фотона, т. е. к исчезновению коэффициентов $w_{ih,n}$ с большой кратностью рассеяния, а тем самым и к уменьшению $\bar{n}$. А так как именно соотношением вкладов рассеяний разной кратности в P_{ih} (т. е. величиной $\bar{n}$) определяются спектральные, угловые и поляризационные характеристики диффузно отражаемого средой света, изменения размеров тела ведут качественно к тем же следствиям, что и изменения β ¹¹⁻¹³.

Таким образом, если β велико или оптические размеры тела малы (хотя бы в одном измерении), можно ограничиться в (31) учетом только немногих первых членов разложения, что сразу же приводит к простым и удобным для аналитических целей выражениям^{49, 50}.

а) О т р а ж е н и е о т т о л с т о г о с л о я с и л ь н о п о г л о щ а ю щ е г о в е щ е с т в а. Если $\beta \gg 1$, то согласно (32) $\bar{n} < 2$ и можно ограничиться первыми двумя членами разложения (31), что приводит к выражению для коэффициента яркости r поверхности рассеивающего вещества с большим удельным поглощением^{49, 50}:

$$r(\beta) = r_0 \frac{1 + \beta/Q}{(1 + \beta)^2}, \quad (33)$$

где r_0 и Q — постоянные, зависящие от вида матрицы рассеяния f_{ih} и направлений облучения и наблюдения вещества. При $\beta \gg 1$ это выражение превращается в

$$r(\beta) = \frac{1}{4\pi} \frac{\mu}{\mu + \mu_0} f_{11} \beta^{-1}, \quad (34)$$

где $\mu_0 = \cos \theta_0$, $\mu = \cos \vartheta$, а θ_0 и ϑ — углы, образуемые направлениями облучения и наблюдения с нормалью к поверхности. Приведенные соотношения хорошо подтверждаются экспериментом, так же как и очевидное для смеси нескольких компонент (или полидисперсной смеси) соотношение

$$\beta = \frac{\alpha}{\sigma} = \frac{\sum \alpha_i C_i}{\sum \sigma_i C_i}, \quad (35)$$

где C_i — относительные концентрации i -й компоненты. Примеры⁸² приведены на рис. 8. Сочетание (33) с (35) позволяет, варьируя концентрацию смеси (например, разбавляя среду непоглощающей или нерассеивающей компонентой), осуществлять количественный анализ^{11-17, 82}.

Из (31) и (34) получается также^{49, 50}, что при $\beta \gg 1$ степень поляризации отраженного света при облучении поверхности неполяризованным светом

$$p(\beta) \cong p_\infty \frac{A + \beta}{B + \beta}, \quad (36)$$

где обычно $A \ll B$ и $p_\infty = f_{21}/f_{11}$ — поляризация света при однократном рассеянии в том же направлении. Вытекающая отсюда зависимость p (β) («эффект Умова») также может быть использована в аналитических целях ¹¹, но нуждается в более детальном исследовании.

Соотношение (31) и все его следствия справедливы, если поверхность рассеивающей среды не совпадает с границей фазового раздела (т. е. если показатели преломления диспергирующей фазы и среды над поверхностью одинаковы; скажем, для порошка — воздух или для эмульсии — одинаковая жидкость). В этом случае отраженный свет создается только рассеяния-

ми различной кратности (см. (31)), ибо отражения от границы раздела («внешней компоненты», по терминологии А. С. Топорца ⁹⁸) не существует ¹¹. Наоборот, если имеется зеркальная или шероховатая фазовая граница (например, поверхность молока или стекла), то ее

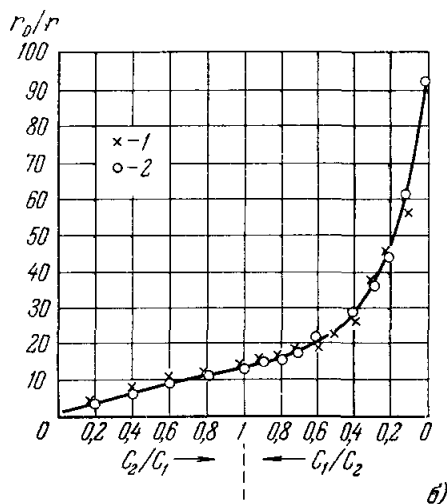
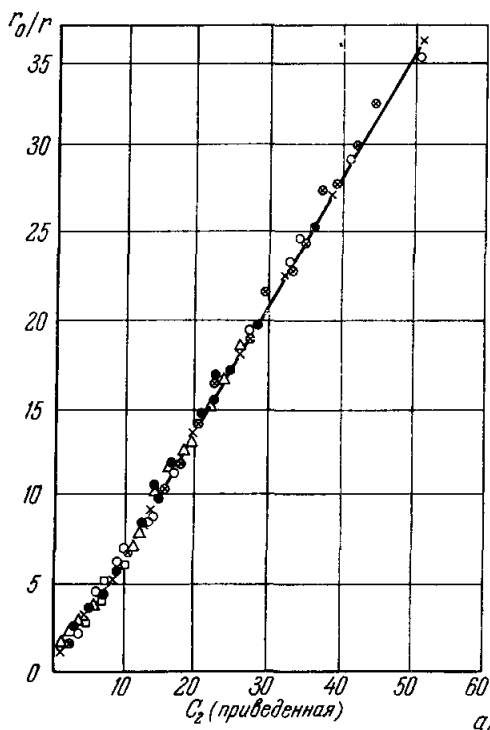


Рис. 8. Зависимости $\frac{r_0(\beta=0)}{r(\beta)}$ от концентрации примеси:

а) молоко в различных участках спектра с примесями разных красителей. По оси абсцисс — приведенная концентрация красителя, пропорциональная β ; б) смеси окиси магния (C_1) с сажой (C_2); 1 — измеренные значения, 2 — значения, вычисленные по (33) и (35).

роль необходимо учитывать особо. Не касаясь многочисленных работ, посвященных этому вопросу, отметим, что проверенных методов или критериев для отделения объемных эффектов от поверхностных пока не существует и в аналитических исследованиях следует, по возможности, устранять влияние поверхности (например, иммерсией ⁹⁹). Следует также иметь в виду возможность образования квазизеркального отражения от рассеивающей среды ¹² или ее шероховатой поверхности ¹⁰⁰.

б) Тонкий слой светорассеивающего вещества. Если протяженный слой светорассеивающего вещества равномерно освещен и если его геометрическая толщина удовлетворяет условию $\sigma L \ll \ll 0,1$, то также можно ограничиться учетом только однократного рассеяния света, что приводит к соотношениям (см., например, ⁴³)

$$I \cong \frac{E}{4\pi} \frac{f_{11}}{1+\beta} \frac{1 - e^{-\frac{kL}{\mu + \mu_0}}}{\mu + \mu_0} \quad (37)$$

для яркости диффузно отраженного света и

$$I \cong \frac{E}{4\pi} \frac{f_{11}}{1+\beta} \frac{e^{-\tau/\mu} - e^{-i/\mu_0}}{\mu - \mu_0} \quad (38)$$

для яркости диффузно пропускаемого слоем света, где E — освещенность слоя. Если, кроме того, $\alpha L \ll 1$, оба выражения приводятся к одинаковому виду

$$I \cong \frac{E}{4\pi} \frac{f_{11}}{\mu\mu_0} \sigma L \left[1 - \frac{kL}{2} \frac{\mu + \mu_0}{\mu\mu_0} \right], \quad (39)$$

лишь слабо зависящему от α , что позволяет достаточно уверенно измерять σ . Добавим, что так как обе схемы эксперимента (а и б) соответствуют ограничению однократным рассеянием, они позволяют определять также матрицу рассеяния.

