

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА II

Д. К. Беридзе и Г. Р. Джобава

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований многократного рассеяния света в латексах полистирола, приведенные в работе [1]. Рассматривается также зависимость коэффициента ослабления интенсивности кратно рассеянного света от коэффициента истинного поглощения. Предложен метод раздельного определения коэффициентов рассеяния и поглощения света в латексах полистирола.

Обсуждение экспериментальных результатов

При исследовании рассеяния света в латексах полистирола были получены данные о зависимости интенсивности многократного рассеяния света ($\theta=90^\circ$) от глубины x рассеивающей среды [1]. Опыт показывает [1], что, если на основание цилиндра нормально падают параллельные лучи, интенсивность кратно рассеянного света ($\theta=90^\circ$), начиная с некоторой глубины цилиндра x_1 , убывает по экспоненциальному закону

$$I(x) = I(x_1) e^{-h(x-x_1)}, \quad (1)$$

где h — коэффициент ослабления кратно рассеянного света, x — расстояние вдоль оси цилиндра. Для непоглощающих свет латексов величина h зависит только от коэффициента рассеяния σ и от диаметра цилиндра d

$$h = \frac{\sigma}{1 + k\sigma d}, \quad (2)$$

где k — постоянный параметр ($k=0.20 \pm 0.01$).

Формула (1) имеет силу для $x < x'$, где x' зависит от коэффициента рассеяния σ и от диаметра цилиндра d . В общем случае имеет место неравенство $hx' < 6 \div 7$. Отметим, что отклонение зависимости $I=I(x)$ от экспоненциальной наблюдается для достаточно больших значений оптического диаметра цилиндра. Например, для длины волны $\lambda_0=4360 \text{ \AA}$ $\sigma d \approx 35$ и $\sigma x' \approx 13 \div 14$. Для $x > x'$ убывание функции $I=I(x)$ постепенно замедляется. Начиная с некоторого $x > x'$ функция $I=I(x)$ снова убывает экспоненциально, но с коэффициентом ослабления значительно меньшим, чем в первом случае. Экспоненциальная зависимость интенсивности кратно рассеяния от глубины рассеивающей среды указывает на то, что имеет место стационарное распределение (в пространстве) светового поля, обусловленного многократным рассеянием. Первый участок стационарного распределения светового поля кратно рассеянного света, которому соответствует формула (1), обусловлен уходом фотонов из рассеивающей среды. При увеличении диаметра поперечного сечения цилиндра число фотонов, уходящих из единицы объема рассеивающей среды, уменьшается. Если $k\sigma d \gg 1$ (или $\sigma d \gg 5$), тогда, согласно формуле (2), $h=1/kd$. В данном случае коэффициент ослабления кратно рассеянного света не зависит от рассеивающей способности среды и полностью определяется величиной диаметра цилиндра. Для полубесконечной среды ($d=\infty$), согласно

формуле (2), коэффициент ослабления кратно рассеянного света при отсутствии собственного поглощения ($\alpha=0$) $h=0$. Кроме того, в данном случае $x_1 \rightarrow \infty$ ($x_1 \sim h^{-1}$). Поэтому первый участок стационарного распределения светового поля кратно рассеянного света для полубесконечной среды не будет наблюдаться.

Второй участок стационарного распределения светового поля, по-видимому, соответствует предельно рассеянному свету и обусловлен в основном истинным поглощением света. Отметим, что второй участок стационарного распределения светового поля наблюдается для таких значений оптического диаметра цилиндра, когда необходимо учитывать, истинное поглощение света. При больших оптических глубинах интенсивность рассеянного света сильно уменьшается, поэтому исследование второго участка стационарного распределения светового поля является затруднительным. Этот вопрос требует специального исследования и нами будет рассмотрен в дальнейшем.

Рассмотрим физический смысл коэффициента ослабления кратно рассеянного света h . Пусть на основание цилиндра нормально падают параллельные лучи света. Если имеет место только однократное рассеяние, то, согласно закону Бугера, интенсивность рассеянного света на глубине x в направлении $\theta=90^\circ$ равна

$$I(x) = I(0) e^{-\sigma x}, \quad (3)$$

где $I(0)$ — интенсивность рассеянного света ($\theta=90^\circ$) при $x=0$. Формула (3) имеет статистический смысл.

