УДК 535.36

# ВЛИЯНИЕ КРАЕВЫХ ЭФФЕКТОВ НА НЕКОГЕРЕНТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ФАЗОЙ

*Г. В. Розенберг* и *Ю. Р. Озорович*

Некогерентное рассеяние света диспергированной фазой рассматривается как последовательность актов проникновения кванта в частицу, его некогерентное рассеяние и последующего выхода из частицы. Это позволяет свести задачу к совокупности задач о когерентном рассеянии, т. е. к задаче Ми.

Существование развитой границы раздела фаз значительно осложняет явления некогерентного рассеяния света диспергированным веществом по сравнению с аналогичными явлениями в массивных образцах. Сюда относятся прежде всего явления, связанные с отличием состояния вещества в поверхностном слое от его состояния в объеме, что должно особенно проявляться, когда размеры частиц становятся сравнимыми с толщиной скин-слоя, а также явления, связанные с зависимостью термодинамических (в том числе оптических) постоянных от размера частицы, которая становится ощутимой, когда радиус частицы оказывается порядка или меньше десятых микрона [1-6].

Наряду с этим имеют место и более тривиальные явления, которые, будучи прямым следствием дифракции света на малых частицах, и станут предметом нашего рассмотрения. Суть этих явлений, одинаково важных для частиц любых размеров и генетически связанных с когерентным рассеянием света диспергированной фазой, состоит в том, что граничные условия на поверхности частицы ведут, во-первых, к изменению мощности и пространственному перераспределению поля излучения внутри частицы и, во-вторых, к изменению вероятности выхода из нее кванта, рожденного внутри частицы в результате некогерентного рассеяния.

Такая задача решалась в работе [6]. Однако использованная в этой работе методика оказалась громоздкой для получения конкретных результатов и оставляет недоступным для исследования наиболее интересный диапазон размеров и оптических постоянных диспергированного вещества.

Нами избран иной путь, свободный от этого недостатка, но пригодный только для строго некогерентного рассеяния, например, для комбинационного рассеяния света молекулами. В этом случае процесс рассеяния распадается на три последовательных статистических независимых между собой процесса.

а. Проникновение кванта внутрь частицы (в область его захвата и рассеяния) с нормированной вероятностью $P_1(\mathbf{R}_0\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}$ — координаты принадлежащего частице элемента объема $dv$ (центр которой помещен в начале координат), а $R_0$ — единичный вектор в направлении распространения облучающей плоской волны.

б. Акт некогерентного рассеяния светового кванта в элементе объема, происходящий с вероятностью $\Phi_\omega \Gamma dv$, где $\Phi_\omega$ — спектральная плотность сферической облученности элемента объема $dv$ [7, 8].

в. Выход рассеянного в элементе объема $dv$ кванта из частицы наружу и попадание его в точку наблюдения с координатами $R$ с вероятностью $P_2(R, r)$.

При этом величина $\Gamma$ имеет смысл квантового выхода для данного процесса преобразования кванта и зависит только от свойств образующего частицу вещества, тогда как вероятности $P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})$ и $P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ целиком определяются краевыми явлениями — для массивного тела они имеют элементарный геометрический смысл.

Обращаясь к частице в целом можно записать вероятность некогерентного рассеяния кванта в окрестность точки $\mathbf{R}$ в виде

$$P_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \int_V P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \Gamma(\mathbf{r})\, P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})\, dv, \tag{1}$$

где интегрирование ведется по всему объему частицы.

Предполагая вещество частицы однородным, т. е. $\Gamma(\mathbf{r})$ независимым от $\mathbf{r}$ и совпадающим со значениями $\Gamma$ для массивного вещества, имеем

$$P_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \Gamma \int_V P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})\, dv. \tag{2}$$

Такой подход освобождает от необходимости непосредственного решения и статистического анализа краевой задачи для некогерентного рассеяния, как это делается в [6], а сводит эту задачу к совокупности решений для когерентного рассеяния, т. е. к уже существующим решениям задачи Лява—Ми [9-11]. Величина $P_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ находится сразу же из готовых решений для поля внутри облучаемой извне частицы. Поскольку $P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ соответствует нерассмотренному ранее случаю, когда источник находится внутри частицы, имеющиеся решения задачи Лява—Ми непосредственно не пригодны, но ими можно воспользоваться прибегнув к инвертированию при помощи теоремы взаимности. Для дальнейшего положим, что вещество частицы изотропно и что некогерентное рассеяние кванта равновероятно в любом направлении, независимо от условий облучения элемента объема.