В. Спектроаналитическое использование измерений светового поля внутри рассеивающей среды

В некоторых случаях физические свойства среды (например, газообразной или жидкой) допускают введение внутрь нее измерительной аппаратуры. Это открывает дополнительные возможности для проведения спектроаналитических экспериментов. Но их реализация требует соблюдения некоторых условий, связанных с техникой эксперимента, а именно, для этого необходимо, чтобы $\beta \ll 1$ и $kl \ll 1$, где l — характерный размер измерительного прибора. Нарушение этих условий тотчас ведет к существенному искажению результата.

а) Определение коэффициента поглощения по дивергенции светового вектора. Еще А. А. Гершун¹⁰¹ обратил внимание на то, что коэффициент поглощения α рассеивающей среды связан с дивергенцией введенного им светового вектора E (пропорционального вектору Пойнтинга) простым соотношением $\alpha\Phi = \text{div } E$, где Φ — так называемая «сферическая облученность» в данной точке среды, легко измеряемая при помощи разработанного в 1936 г. А. А. Гершуном⁹⁴ сферического фотометра. Если среда образует плоский слой большой протяженности и если этот слой равномерно освещен сверху, то соотношение принимает удобный для эксперимента вид, непосредственно вытекающий из анализа уравнения переноса излучения^{12, 83},

$$\alpha = k' \frac{E_{\downarrow} - E_{\uparrow}}{\Phi}, \quad (40)$$

где $E_{\downarrow}$ и $E_{\uparrow}$ — освещенности горизонтальной площадки сверху и снизу соответственно и

$$k' = - \frac{d \ln E_{\downarrow}}{dz} \quad (41)$$

— коэффициент затухания на данной глубине *).

Справедливость соотношения (40) неоднократно подвергалась прямой экспериментальной проверке, в частности, для глубинного светового режима¹⁰³, когда k' не зависит от глубины (рис. 9). Существенно, что все величины, стоящие в правой части (40), поддаются непосредственному измерению, благодаря чему этот метод оказался пока единственным, обеспечивающим, например, надежные результаты при измерениях спектров

*) Согласно¹⁰² к аналогичному выводу пришел в 1957 г., но не опубликовал его Р. Прейзендорфер.

поглощения морской воды^{102, 104, 105}. Если условия освещения неоднородны (скажем, среда освещается ограниченным световым пучком), измерительная процедура несколько усложняется, не меняя своего существа¹⁰⁶.

б) Измерения в глубинном режиме. В 1933 г. В. В. Шулейкин¹⁰⁷ отметил (см. также^{1, 44-46, 108}, что в глубине рассеивающей среды устанавливается асимптотический световой режим, характеристики которого определяются свойствами самой светорассеивающей среды и не зависят от условий ее освещения. Далее оказалось^{10, 12, 13, 83, 84}, что глубинный световой режим принадлежит к числу именно тех ситуаций, когда уравнение переноса допускает приближенное решение в удобном для спектروаналитических целей виде.

Характерное для глубинного режима экспоненциальное затухание освещенности с глубиной происходит с независимым от глубины коэффициентом затухания k' , существенно отличающимся от коэффициента экстинкции, а именно,

$$k' = \gamma k, \quad (42)$$

где при $\beta \ll 1$

$$\gamma \cong \sqrt{\frac{\alpha}{qk}} \cong \sqrt{\frac{\beta}{q}} \quad (43)$$

и q — постоянная, зависящая только от вида матрицы рассеяния f_{ik} и тесно связанная с формой тела яркости света, рассеянного в глубине среды. Последнее не меняет свою форму с глубиной и при малых β имеет вид^{83, 12}

$$I(\mu) \cong \text{const} [1 + a(\mu) \gamma], \quad (44)$$

где $a(\mu)$ — нечетная функция косинуса μ угла между направлением

визирования и осью z (зависящая только от f_{ik}), причем $q = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \mu a(\mu) d\mu$.

Для симметричных индикатрис рассеяния $q = 1/3$; для асимметричных индикатрис q растет с увеличением вытянутости индикатрисы, достигая, скажем, для туманов и мелкодисперсных порошков значений около 1,5, а для более крупнодисперсных сред — нескольких единиц.

Из (42) и (43) следует, что $k' \cong \sqrt{\frac{\alpha k}{q}}$ или

$$\frac{\alpha}{q} = \frac{k'^2}{k}. \quad (45)$$

Это соотношение, подтвержденное, как и остальные, неоднократно экспериментом (рис. 10), может служить, как показала В. А. Тимофеева¹⁰⁹, удобным средством измерения α (посредством, например, введения в среду добавочного нерассеивающего красителя). Особенно эффективным этот метод может быть при очень малых α , когда в сочетании с искусственным замутнением среды непоглощающей сильно рассеивающей примесью (или, добавим, в условиях критической опалесценции) порог чувствительности по α снижается на полтора-два порядка величины, по сравнению с доступным в отсутствие рассеяния, что легко видеть из (42) и (43).

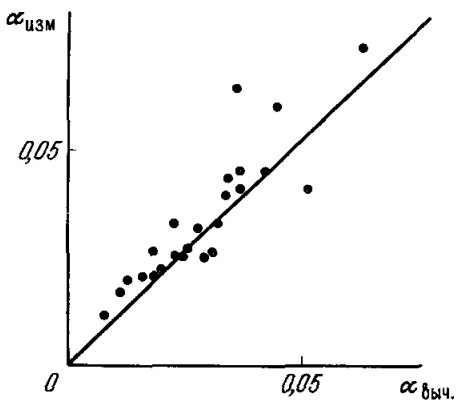


Рис. 9. Сопоставление измеренных непосредственно и найденных по формуле (40) значений α .

Далее, из (41) — (43) следует:

$$\beta = \frac{1}{4q} \left(\frac{E_{\downarrow} - E_{\uparrow}}{\Phi} \right)^2, \quad (46)$$

что также удобно для определения β . Кроме того, согласно (44) увеличение β ведет к вытягиванию тела яркости, а тем самым и к монотонной зависимости от β степени поляризации света в глубинном режиме^{83, 12, 110}.

Наконец, освещенность сверху на достаточно большой глубине z , в зоне глубинного режима, равна¹³

$$E_{\downarrow}(z) = E_0 g(\mu_0) e^{-x}, \quad (47)$$

где E_0 — освещенность поверхности,

$$x = \gamma\tau = \gamma kz \quad (48)$$

и $g(\mu)$ — функция, характеризующая угловое распределение света, выходящего из толстого слоя мутной среды, и зависящая только от вида матрицы рассеяния, но не от α ^{13, 99, 111}. Соотношения (47) и (48) определяют спектральный ход освещенности на данной глубине z .