Отношение $W(x) = I(x)/I(0) = e^{-\sigma x}$ представляет собой вероятность того, что фотон пройдет расстояние x без столкновений и обратная величина коэффициента рассеяния

$$l_0 = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

есть средняя длина свободного пробега фотона. Аналогично отношение

$$W_M(x) = \frac{I(x)}{I(x_1)} = e^{-h(x-x_1)}$$

является вероятностью того, что фотон при многократном рассеянии пройдет расстояние x вдоль оси цилиндра, а затем выйдет из рассеивающей среды. Тогда величина

$$l = \frac{1}{h} \quad (5)$$

есть средняя длина пробега фотона при многократном рассеянии. Средняя длина пути фотона возрастает с увеличением диаметра цилиндра d (коэффициент поглощения $\alpha=0$). Пусть для заданного значения коэффициента рассеяния σ диаметр цилиндра увеличивается на величину δd , тогда

$$\delta l = \kappa \delta d, \quad (6)$$

где κ — коэффициент пропорциональности. Опыт показывает [1], что при $d \rightarrow 0$, $l \rightarrow l_0$ (или $h = \sigma$). Поэтому если интегрировать соотношение (6) в пределах от 0 до d , получим

$$l = l_0 + \kappa d. \quad (7)$$

Подставив значения l и l_0 из формул (4) и (5) в формулу (7), окончательно получим

$$h = \frac{\sigma}{1 + \kappa \sigma d}. \quad (8)$$

Формула (8) совпадает с формулой (2) при $\kappa = k = 0.2$. Из формулы (6) видно, что параметр k численно равен приращению средней длины пробега фотона при увеличении диаметра цилиндра на 1 см. Интересно отметить,

что для всех исследованных нами латексов ($\alpha/\sigma \ll 1$) параметр k имеет постоянное значение ($k=0.20 \pm 0.01$).

Из определения величины l непосредственно следует, что отношение

$$N = \frac{l}{l_0} \quad (9)$$

есть среднее число актов рассеяния фотона в среде.

Из формулы (9), принимая во внимание соотношения (4), (5) и (2), получим

$$N = \frac{\sigma}{h} = 1 + k\sigma d. \quad (10)$$

Таким образом, среднее число актов рассеяния фотона является линейной функцией оптического диаметра цилиндра.

Учет истинного поглощения в ослаблении кратно рассеянного света

До сих пор мы считали, что ослабление кратно рассеянного света происходит только вследствие рассеяния. Но при больших значениях средней длины пути лучей в среде сильно увеличивается, и даже весьма малое истинное поглощение вызывает значительные изменения коэффициента ослабления кратно рассеянного света. Рассеивающая среда при больших значениях оптического диаметра цилиндра действует как многоходовая кювета. Поэтому в общем случае коэффициент ослабления кратно рассеянного света равен

$$h' = h + \alpha', \quad (11)$$

где h имеет прежний смысл [см. формулу (2)]; α' — коэффициент ослабления кратно рассеянного света, обусловленный истинным поглощением и многократным рассеянием света.

На рис. 1 и 2 изображена зависимость $1/h'$ от диаметра кювет d для различных концентраций C латекса № 2 [1]. Из рис. 1 и 2 видим, что линейная зависимость функции $1/h' = f(d)$ от d нарушается с увеличением оптического диаметра рассеивающих сред. Заметное отклонение от линейности графиков $1/h' - d$ наблюдается при $\sigma d \leq 35 \div 40$ ($\lambda_0 = 4360 \text{ \AA}$) и $\sigma d \leq 50$ ($\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$; $\lambda_0 = 5780 \text{ \AA}$).

На рис. 3 изображена зависимость $1/h'$ от оптического диаметра $d_0 = \sigma d$ цилиндра для различных растворов латекса № 2. Из рис. 3 видно, что для заданного значения оптического диаметра (например, $\sigma d = 50$) отклонение от линейности графиков $1/h' - d_0$ тем больше, чем больше концентрация латекса. Это объясняется тем, что с увеличением числа частиц полистирола в единице объема латекса увеличивается коэффициент поглощения среды. Отметим, что тангенс угла наклона касательной кривой $1/h' = f(d)$ в точке $d=0$ для всех исследованных нами латексов в преде-