Если частица облучается плоской плоско поляризованной монохроматической волной с амплитудой $\mathbf{E}^0$, частотой $\omega$ и волновым числом $\omega \mathbf{R}_0/c$, то компоненты поля внутри частицы можно записать в виде

$$E_i(\mathbf{r}) = \alpha_{ij}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, E_j^0, \tag{3}$$

где амплитудная матрица преобразования поля $\alpha_{ij}$ (см. [12]) определяется формулами Ми [9, 10]. Спектральная плоскость сферической освещенности элемента объема $dv$ тогда равна [8]

$$\Phi_\omega(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \frac{cn}{4\pi} E(\mathbf{r})\, E^*(\mathbf{r}) = \frac{cn}{4\pi} \alpha_{ij}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \alpha_{ik}^*(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, E_j^0 E_k^{0*}, \tag{4}$$

где $n$ — показатель преломления вещества, образующего частицу.

С другой стороны, по определению

$$P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \frac{\Phi_\omega(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})}{I_0}, \tag{5}$$

где

$$I^0 = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E}^0 \mathbf{E}^{0*} \tag{6}$$

яркость облучающего светового пучка [8].

При облучении частицы естественным (неполяризованным) светом вместо (4), очевидно, имеем

$$\Phi_\omega(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \frac{n}{2} \alpha_{ij}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \alpha_{ij}^*(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, I^0, \tag{7}$$

где $I^0$ — по-прежнему полная яркость облучающего светового пучка и суммирование ведется по обоим индексам. Соответственно

$$P_1(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \frac{n}{2} \alpha_{ij}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \alpha_{ij}^*(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}). \tag{8}$$

Для отыскания $P_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ допустим, что $\omega R/c \gg 1$, а также $R \gg a$ ($a$ — радиус частицы), и поместим в точку $\mathbf{r}$ вспомогательный точечный диполь с моментом $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 R c^2 \omega^{-2} e^{i\omega t}$. Напряженность поля, создаваемого этим диполем в точке $\mathbf{r}$ внутри частицы

$$E_i'(\mathbf{r}) = \alpha_{ij}\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \gamma_{jk}(\mathbf{R})\, p_{0k} e^{-ik\left(R + \frac{\mathbf{R}\mathbf{r}}{R}\right)}, \tag{9}$$

где

$$\gamma_{jk} = \left\{\frac{R_j R_k}{R^2} - \delta_{jk}\right\}, \tag{10}$$

и приближенно можно отождествить матрицу $\alpha_{ij}$ с получаемой из формул Ми, т. е. при облучении частицы плоской волной (смысл матрицы $\gamma_{jk}$ в соотнесении излучения диполя эквивалентной плоской волны).

Поместим, далее, в точку $\mathbf{r}$ вспомогательный диполь $\mathbf{p}'$, который создает в точке $\mathbf{R}$ поле[1]

$$E_s(\mathbf{R}) = \beta_{sk}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\, p_k' \omega^2 c^{-2} R^{-1} e^{-ik\left(R + \frac{\mathbf{R}\mathbf{r}}{R}\right)}, \tag{11}$$

где $\beta_{sk}$ — искомые компоненты инвентированной амплитудной матрицы трансформации поля. Подставляя (9) и (11) в соотношении взаимности

$$E_s(\mathbf{R})\, p_s(\mathbf{R}) = E_i'(\mathbf{r})\, p_i'(\mathbf{r}) \tag{12}$$

и отвлекаясь от несущественного в сделанных предположениях продольного поля, находим связь между прямой и инвентированной амплитудными матрицами для задачи Ми

$$\beta_{ik}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \alpha_{kj}\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \gamma_{ji}(\mathbf{R}). \tag{13}$$