Однако (47), как и (42), справедливо только в «бездонной» среде. В присутствии находящегося на глубине L черного дна для высоты $z' < L$ над уровнем дна имеем¹³

$$E_{\downarrow} = E_0 g(\mu_0) \frac{\text{sh}(x' + y)}{\text{sh}(x_0 + y)}, \quad \frac{d \ln E_{\downarrow}}{dz} = -k' \text{cth}(x' + y), \quad (49)$$

где $x' = \gamma kz'$, $x_0 = \gamma kL$, k' определяется соотношениями (42) и (43), а

$$y = l\gamma \quad (l = 4q). \quad (50)$$

Г. Спектроскопия толстых слоев рассеивающих веществ с малым удельным поглощением

Приведенные в предыдущем разделе простые соотношения получены⁸³ в результате разложения решения уравнения переноса (21) по степеням γ и ограничения первыми членами разложения. Сопоставляя (43) с (32), легко видеть, что при $\beta \ll 1$ γ обратно пропорционально средней кратности рассеяния $\bar{n}$ ^{12, 13}. Иными словами, физический смысл приведенной к этим соотношениям операции сводится к переразложению матрицы переноса (31) по степеням величины $(\bar{n})^{-1}$, малой при $\beta \ll 1$. Очевидно, эта процедура может быть распространена и на любую матрицу переноса при условии $\bar{n} \gg 1$, т. е. малого удельного поглощения и больших геометрических размеров тела. При этом следует учесть, что средняя кратность рассеяния согласно (31) будет различной для разных компонент матрицы переноса, причем имеет место указанное В. А. Амбарцумяном⁷ (для P_{11}) соотношение

$$n_{ik} = -(1 + \beta) \frac{d \ln P_{ik}}{d\beta}. \quad (51)$$

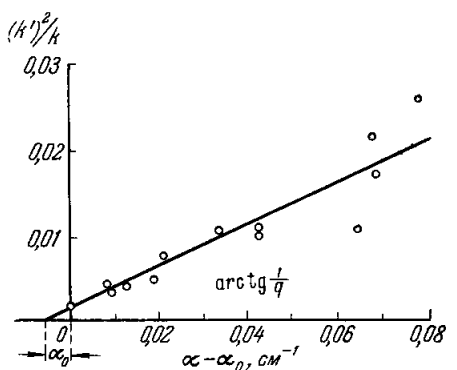


Рис. 10. Зависимость отношения $\frac{k'^2}{k}$ от $(\alpha - \alpha_0)$ для окрашенного молока. α_0 — коэффициент поглощения неокрашенного молока.

Осуществление этой программы с учетом теории инвариантности В. А. Амбарцумяна и теоремы взаимности позволило^{12, 13, 47, 56, 82} получить в достаточно простой аналитической форме приближенные решения уравнения переноса для матриц отражения и пропускания света толстым слоем рассеивающей среды с малым удельным поглощением. Соответствующие решения были подвергнуты широкой экспериментальной проверке на самых разнородных объектах^{12, 13, 56, 58, 71, 99, 112, 113} и др. и проверке путем машинного решения уравнения переноса для некоторых моделей^{77, 111} и др. При этом было установлено^{56, 58, 99, 111, 112}, что, во всяком случае для образцов, альbedo которых выше 0,6—0,7 (это соответствует $\bar{n} \gtrsim 7 \div 10$), полученные соотношения отвечают действительности с весьма высокой точностью. При этом общность полученных соотношений делает область их применения практически неограниченной, что позволяет их рекомендовать для внедрения в спектроскопическую практику.

Помимо требования малости β , возможность применения описываемых ниже методов связана с соблюдением следующих условий: $\sigma L \gtrsim 5$, $d \gg k^{-1}$ и $d \gg L$, где d — поперечное сечение образца. При этом существенно однородное освещение всей поверхности образца и ограничение наблюдаемой части его поверхности областью, границы которой отстоят от границ образца по крайней мере на расстояние $(50 \div 100) k^{-1}$. Последнее требование и требование $d \gg L$ могут быть сняты, если боковые поверхности образца одеты в зеркальный или диффузный отражатель с альbedo, возможно приближающимся к единице и, во всяком случае, намного превышающим альbedo образца.

В качестве фотометрических характеристик образца удобно выбрать следующие^{13, 43} линейные образования из возможных функций переноса P_{11} .

1. Коэффициенты яркости для диффузно отраженного ($r(\mu, \mu_0)$) и диффузно пропускаемого ($t(\mu, \mu_0)$) света, определяемые как отношения яркости I рассеянного образцом в данном направлении света к освещенности поверхности образца.

2. Коэффициенты диффузного отражения $R(\mu_0)$ и пропускания $T(\mu_0)$ по потоку при направленном освещении:

$$T(\mu_0) = 2\pi \int_0^1 \mu t(\mu, \mu_0) d\mu, \quad R(\mu_0) = 2\pi \int_0^1 \mu r(\mu, \mu_0) d\mu.$$

3. Диффузное пропускание $\mathcal{T}$ и альbedo $\mathcal{R}$ при квазидиффузном освещении (т. е. освещении, при котором угловая структура светового поля идентична с угловой структурой светового поля в глубинном режиме для данного образца), определяемые как отношение световых потоков, отражаемых или пропускаемых единицей поверхности образца, к освещенности его поверхности.

При оговоренных выше условиях с точностью до величины порядка γ^3 имеют место соотношения¹³:

$$\mathcal{T} = \frac{\text{sh } y}{\text{sh}(x+y)}, \quad \mathcal{R} = \frac{\text{sh } x}{\text{sh}(x+y)}, \quad (52)$$

$$T(\mu_0) = g(\mu_0) \mathcal{T}, \quad R(\mu_0) = e^{-y} - T(\mu_0) e^{-x-y}, \quad (53)$$

$$t(\mu, \mu_0) = \frac{1}{\pi} g(\mu) T(\mu_0), \quad r(\mu, \mu_0) = \frac{h}{\pi} e^{-sy} - t(\mu, \mu_0) e^{-x-y}, \quad (54)$$

где g , h и s — функции направлений облучения и наблюдения, зависящие только от вида матрицы рассеяния (см.^{13, 99, 111, 112}). Представление о харак-

тере поведения этих функций дают рис. 11, а, б и в, заимствованные из ⁹⁹. Важно иметь в виду, что параметры q , g , h и s значительно легче поддаются экспериментальному определению, чем входящая в (21) угловая зависимость компонент матрицы рассеяния f_{ih} и сравнительно мало чувствительны к ее вариациям. В частности, для широкого класса объектов приближенно ¹³ $g(\mu) \cong \frac{1}{3} + \mu$.

Отметим, что (52) (в отличие от (53) и (54)) справедливо для образцов любой толщины. Однако если квазидиффузное освещение заменить диффузным, то при достаточно малых β (т. е. больших $\mathcal{R}$)