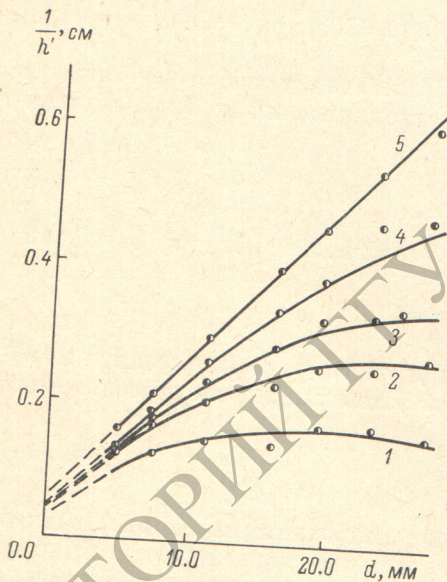


Рис. 1. Зависимость обратной величины коэффициента ослабления кратно рассеянного света $1/h'$ от диаметра кюветы d для различных концентраций латекса № 2.

1 — $C=2.84 \cdot 10^{-3}$, 2 — $C=1.42 \cdot 10^{-3}$,
3 — $C=9.5 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C=5.690 \cdot 10^{-3}$,
5 — $C=1.89 \cdot 10^{-3}$, C — весовая концентрация.
Диаметр частицы 540 нм; длина волны $\lambda_0 = 4360 \text{ \AA}$.

лах ошибок опыта равен 0.20, т. е. параметр k , входящий в формулу (2), имеет постоянное значение.

Экстраполированием графиков функции $1/h' = f(d)$ к нулевому диаметру мы находим h'_0 . Для латексов полистирола в видимой части спектра $\alpha \ll \sigma$, поэтому $h'_0 = \sigma$ [1]. Результаты измерения коэффициента рассеяния σ приведены в работе [1]. По известным значениям σ с помощью формулы (2) и (10) определяли h и N , а затем находили $\alpha' = h' - h$ для разных значений диаметра кюветы.

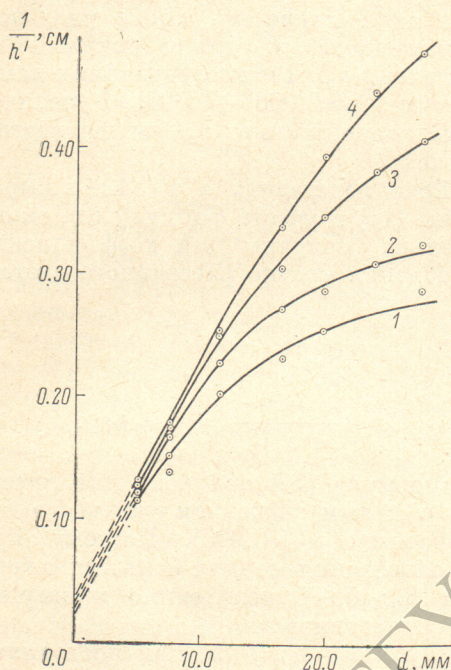


Рис. 2. Зависимость обратной величины коэффициента ослабления кратно рассеянного света $1/h'$ от диаметра кюветы d для различных концентраций латекса № 2.

1 — $C = 3.78 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 47.6$ см $^{-1}$;
 2 — $C = 2.84 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 43.5$ см $^{-1}$;
 3 — $C = 1.89 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 37.0$ см $^{-1}$;
 4 — $C = 1.42 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 31.3$ см $^{-1}$. Длина волны $\lambda_0 = 5461$ Å.

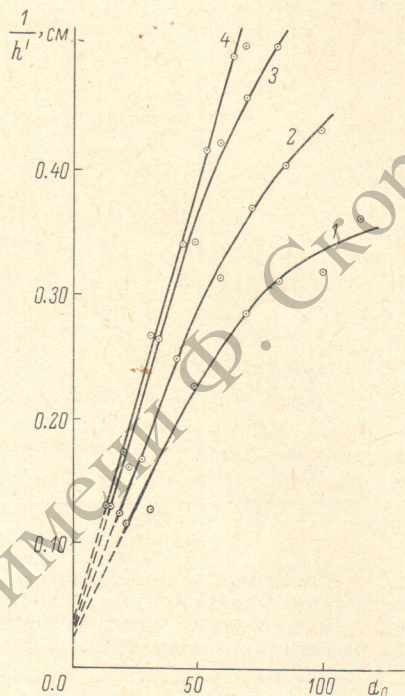


Рис. 3. Зависимость обратной величины коэффициента ослабления кратно рассеянного света $1/h'$ от оптического диаметра цилиндра $d_0 = cd$ для различных концентраций латекса № 2.