Вероятность $P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ выхода кванта, рожденного в точке $\mathbf{r}$ внутри частицы, и его попадания на единичную площадку, ортогональную $\mathbf{R}$ и расположенную в окрестности точки наблюдения, может быть найдена по аналогии с (4)—(8). Для случая, когда некогерентно рассеянное излучение неполяризованно и изотропно независимо от условий облучения рассеивающего элемента объема $dv$, имеем

$$P_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{2\beta_{ik}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\, \beta_{ik}^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{4\pi R^2 n}, \tag{14}$$

или, с учетом вытекающего из (10) соотношения $\gamma_{ji}\gamma_{li}^* = -\gamma_{jl}$,

$$P_2(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{\alpha_{kj}\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \alpha_{kl}^*\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \gamma_{jl}(\bar{\mathbf{R}})}{2\pi R^2 n}. \tag{15}$$

Для дальнейшего существенно, что вероятности $P_1(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $P_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ относятся к возбуждающему и рассеянному световым пучкам, т. е. к разным длинам волн $\lambda$ и $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$, где $\Delta\lambda$ — комбинационное смещение частоты.

Если ввести относительную вероятность некогерентного рассеяния в направлении точки наблюдения

$$P(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \frac{4\pi R^2}{\Gamma V} P_0(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}), \tag{16}$$

где $\Gamma V/4\pi R^2$ — вероятность рассеяния объемом $V$ массивного вещества, расположенным в окрестности начала координат, то после подставки (8) и (15) в (2) окончательно получим

$$P(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}) = \frac{1}{V} \int\limits_V \alpha_{ik}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \alpha_{ik}^*(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\, \alpha_{sj}\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \alpha_{sl}^*\left(-\frac{\mathbf{R}}{R}, \mathbf{r}\right) \gamma_{jl}\, dv. \tag{17}$$

[1] Как любезно указал В. П. Козлов, аналогичный прием был ранее предложен для других целей М. Л. Левиным [14].

Приведенное соотношение справедливо для частиц произвольной формы и размеров, при любых показателях преломления $m=n-i\varkappa$, причем сомножители $\alpha_{ik}$ определяются из решения соответствующей краевой задачи [9, 10], т. е. задачи о когерентном рассеянии света частицы.

В качестве первого этапа ограничимся рассмотрением сферических частиц в приближении так называемых «малых» частиц, когда поле внутри может быть сравнительно просто выражено в аналитической форме.

Один из путей получения этого приближения (см., например, [13]) состоит в использовании строгих решений задачи [9, 10] с последующим использованием асимптотики для входящих в них цилиндрических функций. Ограничиваясь двумя первыми членами разложения в ряд по параметру $\rho_0 = 2\pi a/\lambda$ (что позволительно при $\rho_0 \leqslant 0.7 \div 0.9$), приходим к выражению для относительной вероятности некогерентного рассеяния в данном направлении в виде

$$P(R) = 0.19a_1a_1' + \rho_0 \frac{\lambda}{\lambda'}(0.2a_1a_4' + 0.05a_1a_5') \sin\theta' +$$

$$+ \rho_0^2 \Big\{(-0.07a_1a_1' + 0.1a_1'a_2 + 0.05a_1'a_3 + 0.06a_1'a_6 + 0.01a_1'a_7) +$$

$$+ \frac{\lambda}{\lambda'}(0.13a_4a_4' + 0.07a_4a_5' + 0.07a_5a_4' + 0.04a_5a_5') \cos\theta' +$$

$$+ \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 [(-0.15a_1a_1' + 0.24a_1a_2' + 0.47a_1a_3' + 0.75a_1a_6' + 0.07a_1a_7') -$$

$$- (-0.02a_1a_1' + 0.07a_1a_2' + 0.23a_1a_3' + 0.45a_1a_6' + 0.09a_1a_7') \cos^2\theta'] \Big\},$$