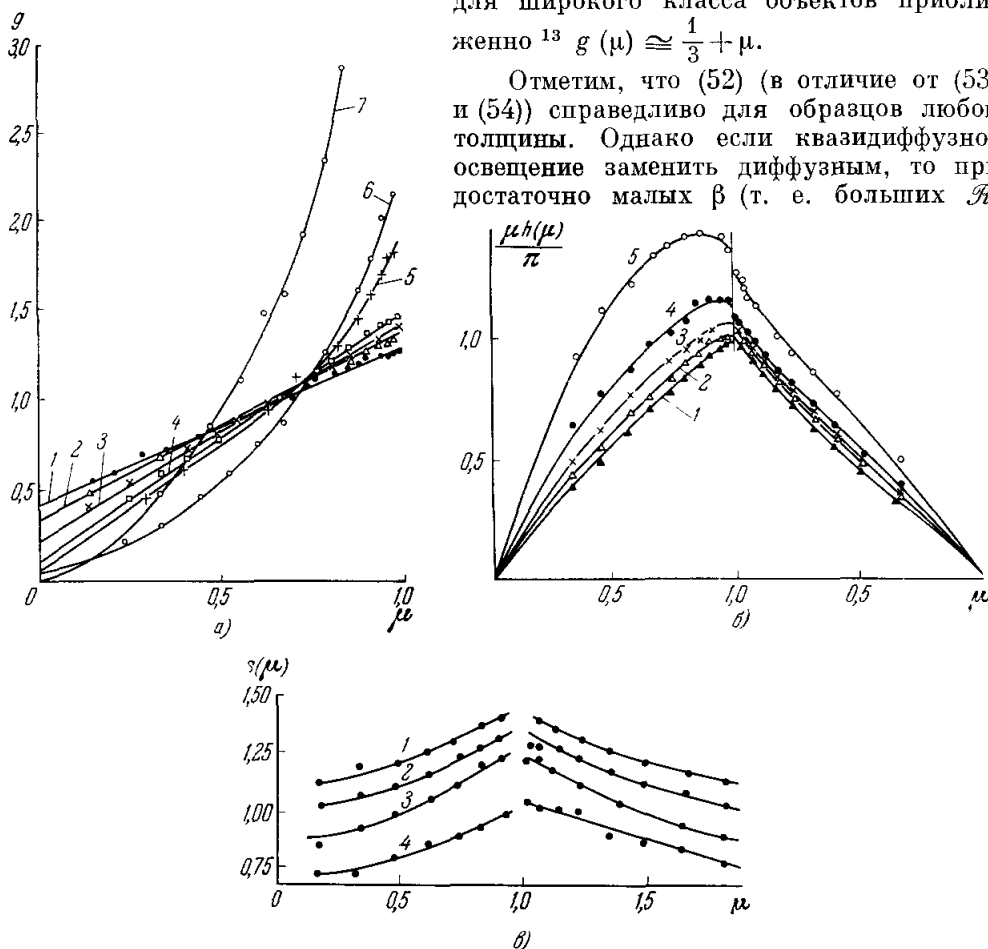


Рис. 11. Поведение параметров g , h и s :

а) зависимости $g(\mu)$ при $\mu_0 = 1$ для порошков разных стекол в иммерсиях. Относительные показатели преломления: 1 — 1,624; 2 — 1,518; 3 — 1,4586; 4 — 1,14; 5 — 1,09; 6 — 1,03; 7 — 1,01 (в последних случаях недостоверно выполнение условия $\sigma L \gg 5$); б) зависимости $\frac{\mu h(\mu)}{\pi}$ от μ (в плоскости падения) для порошка стекла БС-10 в воде при различных μ_0 : 1 — 1,0; 2 — 0,98; 3 — 0,92; 4 — 0,82; 5 — 0,67; в) зависимости s от μ (в плоскости падения) для молока при различных μ_0 : 1 — 1,0; 2 — 0,92; 3 — 0,82; 4 — 0,67.

соотношения (52) становятся справедливыми (и то приближенно) только для не слишком тонких образцов. Если образец находится на диффузно отражающей поверхности с альбедо, не равным нулю, формулы усложняются ^{13, 55, 87}.

Следует особо отметить два предельных случая:

1. $x \ll 1$, $y \ll 1$;

$$\mathcal{T} = \frac{l}{\tau + l} \frac{1 + \frac{2}{3} l \beta}{1 + \frac{2}{3} \frac{(\tau + l)^2}{l} \beta}; \quad \mathcal{R} = \frac{\tau}{\tau + l} \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{\tau^2}{l} \beta}{1 + \frac{2}{3} \frac{(\tau + l)^2}{l} \beta}, \quad (55)$$

2. $x \gg 1$, $y \ll 1$;

$$\mathcal{T} = 2ye^{-x}, \quad \mathcal{R} = e^{-y}(1 - 2ye^{-2x}). \quad (56)$$

При направленном освещении и наблюдении вместо последнего соотношения согласно (54), (50) и (43) имеем

$$\ln \frac{r(\beta)}{r(\beta=0)} = -4sq^{1/2} \sqrt{\beta} \quad (57)$$

а в случае сравнительно крупных частиц из слабо поглощающего материала согласно (30) приближенно^{13, 71}

$$\ln \frac{r(\beta)}{r(\beta=0)} = -4sq^{1/2} \sqrt{K \frac{2\pi}{\lambda} \kappa r} \quad (58)$$

Степень и границы справедливости приведенных соотношений видны из примеров, приведенных на рис. 12.

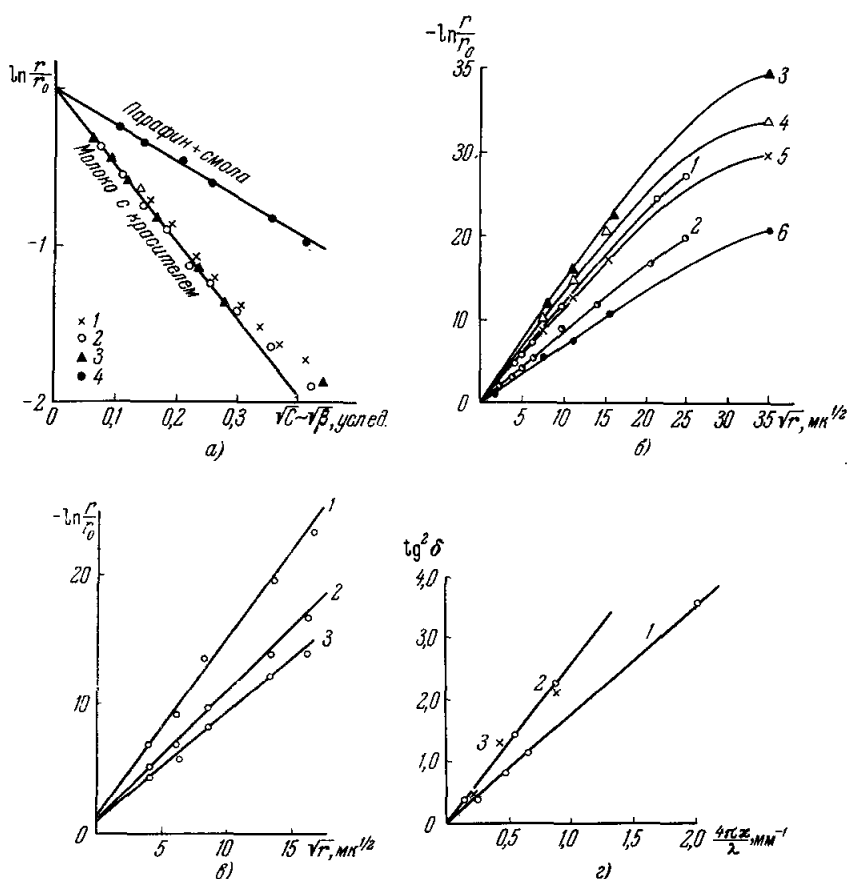


Рис. 12. Влияние концентрации C красителя (а), размеров частиц (б и в) и показателя поглощения κ на коэффициент яркости толстого слоя:

а) по пересчитанным данным⁷². Молоко с кристалл-фиолетом (1) и тушью (2 и 3) — разные светофильтры; б) стеклянные порошки в разных участках спектра по данным⁷² (1 и 2 — разные светофильтры) и⁷³ (3 — 0,7 мк, 4 — 0,8 мк, 5 — 0,6 мк, 6 — 0,55 мк); в) смесь стеклянных порошков по данным⁷⁴ (1 — 650 мк, 2 — 450 мк, 3 — 525 мк); г) зависимость $\lg^2 \delta$ (δ — угол наклона кривых на рис. 12, б и в) от $\frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ по данным⁷¹.

В формулах (52) — (56) α и σ фигурируют только в виде величин x и y . Следовательно, вариации условий эксперимента могут влиять только

на вид параметров, связывающих эти величины с измеряемыми. Но в любом случае результатом измерений могут быть только две величины, а именно ⁵⁶:

$$\alpha = \frac{xy}{4L} \quad \text{и} \quad \Sigma \equiv \frac{\sigma}{l} = \frac{x}{Ly}. \quad (59)$$

Для определения l требуется эксперимент иного типа.

