УДК 535.34+535.36+535.39

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОНОВ ПО ПРОБЕГАМ И СВЯЗЬ ПРОПУСКАНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ С ИСТИННЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ ВЕЩЕСТВА

В. И. Дианов-Клоков

На основании оценки максимальной учитываемой длины пробега фотонов в рассеивающей среде l_{max} и структуры формул для интенсивности света, рассеянного в единичном акте, получена граница приближения «слабого поглощения». Показано, что в рамках этого приближения линейная связь между кажущейся оптической толщей поглощающего дисперсного образца и истинным коэффициентом поглощения вещества в пропущенном свете простирается дальше, чем в отраженном.

Исходя из общих свойств функций распределения по пробегам $w(l)$, проанализирована формула Гуревича—Кубелки—Мунка. Показано, что ее согласие с точным решением при малых $\varkappa$ сочетается с заведомой неуниверсальностью в случае достаточно сильного поглощения, когда форма $w(l)$ при небольших пробегах, определяемая рассеянием малой кратности, существенно зависит от индикатрисы.

Введение

В настоящее время актуален вопрос о выборе обоснованных методов определения поглощения веществ, которые по различным причинам могут быть исследованы лишь в виде дисперсных образцов. По очевидным соображениям самыми привлекательными являются способы, в которых связь между спектрами пропускания (или отражения) таких объектов $\mathscr{P}(\alpha)$ [1] с истинным спектром коэффициента поглощения вещества α выражается наиболее просто. Так, широко используемая формула Гуревича—Кубелки—Мунка

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}=\frac{k'}{s'} \tag{1}$$

(R_∞ — относительное диффузное отражение полубесконечного слоя; s' — параметр, связанный с рассеянием) предполагает, что параметр k' прямо пропорционален α. Экспериментальные исследования (см., например, [1]) находятся в удовлетворительном согласии с этим предположением для интервала значений $1 \geqslant R_\infty \geqslant 0.2 \div 0.3$, однако степень обоснованности этой формулы до сих пор дискутируется (см., например, [2-4]). С другой стороны, известно, что в случае достаточно малого поглощения при любой геометрии опыта должна существовать практически линейная связь между $\tau=-\ln \mathscr{P}(\alpha)$ и α (см., например, [5]), причем границы применимости такого приближения в пропускании могут быть достаточно широкими для прикладных целей (см., например, [6]).

В связи с изложенным представляет интерес сравнить некоторые потенциальные возможности использования в упомянутых целях спектров отражения и пропускания светорассеивающих образцов. Удобным способом описания при этом является понятие о распределении фотонов по

[1] Здесь и далее $\mathscr{P}(\alpha)$ — функция передачи образца в конкретных геометрических условиях измерений.

пробегам $w(l)$, впервые введенное Ирвайном и Ван де Хюлстом, с помощью которого функция передачи образца может быть записана как

$$\mathscr{F}(\alpha) = \int\limits_0^\infty w(l)\, P(\alpha l)\, dl, \tag{2}$$

где $P(\alpha l)$ — произвольный закон поглощения плоской волны (далее ограничимся случаем $P(\alpha l) = e^{-\alpha l}$), а l — длина пробега в поглощающем веществе.[2]

Оценка допустимого поглощения вещества

Форма выражения (2) предполагает, что распределение $w(l)$ является при заданной геометрии опыта универсальной характеристикой объекта, не зависящей от коэффициента α. Очевидно, что это справедливо лишь при достаточно малом поглощении вещества (частиц или среды). Количественные оценки наибольшей допустимой величины α, насколько известно, специально не проводились, хотя они не только необходимы для определения границ применимости (2), но также существенны при анализе применимости уравнения переноса для описания сильно поглощающих рассеивающих сред.

Одним из путей для такой оценки влияния поглощения на $w(l)$ является учет вклада $\delta_\varkappa I_р$, связанного с мнимой частью показателя преломления вещества частицы $m = n - i\varkappa$, в интенсивность рассеяния в единичном акте $I_р$ и последующее определение накопленного эффекта. В теории рассеяния на частицах различных размеров и форм выражения для $I_р$ содержат конечные суммы членов типа

$$\left|\frac{m-1}{m+1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+\varkappa^2}{(n+1)^2+\varkappa^2}; \quad \left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|; \quad \left|\frac{m^2-1}{2m^2+3}\right|; \quad |m^2-1| \text{ и т. п.}$$