1 — $C = 2.84 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 41.7$ см $^{-1}$;
 2 — $C = 1.89 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 35.8$ см $^{-1}$;
 3 — $C = 1.42 \cdot 10^{-2}$, $\sigma = 29.5$ см $^{-1}$;
 4 — $C = 9.5 \cdot 10^{-3}$, $\sigma = 27.0$ см $^{-1}$. Длина волны $\lambda_0 = 5780$ Å.

Если поглощение имеет место только при самом акте рассеяния, т. е. при встрече фотона с рассеивающей частицей, тогда α' зависит от числа актов рассеяния — $\alpha' \sim N$.

На рис. 4 представлена зависимость $\alpha' = h' - h$ от числа актов рассеяния N при заданном значении коэффициента рассеяния. Как видим,

$$\alpha' = \alpha N, \quad (12)$$

где множитель α равен тангенсу угла наклона прямой $\alpha' - N$. При $N=1$ (т. е. $d=0$), $\alpha' = \alpha$ и, согласно формуле (11), $h'_0 = \sigma + \alpha$. Таким образом, α есть коэффициент поглощения латекса. Коэффициент поглощения воды в видимой области спектра имеет малую величину (например, при $\lambda_0 = 415$ нм, $\alpha_{\text{воды}} = 0.00035$ см $^{-1}$ [2], стр. 32). Поэтому величина α в исследованных нами латексах практически полностью обусловлена поглощением частиц полистирола.

Результаты исследования α по формуле (12) приводятся в таблице. Анализ данных об α , приведенных в таблице, показывает, что

$$\alpha = \alpha_0 n_0,$$

где α_0 — коэффициент поглощения, приходящийся на одну частицу (сечение поглощения). Для длин волн $\lambda_0 = 5780, 5461$ и 4360 \AA (латекс № 2, диаметр частицы 540 нм) α_0 соответственно имеет следующие значения $1.35 \cdot 10^{-13}, 1.65 \cdot 10^{-13}$ и $5.9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$.

В таблице приведено также удельное поглощение $\beta = \alpha/\sigma$ для различных концентраций n_0 . Для исследованных нами латексов $\beta \approx 0.0006 \div 0.005$. С увеличением концентрации n_0 увеличивается также β .

Если подставить α' из (12) в выражение (11) и учесть формулу (2), окончательно получим для коэффициента ослабления кратно рассеянного света

$$h' = h + \alpha \frac{\sigma}{h} \quad (13)$$

или

$$h' = \frac{\sigma}{1 + k\sigma d} + \alpha(1 + k\sigma d). \quad (14)$$

Формула (14) получена для латексов с малым значением удельного поглощения ($\beta \leq 0.005$). Поэтому при использовании ее для больших значений $\beta > 0.005$ необходимо проверить ее справедливость.

Функция $h' = f(d)$ при постоянном значении σ и α имеет минимум. Из условия экстремума $(\partial h'/\partial d)_m = 0$ находим

$$h_m = \sqrt{\alpha\sigma}. \quad (15)$$

Если подставить h_m из (15) в формулу (13), получим

$$h'_m = 2\sqrt{\alpha\sigma}. \quad (16)$$

Таким образом, в точке экстремума $h_m = \frac{1}{2} h'_m$. Подставляя h_m из формулы (15) в формулу (10), находим число актов рассеяния в точке экстремума

$$N_m = \sqrt{\frac{\sigma}{\alpha}}. \quad (17)$$



Рис. 4. Зависимость коэффициента ослабления кратно-рассеянного света α' от среднего числа актов рассеяния N (латекс № 2).

1 — $C = 1.42 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_0 = 4360 \text{ \AA}$; 2 — $C = 3.78 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$; 3 — $C = 1.89 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$; 4 — $C = 1.42 \cdot 10^{-2}$, $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$.