При этом рассеивающая среда играет роль многоходовой кюветы, в которой эффективное число ходов зависит от β . Порог чувствительности

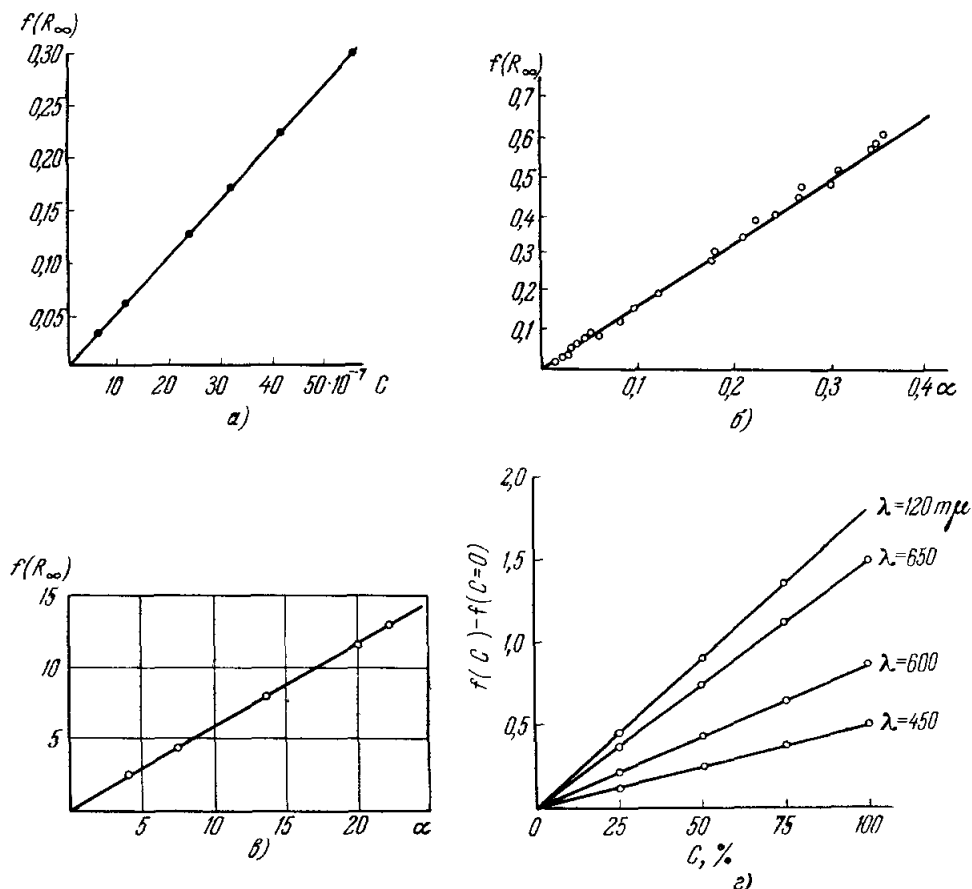


Рис. 13.

а) Линейная зависимость $f(R_\infty)$ от C при $\beta \ll 1$; б) нарушение линейной зависимости $f(R_\infty)$ от α при увеличении β ; в) линейная зависимость $f(R_\infty)$ от α при $\beta \gg 1$; г) линейная зависимость разности $f(C) - f(C=0)$ от C для смеси окрашенного и неокрашенного стеклянных порошков.

по α — наименьший для $\mathcal{R}$ при $x \rightarrow \infty$ (он равен $\alpha \cong 10^{-4} \Sigma$), тогда как относительная чувствительность $\delta\alpha/\alpha$ — наибольшая при измерениях $\mathcal{T}$ и $x \gg 1$ ($\delta\alpha_{\text{порог}} \cong \frac{10^{-2}\sqrt{\alpha}}{L\sqrt{\Sigma}}$). Это соответствует при сопоставлении с законом Бутера в отсутствие рассеяния увеличению эффективного пути светового луча в среде в $\sqrt{\Sigma/\alpha}$ раз ^{56, 58, 88}, следствием чего является, в частности, изменение формы линий и полос поглощения ^{12, 13, 58, 114}. Вопросы чувствительности обсуждаются также в ¹²³.

Поскольку речь идет о сравнительно слабо поглощающих образцах, для измерений удобно использовать фотометрический шар¹¹⁵, причем поглощательная способность образца в условиях его диффузного освещения $\mathcal{A} = 1 - (\mathcal{T} + \mathcal{R})$, а для направленного освещения $\mathcal{A} = 1 - (T + R)$, в соответствии с (52) и (53).

Формулы (52) по внешнему виду аналогичны получаемым при помощи двухпоточкового приближения^{1, 2, 4}. Однако в действительности они принципиально отличаются от последних, так как учитывают в явном виде

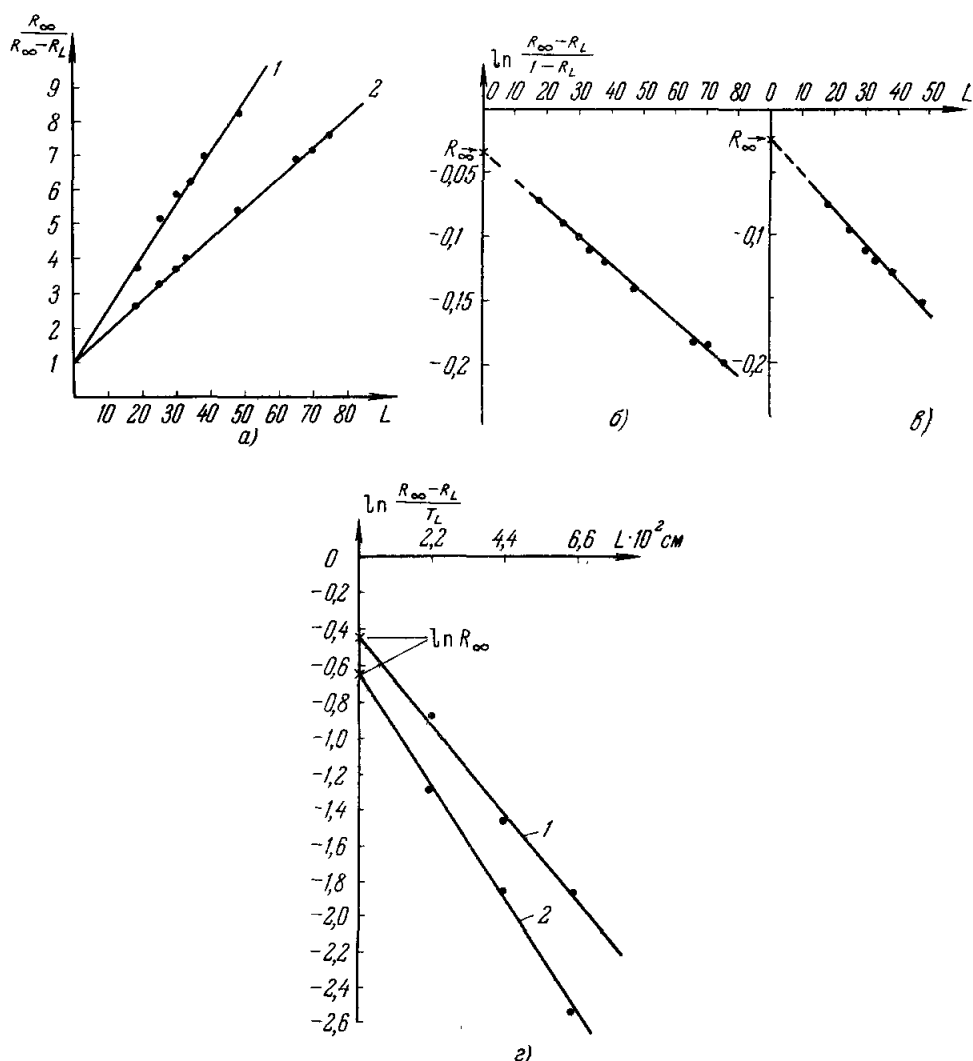


Рис. 14. Примеры использования соотношений (61) и (62) для двух участков спектра:

а) слой окиси магния. Соотношение (61); б) и в) то же, соотношение (62) с заменой T_L на $1 - R_L$, так как $A_L \ll 1$; г) живой лист. Соотношение (63).