(см., например, формулы (1.14), (4.1—2), (4.7), (4.14) в [7], из которых наиболее сильно от $\varkappa$ зависит числитель первого. Принимая его как предельный, можно считать, что в единичном акте рассеяния изменение показателя поглощения от нуля до $\varkappa$ приведет к относительному изменению интенсивности не более чем

$$\frac{\delta_\varkappa I_р}{I_р} \simeq \frac{\varkappa^2}{(n-1)^2}. \tag{3}$$

По определению средняя длина свободного пробега в рассеивающем объеме

$$\bar{l}_{своб.} = \frac{1}{\sigma},$$

где σ — объемный коэффициент рассеяния.[3] Отсюда среднее число актов рассеяния на траектории фотона длиной l

$$\bar{N}_l = \frac{l}{\bar{l}_{своб.}} = \sigma l.$$

Полагая, что величины $\delta_\varkappa I_р / I_р$ арифметически суммируются в ряду последовательных актов рассеяния, накопленный эффект на пути l равен с учетом (3)

$$\left(\frac{\Delta_\varkappa I}{I}\right)_l = \bar{N}_l \frac{\delta_\varkappa I_р}{I_р} \simeq \sigma l \frac{\varkappa^2}{(n-1)^2}. \tag{4}$$

---

[2] Полагаем, что из двух компонентов образца — частиц и среды — поглощает только один.

[3] Слабым влиянием $\varkappa$ на σ можно пренебречь в нашем приближенном расчете, поскольку целью последнего является изыскание предельного значения показателя поглощения, при котором его роль несущественна.

Если теперь в качестве критерия слабого поглощения положить, что накопленные изменения интенсивности не должны менять величину I больше чем вдвое на самом длинном из рассматриваемых путей $l_{\max}$, то наибольшее допустимое значение $\varkappa$ из (4)

$$\varkappa_{\max} \simeq \frac{n-1}{\sqrt{\sigma l_{\max}}}. \tag{5}$$

Как показывают расчеты, проведенные для бесконечно протяженных плоских слоев (см., например, [8–10]),

$$\int\limits_{l_{\max}}^{\infty} w(l)\, dl \Big/ \int\limits_{0}^{l_{\max}} w(l)\, dl < 0.01$$

при $l_{\max} = 10^2 l_0$, где l_0 — геометрическая толщина слоя. Поскольку для образцов, ограниченных по всем координатам, затухание $w(l)$ должно быть еще более быстрым, эту величину $l_{\max}$ можно считать предельной, откуда, согласно (5), окончательно получаем

$$\varkappa_{\max} \simeq \frac{n-1}{10\sqrt{\sigma l_0}} = \frac{n-1}{10\sqrt{\tau_0}}. \tag{6}$$

Если в качестве примера положить $n-1=0.3$, то для диапазона изменений оптических толщин $\tau_0 = 1 \div 10^3$ $\varkappa_{\max} \simeq 3 \cdot 10^{-2} \div 10^{-3}$, что отвечает довольно сильному поглощению света веществом рассеивающих частиц (или среды) и, следовательно, весьма широкой области применимости выражения (2).

Сравнение протяженности участка линейной связи в спектрах отражения и пропускания

Учитывая полученный выше результат, можно применить выражение (2) для оценки сравнительной перспективности использования отражения и пропускания дисперсных образцов при отыскании истинного поглощения α в широком диапазоне значений последнего. В настоящем рассмотрении для произвольного образца «отражение» и «пропускание» отличаются тем, что в первой ситуации $w(l) \neq 0$ при $0 \leqslant l \leqslant \infty$, тогда как во второй плотность распределения отлична от нуля только для $l_{\text{н}} \leqslant l \leqslant \infty$, $l_{\text{н}} > 0$.

Тогда в общем случае для функции передачи образца при коэффициенте поглощения вещества α

$$\mathscr{P}(\alpha) = \int\limits_{l_{\text{н}}}^{\infty} w(l)\, e^{-\alpha l} dl. \tag{2'}$$

По теореме о среднем

$$\mathscr{P}(\alpha) = e^{-\alpha l^*} \int\limits_{l_{\text{н}}}^{\infty} w(l)\, dl \tag{2''}$$

и кажущаяся оптическая толща может быть соответственно выражена в виде

$$\tilde{\tau}(\alpha) = -\ln \mathscr{P}(\alpha) = -\ln \left\{ \int\limits_{l_{\text{н}}}^{\infty} w(l)\, dl \right\} + \alpha l^*, \tag{7}$$

где l^* — некоторая промежуточная длина пробега внутри интервала интегрирования, которая меняется в пределах от

$$l^*_{\max} = \int\limits_{l_{\text{н}}}^{\infty} w(l)\, l dl \Big/ \int\limits_{l_{\text{н}}}^{\infty} w(l)\, dl = l_{\text{ср}}. \tag{8'}$$

при $\alpha \to 0$[4] до

$$l^*_{\min} = l_{\text{н}} \tag{8''}$$

при $\alpha \to \infty$, когда подынтегральное выражение в (2′) становится отличным от нуля только вблизи нижнего предела, и верхний вместо бесконечного может быть взят равным $l_{\text{н}} + \delta$, где δ — сколь угодно малая величина.