$$\begin{aligned}
a_1 &= (\mathrm{Re}\, c_1)^2 + (\mathrm{Im}\, c_1)^2, & c_1 &= \frac{g}{2}\frac{\exp i\rho}{m^2+2},\\
a_2 &= (\mathrm{Re}\, c_2)^2 + (\mathrm{Im}\, c_2)^2, & &\\
a_3 &= (\mathrm{Re}\, B_1)^2 + (\mathrm{Im}\, B_1)^2, & c_2 &= i\frac{25}{6}\frac{\exp i\rho}{2m^3+3m},\\
a_4 &= \mathrm{Re}\, c_1 \times \mathrm{Re}\, c_2 + \mathrm{Im}\, c_1 \times \mathrm{Re}\, c_2, & &\\
a_5 &= \mathrm{Im}\, c_1 \times \mathrm{Re}\, B_1 - \mathrm{Re}\, c_1 \times \mathrm{Im}\, B_1, & B_1 &= \frac{3}{2}\frac{\exp i\rho}{m},\\
a_6 &= \mathrm{Im}\, c_2 \times \mathrm{Re}\, B_1 - \mathrm{Re}\, c_2 \times \mathrm{Im}\, B_1, & &\\
a_7 &= \mathrm{Im}\, c_1 \times \mathrm{Re}\, B_2 - \mathrm{Re}\, c_1 \times \mathrm{Im}\, B_2, & B_2 &= i\frac{25}{6}\frac{\exp i\rho}{5m},
\end{aligned}$$

где $\theta'$ — угол между направлениями падающего луча и рассеянного.

Анализ полученных решений позволяет выявить ряд специфических эффектов, обусловленных явлением дифракции при некогерентном рассеянии света дисперсной фазой. Прежде всего имеет место некоторое изменение общей интенсивности рассеянного света, зависящее от размера частицы. Далее, поправочные члены содержат множители вида $\lambda/\lambda' \simeq \simeq \lambda\,[1 \simeq (\Delta\lambda/\lambda)]$. При $\Delta\lambda$ отрицательном (что соответствует антистоксовой компоненте рассеянного излучения) происходит дифракционное усиление интенсивности, амплитуда же стоксовой компоненты ($\Delta\lambda > 0$) уменьшается. Нарушается и сферическая симметрия индикатрисы рассеяния. При малых $\rho_0$ существенна лишь поправка, пропорциональная $\sin\theta'$ и описывающая, следовательно, вытягивание индикатрисы вдоль направления, перпендикулярного направлению облучения. С увеличением $\rho_0$ вид индикатрисы усложняется.

Сказанное позволяет судить о перспективности использования явлений комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, как средства для экспериментального излучения диспергированной фазы. Следует полагать, что этот прием окажется полезным при изучении процессов фотосинтеза, коагуляции, фотосенсибилизации и других явлений в коллоидных системах. Однако для разработки конкретных методов исследования необходимо распространить анализ на частицы произвольных размеров, что требует детального исследования матриц $\alpha_{ik}$, т. е. структуры дифрагированного поля внутри рассеивающей частицы. Пока такие данные отсутствуют [9, 10], не считая формального решения Ми.

## Литература

[1] Г. В. Розенберг. Теория оптических свойств сверхтонких покрытий. Тр. вечерн. машиностроительного института. М., 290, 1955.
[2] Г. В. Розенберг. Оптика тонкослойных покрытий, гл. IV. Гостехиздат. М., 1958.
[3] Г. В. Розенберг. Ж. прикл. спектр., *10*, № 6, 1959.
[4] В. А. Кизель. Усп. физ. наук, *92*, № 3, 1967.
[5] В. А. Алексеев, А. В. Виноградов, И. И. Собельман. Усп. физ. наук, *102*, № 1, 1970.
[6] И. П. Якименко. ЖЭТФ, *54*, № 1, 1968.
[7] Р. Глаубер. В сб. «Квантовая оптика и квантовая радиофизика». Изд. «Мир», М., 1966.
[8] Г. В. Розенберг. Опт. и спектр., *28*, № 2, 1970.
[9] Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. ИЛ, М., 1961.
[10] К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. Гостехиздат. М., 1951.
[11] О. А. Гермогенова, Г. В. Розенберг. Опт. и спектр., *14*, 125, 1963.
[12] Г. В. Розенберг. Усп. физ. наук, *56*, № 1, 1955.
[13] В. С. Малков. Физика атмосферы и океана, *1*, 109, 1965.
[14] М. Л. Левин, С. М. Рытов. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. Изд. «Наука», М., 1967.

Поступило в Редакцию 5 марта 1971 г.