зависимость формы тела яркости от β ⁵⁶. Это вносит существенную поправку в характер получаемых спектральных зависимостей. Однако при малых β формальная запись формулы Гуревича — Кубелки — Мунка^{2, 4} остается приблизительно справедливой, но с измененной правой частью,

а именно ⁵⁶:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{2\alpha}{\Sigma}, \quad (60)$$

где $R_\infty = R_{(x \rightarrow \infty)} = e^{-\nu}$. С этой поправкой в пределах $R_\infty \gtrsim 0,6$ пользование этой формулой вполне обосновано, как и все получаемые при ее помощи выводы, чему посвящена обширная литература (см., например, ¹⁴⁻¹⁹). На рис. 13, а, заимствованном из ¹¹⁶, показана зависимость $f(R_\infty)$ от концентрации окрашивающего рассеивающую среду вещества при больших R_∞ , т. е. малых β . С увеличением β , при $R_\infty \gtrsim 0,6$, формула (60) начинает отклоняться от истины, что видно из рис. 13, б, заимствованного из ¹¹⁷. При R_∞ , близких к 0,15—0,3, формула (60) приводит уже к заведомо ошибочным значениям α ^{12, 56, 119}. Однако при $\beta \gg 1$, т. е. $R_\infty \lesssim 0,1 \div 0,15$, что соответствует уже справедливости соотношения (34), формула (60) вновь начинает отвечать действительности, но уже с существенно измененным коэффициентом при α в правой части ¹². Это иллюстрируется рис. 13, в, заимствованным из ¹¹⁸. На рис. 13, г показана зависимость разности функций Гуревича — Кубелки — Мунка $f(C) - f(C=0)$ от концентрации C окрашенного стеклянного порошка в его смеси с бесцветным (при одинаковых Σ и малых β эта разность должна быть пропорциональна C) ¹¹⁹.

Из (52) — (54) следует ⁵⁶, что при $\beta \ll 1$

$$\frac{R_\infty}{R_\infty - R_L} \cong 1 + \Sigma L, \quad (61)$$

и

$$-\ln \left(\frac{R_\infty - R_L}{T_L} \right) \cong 2 \sqrt{\alpha/\Sigma} + 2 \sqrt{\alpha \Sigma} L, \quad (62)$$

где индекс L означает, что измерения относятся к слою толщиной L . Таким образом, варьирование толщины слоя позволяет определить α и Σ , примеры чему ⁵⁶ показаны на рис. 14. Заметим, что соотношение (62) справедливо и при пользовании (54), но при условии, что в отраженном и проходящем свете измерения ведутся при одинаковых μ . В несколько менее явной форме оно следует (с сохранением всех оговорок) и из двухпотокового приближения ¹²⁰.

Д. Люминесцентный анализ

Вопросы люминесценции светорассеивающих сред, в том числе и в спектроскопическом аспекте, рассматривались многими авторами (см., например, ¹²¹), но либо с позиций двухпотокового приближения, либо исходя из заранее заданной модели строения среды.

Использованный выше метод позволяет рассмотреть явления люминесценции с более строгих и последовательных позиций. В самом деле, если $P^{(1)}(\mathbf{r})$ — функция переноса возбуждающего света с длиной волны λ_1 к элементу объема dV в точке с координатами $\mathbf{r}$ и $\tilde{P}^{(2)}(\mathbf{r})$ — функция переноса люминесцентного свечения с длиной волны λ_2 из элемента dV к наблюдателю, то полная функция переноса (люминесценции) $P = \int P^1(\bar{\mathbf{r}}) \alpha_1(\bar{\mathbf{r}}) \times \times \tilde{P}^2(\bar{\mathbf{r}}) dV$, где $\Gamma(\mathbf{r})$ — выход люминесценции, а $\alpha_1(\bar{\mathbf{r}})$ — коэффициент поглощения для λ_1 . Проведение этой программы ⁴⁷ для однородного толстого плоского слоя, освещенного квазидиффузно, приводит к выражению (в условиях слабого удельного поглощения при λ_1 и λ_2) для потока

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СВЕЧЕНИЯ СЛОЯ

$$F_{\text{люм}} \cong E_0 \cdot 4\alpha_1 \Gamma e^{-2q\gamma_1} \frac{1 - 4q_2\gamma_2}{\gamma_1 k_1 - \gamma_2 k_2}, \quad (63)$$

где индексы 1 и 2 относятся к λ_1 и λ_2 соответственно, что опять-таки несколько уточняет результаты, полученные при помощи различных вариантов двухпотокового приближения и, главное, выявляет границы их применимости. Более общий случай направленного освещения люминесцирующего тела еще требует своего рассмотрения.

Е. Прочие методы

Изложенные выше методы далеко не исчерпывают возможностей спектроскопии светорассеивающих объектов. В частности, мы не касались важной и интересной проблемы исследования абсорбционных и люминесцентных спектров Шпольского. Совсем незатронутыми остались и проблемы эмиссионного анализа и в том числе явление обращения спектральных линий — типичнейший эффект распространения света в рассеивающей среде. К сожалению, этот круг вопросов пока еще не достиг той степени общности и ясности, которая нужна для решения обратных задач теории распространения света, т. е. для строго количественного решения спектродиагностических задач.

Но и в абсорбционном и в люминесцентном анализе имеются еще неизученные перспективы. В частности, недавно Л. М. Романовой¹²² на основании соотношений (26) и (27) было предложено определять $T'(\alpha, l)$ или $P(\lambda, \Delta\lambda, l)$ путем временной селекции рассеянного средой светового импульса с длительностью $t \ll \frac{l}{kc}$, где c — скорость света, что может найти применение, например, при светолокации атмосфер других планет.

В лабораторной практике широко используется метод эталонирования, состоящий в получении градуировочной кривой для спектрального анализа при помощи серии образцов с последовательно изменяющимися свойствами. Если есть уверенность, что эталонный и исследуемый красители имеют одинаковую природу и одинаково прокрашивают среду, то этот метод не вызывает возражений. Но если возможно различие в распределении красителей в среде или различие в структуре эталонной и изучаемой среды, то такой способ следует признать непригодным.

В обзор не попали также многие исследования, как методического, так и прикладного характера, сыгравшие в свое время важную роль. Эти исследования, как и рассмотрение технической стороны осуществления спектродиагностических методик, заслуживают специального внимания.

Наконец, совсем не рассмотрены многие рекомендации, которые можно найти в обзорах^{8, 9, 14-19} и в примыкающих к ним оригинальных исследованиях. Некоторые из них представляются весьма перспективными, но, с точки зрения автора, не получили еще достаточно надежного обоснования. Другие, иногда довольно распространенные, следует расценивать как некорректные и не обеспечивающие достоверности результатов. Но их критика потребовала бы существенного увеличения объема настоящей статьи, что вряд ли было бы оправдано. Соответственно и цитированная литература далеко не полна и отражает только ту сторону проблемы, которая служит основным предметом обзора.