Число частиц 1 см^3 $n_0 \cdot 10^{-11}$	Коэффициент поглощения α , см^{-1}			Удельное поглощение $\beta \cdot 10^3$		
	$\lambda_0 = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 4360 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 4360 \text{ \AA}$
4.35	0.063	0.073	0.27	1.38	1.53	4.87
3.27	0.045	0.057	0.20	1.08	1.31	3.98
2.19	0.030	0.033	0.132	0.84	0.89	3.42
1.63	0.019	0.018	0.103	0.64	0.57	3.09
1.09	—	—	0.062	—	—	2.10
0.87	—	—	0.051	—	—	2.04
0.66	—	—	0.032	—	—	1.41
0.44	—	—	0.014	—	—	0.65

Следовательно, в точке экстремума функции $h' = f(d)$ (14), величины h'_m , h_m и N_m не зависят от диаметра цилиндра и полностью определяются с помощью коэффициентов рассеяния и поглощения рассеивающей среды.

Величина h'_m , определенная по формуле (16), совпадает со значением глубинного коэффициента затухания интенсивности кратно рассеянного света в полубесконечных средах при малом удельном поглощении β и сферической форме тела интенсивностей (яркостей) [3].

По оценке Амбарцумяна, средняя кратность рассеяния при отражении от полубесконечной среды в случае сферической индикатрисы рассеяния и диффузного освещения равна [4]

$$N = \sqrt{\frac{\sigma + \alpha}{\alpha}}. \quad (18)$$

Формула (17) совпадает с формулой (18) при $\alpha \ll \sigma$. Указанные факты можно объяснить следующим образом. При увеличении d в формуле (14) первый член уменьшается, а второй член увеличивается. Уменьшение первого члена означает увеличение числа фотонов, оставшихся в среде, а увеличение второго члена означает увеличение числа фотонов, которые погибают вследствие истинного поглощения. При d_{\min} эти два эффекта компенсируют друг друга, т. е. коэффициент ослабления кратно рассеянного света не зависит от диаметра поперечного сечения цилиндра. Таким образом, бесконечно длинная цилиндрическая среда при $d = d_{\min}$ действует так же, как полубесконечная среда.

С помощью формулы (16) по известным значениям h'_m и σ ($\sigma \approx h'_m$) можно также определить коэффициент поглощения. Отметим, что при увеличении α раствора с заданным значением σ , согласно формуле (15), максимум на графике $1/h' - d$ сдвигается в сторону малых значений d .

Таким образом, измеряя коэффициент ослабления кратно рассеянного света h' для различных значений диаметра цилиндра, мы можем найти коэффициент рассеяния σ и коэффициент поглощения α латексов полистирола. Погрешность определения α указанным методом в среднем составляет $\pm 7\%$, а ошибка в определении σ меняется от ± 2 до $\pm 7\%$ [1].

Вопрос о раздельном исследовании коэффициентов рассеяния σ и поглощения α имеет важное значение для спектроскопии рассеивающих сред. Обычные методы исследования σ и α неприменимы для мутных сред в связи с наличием многократного рассеяния [3]. В литературе имеются описания методов раздельного определения σ и α по характеристикам многократного рассеяния света в полубесконечной среде [3, 5-8]. Однако их применение требует большой величины объема рассеивающей среды. Кроме того, измерительная аппаратура погружается в исследуемую среду. Эти требования существенно ограничивают применение указанных методов определения σ и α для физико-химических исследований.

Предложенный нами метод раздельного определения σ и α в слабомутных средах является свободным от недостатков методов, описанных в [3, 5-8]. Его применение не требует создания новой аппаратуры, для этого достаточно модифицировать обычные спектрофотометры.

Литература

- [1] Д. К. Беридзе, Г. Р. Д ж о б а в а. Опт. и спектр., 28, 504, 1970.
- [2] К. С. Ш и ф р и н. Рассеяние света в мутных средах, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [3] Г. В. Розенберг. Усп. физ. наук, 69, 57, 1959.
- [4] В. А. Амбарцумян. ДАН АрмССР, 8, 101, 1948.
- [5] Г. В. Розенберг. Усп. физ. наук, 91, 569, 1967.
- [6] В. А. Тимофеева. Тр. Гидрофиз. инст. АН СССР, 3, 1953.
- [7] В. А. Тимофеева. Изв. АН СССР, сер. геофиз., 2, 265, 1957.
- [8] И. М. Левин, А. П. И в а н о в. Опт. и спектр., 18, 920, 1965.

Поступило в Редакцию 7 сентября 1969 г.