В заключение отметим, что, как ни ограничен круг рассмотренных выше методов спектроскопического исследования светорассеивающих веществ, он достаточен для полноценного решения множества самых разнообразных и ранее недоступных задач. Ограничения же вытекают из

самого существа проблемы и именно они должны стать отправной позицией для следующего этапа развития методических исследований — в первую очередь для разработки частных методик решения задач разного типа. Но, независимо от этого, современное состояние проблемы уже позволяет широкое практическое использование описанных выше методов в практике спектроаналитических лабораторий различного профиля и скорейшее их внедрение становится важнейшей задачей спектроскопии.

Институт физики атмосферы
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гершун, Избранные труды по фотометрии и светотехнике, М., Гостехиздат, 1958.
2. М. М. Гуревич, Phys. Zeits. 31, 753 (1930); Труды ГОИ 6, 1 (1931).
3. М. М. Гуревич, Л. Чохров, Труды ГОИ 11, 17 (1936).
4. P. Kubelka, F. Munk, Zeits. of techn. Phys. 20, 593 (1931).
5. P. Kubelka, J. Opt. Soc. Amer. 38, 448, 1067 (1948).
6. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физич. 11, 401 (1947).
7. В. А. Амбарцумян, ДАН Арм. ССР 8, 101 (1948).
8. Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физич. 21, 1485 (1957).
9. Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, О. П. Гирин, Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР, № 1, 152 (1956).
10. В. А. Тимофеева, Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР 3 (1953).
11. Г. В. Розенберг, Изв. АН СССР, сер. физич. 21, 1473 (1957).
12. Г. В. Розенберг, УФН 69, 57 (1959).
13. Г. В. Розенберг, в сб. «Спектроскопия светорассеивающих сред», Минск, Изд-во АН БССР, 1963, стр. 5—35.
14. А. П. Иванов, там же, стр. 42.
15. М. В. Савостьянова, там же, стр. 179.
16. А. С. Топорец, там же, стр. 159.
17. А. С. Топорец, в сб. «Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве», Л., Сельхозгиз, 1957, стр. 230.
18. Л. Н. Белл, Биофизика 10, 374, 543 (1965).
19. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог, УФН 85, 365 (1965).
20. Г. В. Розенберг, Оптика тонкослойных покрытий, М., Гостехиздат, 1958.
21. А. П. Пришивалко, Отражение света от поглощающих сред, Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
22. R. Ladenburg, F. Reiche, Ann. der Physik 42, 181 (1913).
23. W. M. Elsasser, Heat Transfer by Infrared Radiation in the Atmosphere, Harvard, 1942.
24. Р. Гудц, Физика атмосферы, М., Гидрометеиздат, 1958.
25. Б. С. Непорент, М. С. Киселева, Оптика и спектроскопия 16, 803 (1964); 19, 923 (1965).
26. J. S. King, J. Opt. Soc. Amer. 47, 1054 (1957).
27. G. N. Plass, J. Opt. Soc. Amer. 50, 868 (1960).
28. B. Grassewell, J. Opt. Soc. Amer. 45, 873 (1955); 7, 615 (1954).
29. А. Н. Тихонов, ДАН СССР 151, № 3 (1963); М. М. Лаврентьев, О некоторых задачах математической физики, Изд-во СО АН СССР, 1962; А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофизич. № 3 (1960); В. П. Козлов, Оптика и спектроскопия 16, № 3 (1964).
30. М. С. Малкевич, В. И. Татарский, Космические исследования 3, № 3 (1965); В. П. Козлов, Физика атмосферы и океана 2, 137 (1966); D. Q. Wark, H. E. Fleming, Monthly Weather Rev. 94, № 6, 351 (1966); S. Twomey, там же, стр. 363.
31. Л. Н. Белл, Биофизика 8, 629 (1963).
32. R. Вагер, Science 121, 709 (1955).
33. Е. Рабинович, Фотосинтез, т. II, М., ИЛ, 1953.
34. См., например, Ж. Леконт, Инфракрасное излучение, М., Гостехиздат, 1958.
35. Г. В. Розенберг, УФН 56, 77 (1955).

36. Г. В. Розенберг, Докторская диссертация, М., 1954.
37. Г. В. Розенберг, Кандидатская диссертация, М., 1946.
38. Э. Вольф, Л. Мандель, УФН 87, 491 (1965); 88, 347 и 619 (1966).
39. M. B e g a n, G. B. P a r r e n t, Theory of Partial Coherence, Prentice-Hall, New Jersey, 1964.
40. H. G a m o, Progress in Optics, vol. 3, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964.
41. M. B o r n, E. W o l f, Principles of Optics, N.Y., Pergamon Press, 1964.
42. О. А. Гермогенова, ДАН СССР 149, № 4, 76 (1963), Физика атмосферы и океана 1, 227 (1965); 2, 290 (1966).
43. Г. В. Розенберг, Сумерки, М., Физматгиз, 1963, гл. II.
44. К. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, М., ИЛ, 1953.
45. В. А. Амбарцумян, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофизич. 3, 97 (1942).
46. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, М., Гостехиздат, 1956.
47. Г. В. Розенберг, Ж. прикладной спектроскопии 2, 315 (1965).
48. Е. С. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофизич. 5, 247 (1943).
49. Г. В. Розенберг, ДАН СССР 98, 201 (1954).
50. Г. В. Розенберг, в сб. «Памяти акад. П. П. Лазарева», Изд-во АН СССР, 1956, стр. 132.
51. H. D. V a n d e H u l s t, W. I r v i n e, Met. Soc. Roy. Sci. Liege 7, 78 (1962).
52. W. I r v i n e, Bull. Astron. Inst. Netherlands 17, N 4 (1964).
53. Л. М. Романова, Физика атмосферы и океана 1, 1022 (1965).
54. Л. М. Романова, Физика атмосферы и океана 1, 599 (1965).
55. Г. В. Розенберг, ДАН СССР 148, № 2, 300 (1963).
56. Г. В. Розенберг, М. Ю. Сахновский, С. Г. Гуминецкий, Оптика и спектроскопия, (1967).
57. Л. Г. Копрова, Л. М. Романова, Доклад на VI Межведомственном совещании по актинометрии и атмосферной оптике, Тарту, июнь 1966 г.
58. В. И. Дианов-Клоков, И. П. Малков, Физика атмосферы и океана 2, 537 (1966).
59. См., например, М. С. Малкевич, Космические исследования 2, № 2 (1964); Физика атмосферы и океана 1, 1039 (1965); 2, 367 (1966); D. W a g k, J. Geophys. Res. 66, 77 (1961).
60. Г. В. Розенберг, УФН 79, 441 (1963); ДАН СССР 145, 1269 (1962); Физика атмосферы и океана 1, 377 (1965); 2, 39 (1966); Г. В. Розенберг, В. В. Николасова-Терешкова, Физика атмосферы и океана 1, 386 (1965); В. К. Пылдмаа, Г. В. Розенберг, Физика атмосферы и океана 2, 820 (1966); К. П. Феоктистов, Г. В. Розенберг и др., Сб. «Исследование космического пространства», М., Наука, 1965; Г. В. Розенберг, А. Б. Сандомирский и др., Физика атмосферы и океана 1, 1270 (1965); 3, № 2 (1967); *Доклад на Международном симпозиуме по исслед. серебристых облаков, Таллин, март 1966 г.
61. Г. В. Розенберг, в сб. «Актинометрия и оптика атмосферы», М., Наука, 1964, стр. 3.
62. М. С. Малкевич, А. С. Монин, Г. В. Розенберг, Изв. АН СССР, сер. геофизич., № 3, 394 (1964); Г. В. Розенберг, Ю. Р. Мулламаа, Физика атмосферы и океана 1, 282 (1965).
63. М. Борн, Оптика, М., ОНТИ, 1937.
64. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М., Гостехиздат, 1951.
65. Г. В. Розенберг, Рассеяние света, Физическая энциклопедия, т. 4, Изд-во БСЭ, 1965.
66. А. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1957.
67. И. Л. Фабелинский, Рассеяние света, М., Физматгиз, 1966.
68. См., например, Н. А. Войшвилло, в сб. «Спектроскопия светорассеивающих сред», Минск, Изд-во АН БССР, 1963, стр. 117.
69. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, М., Гостехиздат, 1957.
70. Х. Ван-де-Хюльст, Рассеяние света малыми частицами, М., ИЛ, 1962.
71. Г. В. Розенберг, Ю. Б. Самсонов, Оптика и спектроскопия 17, 927 (1964).
72. Z. V o d o, Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae 1, 135 (1951).
73. С. В. Жидкова, ЖЭТФ 27, 458 (1954).
74. А. П. Иванов, А. С. Топорец, Оптика и спектроскопия 1, 802 (1956).
75. А. П. Иванов, Изв. АН СССР, сер. физич. 21, 1503 (1957).

76. Н. Е. Rose, J. Appl. Chem. 7, 244 (1957).
77. И. Н. Белогонова, Ю. С. Точельников, Изв. АН СССР, сер. геол. геогр., № 1, 98 (1958).
78. В. И. Малышев, Труды X совещания по спектроскопии, Львов, 1956 г.
79. См., например, К. С. Шифрин, А. Я. Перельман, Физика атмосферы и океана 1, 964 (1965); 2, № 6 (1966); Оптика и спектроскопия 15, № 4—6 (1963); 16, № 1 (1964); К. С. Шифрин, И. Б. Колмаков, Физика атмосферы и океана 2, 650 (1966); К. С. Шифрин, Э. А. Чаянова, Физика атмосферы и океана 2, 149 (1966).
80. Е. М. Фейгельсон, Радиационные процессы в слоистообразных облаках, М., Наука, 1964.
81. Л. М. Романова, Оптика и спектроскопия 13, 420; 819 (1962).
82. А. А. Ильина, Г. В. Розенберг, ДАН СССР 98, 365 (1954); в сб. «Памяти акад. А. П. Лазарева», Изд-во АН СССР, 1956, стр. 143.
83. Г. В. Розенберг, ДАН СССР 122, 211 (1958); Оптика и спектроскопия 5, 440 (1958).
84. Г. В. Розенберг, Оптика и спектроскопия 7, 405 (1959).
85. Г. В. Розенберг, Труды 6-й Межведомственной конференции по физике облаков, Изд-во АН СССР, 1961.
86. Г. В. Розенберг, в сб. «Актинометрия и атмосферная оптика», М., Гидрометеосдат, 1961.
87. Г. В. Розенберг, ДАН СССР 145, 775 (1962).
88. В. И. Дианов-Клоков, И. П. Малков, Г. В. Розенберг, Оптика и спектроскопия 18, 579 (1965).
89. В. А. Амбарцумян, Изв. АН Арм. ССР, № 1—2 (1944).
90. Е. С. Кузнецов, ДАН СССР 37, 237 (1942).
91. Ю. С. Георгиевский, А. Я. Дривинг, Н. В. Золотавина, Г. В. Розенберг, Е. М. Фейгельсон, В. С. Хазанов, под общей редакцией Г. В. Розенберга, Проекторный луч в атмосфере, М., Изд-во АН СССР 1960.
92. А. П. Иванов, И. Д. Шербаф, ДАН БССР 7, 673 (1963); в сб. «Актинометрия и оптика атмосферы», М., Наука, 1965, стр. 267; Оптика и спектроскопия 18, 698 (1965).
93. Д. К. Беридзе, М. И. Шахпаронов, Украинский физический журнал 7, 771 (1962); М. И. Шахпаронов, Вестн. МГУ, серия II, химия, № 5, 3 (1962).
94. А. А. Гершун, Труды Гос. оптического ин-та 11, 3 (1936).
95. Г. В. Розенберг, Ю. С. Любовцева, Физика атмосферы и океана 3, № 2 (1967).
96. Ю. С. Любовцева, Г. В. Розенберг, там же 2, 248 (1966).
97. А. П. Иванов, А. Я. Хайрулина, там же 2, № 7 (1966).
98. См., например, А. С. Топорец, ЖЭТФ 20, 390 (1950); ЖТФ 26, 623; 631 (1956).
99. А. П. Иванов, Г. К. Ильич, в сб. «Актинометрия и атмосферная оптика», М., Наука, 1964, стр. 275; Ж. прикладной спектроскопии 2, 356 (1965).
100. А. С. Топорец, в сб. «Актинометрия и атмосферная оптика», М., Наука, 1964, стр. 285.
101. А. А. Гершун, ДАН СССР 49, 578 (1943).
102. J. E. Teule, R. W. Preisendorfer, The Sea, vol. I, Interscience Publ., N 4, 1962, стр. 347.
103. В. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. геофизич. 5, 766 (1961).
104. В. Н. Пелевин, Физика атмосферы и океана 1, 593 (1965).
105. И. М. Левин, Физика атмосферы и океана 2, № 11 (1966).
106. И. М. Левин, А. П. Иванов, Оптика и спектроскопия 18, 920 (1965).
107. В. В. Шулейкин, Физика моря, т. I, М., ГТТИ, 1933.
108. М. В. Масленников, ДАН СССР 118, № 2, № 5 (1957).
109. В. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. геофизич. 2, 265 (1957).
110. В. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. геофизич. 5, 766 (1961).
111. Л. М. Романова, Оптика и спектроскопия 17, 250 (1964).
112. Г. К. Ильич, А. П. Иванов, Физика атмосферы и океана 1, 589 (1965).
113. И. П. Малков, в сб. «Актинометрия и оптика атмосферы», М., Наука, 1964, стр. 280.
114. Г. В. Розенберг, Л. М. Романова, Е. М. Фейгельсон, К. С. Шифрин, Оптические и радиационные свойства облаков, Доклад на Международном симпозиуме по радиации, Ленинград, 1964.
115. В. П. Рвачев, М. Ю. Сахновский, Оптика и спектроскопия 18, 486 (1965); Ж. прикладной спектроскопии 4, 172 (1966).
116. G. Kortüm, J. Vogel, Angew. Chem. 71, 451 (1959).

117. G. Kortüm, G. Schreyer, *Angev. Chem.* **67**, 694 (1955).
 118. G. Kortüm, H. Schöttler, *Z. Electrochem.* **57**, 353 (1953).
 119. А. С. Топорец, *Оптика и спектроскопия* **4**, 494 (1958).
 120. М. Ю. Сахновский, *Оптика и спектроскопия* **18**, 179 (1965).
 121. А. П. Иванов, *ЖЭТФ* **26**, 275 (1954); **30**, 196 (1956); *Оптика и спектроскопия* **2**, 800 (1957); **4**, 225, 236 (1958); А. П. Иванов и С. М. Мосунова, *Оптика и спектроскопия* **4**, 245 (1958); Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, *Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР*, вып. 2, стр. 19 (1957); Ю. И. Чекалинская, там же, стр. 38; В. М. Агранович, Ю. В. Кобнеев, *Оптика и спектроскопия* **6**, 648 (1959); **11**, 369; 504 (1961).
 122. Л. М. Романова, *Физика атмосферы и океана* **2**, 643, 844 (1966).
 123. А. П. Иванов, *Оптика и спектроскопия* **2**, 524 (1957); *Инж.-физ. ж.* **1**, 30 (1958).
-