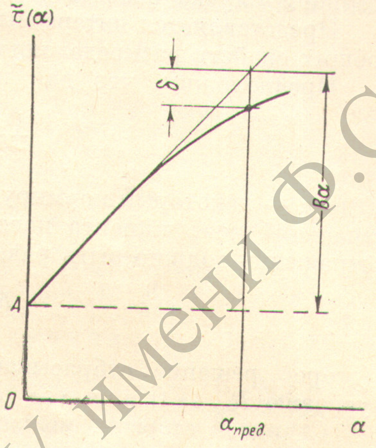
Как известно (см., например, [5]), при не слишком больших коэффициентах поглощения среды $\alpha \leqslant \alpha_{\text{пред.}}$[5] для любого имеющего физический смысл распределения $w(l)$ существует участок линейной связи между $\tilde{\tau}(\alpha)$ и α

$$\tilde{\tau}(\alpha) \simeq A + B\alpha, \tag{9}$$

где A, B — параметры, не зависящие от α. Сравнение с (7) показывает, что выполнение этого приближения возможно при сохранении достаточного постоянства значения l^* в интервале $0 \leqslant \alpha \leqslant \alpha_{\text{пред.}}$. Таким образом, с учетом (8′) и (8″) в качестве критерия применимости (9) можно принять отношение

$$r(\alpha_{\text{пред.}}) = \frac{l_{\text{ср.}}}{l^*(\alpha_{\text{пред.}})} \leqslant \frac{l_{\text{ср.}}}{l_{\text{н}}}, \tag{10}$$

отличие которого от единицы не должно превосходить некоторой малой величины ε, определяющей меру точности (9).



К определению отклонений от приближения линейной связи.

Очевидно, что при увеличении α в случае отражения ($l_{\text{н}}=0$) рост величины r формально не ограничен, тогда как при пропускании ($l_{\text{н}} > 0$) она остается заведомо конечной. Отсюда следует, что для монотонных функций $r(\alpha)$ при заданной величине ε протяженность линейного участка связи (т. е. значение $\alpha_{\text{пред.}}$) при прочих равных условиях окажется в пропущенном свете больше, чем в отраженном. Таким образом, применение спектров пропускания дисперсных образцов для отыскания истинного поглощения вещества является с этой точки зрения более перспективным, хотя и связано с измерениями более слабых световых потоков, чем при отражении.

В качестве важного конкретного примера можно рассмотреть распределение вида

$$w(l) = Ce^{-\mu l} \; (l_{\text{н}} \leqslant l \leqslant \infty),$$

достаточно хорошо аппроксимирующего реальные распределения (см., например, [9, 10]) при подборе параметров C, μ, $l_{\text{н}}$. Для него точное значение кажущейся оптической толщи легко представить в виде

$$\tilde{\tau}(\alpha) = -\ln \mathscr{T}(\alpha) = -\ln\left\{\int_{l_{\text{н}}}^{\infty} Ce^{-(\mu+\alpha)l}dl\right\} = -\ln\left[\frac{C}{\mu}e^{-\mu l_{\text{н}}}\right] + \left(l_{\text{н}} + \frac{1}{\mu}\right)\alpha +$$

$$+ \ln\left[\left(1 + \frac{\alpha}{\mu}\right)e^{-\alpha/\mu}\right] = A(l_{\text{н}}) + B(l_{\text{н}})\alpha + \delta(\alpha), \tag{11}$$

---

[4] Действительно, разлагая в (2′) экспоненту в ряд, имеем

$$\mathscr{T}(\alpha) = \int w(l)\,dl \left\{1 - \alpha \int w(l)\,l\,dl \Big/ \int w(l)\,dl + \ldots\right\} =$$

$$= \int w(l)\,dl \{1 - \alpha l_{\text{ср.}}\} \simeq e^{-\alpha l_{\text{ср.}}} \int w(l)\,dl,$$

откуда при сопоставлении с (2″) вытекает (8′).

[5] Это ограничение относится лишь к применимости понятия линейной связи, но не к правомерности использования выражения (2′), для которого действует оценка, найденная выше.

где первый член соответствует ослаблению света без учета поглощения, а третий, не зависящий от $l_н$ и изменяющийся с ростом α от нуля до $-\infty$, характеризует отклонение от линейности по α. Из (11) непосредственно видно, что увеличение $l_н$ позволяет сохранить заданную точность (9), определяемую отношением $\delta(\alpha)/B(l_н)\alpha_{пред.}$ (см. рисунок) при бо́льших значениях $\alpha_{пред.}$, т. е. расширить интервал применимости приближения линейной связи (9).

О формуле Гуревича—Кубелки—Мунка

В последнее время опубликован ряд работ, подтверждающих согласованность простой формулы Гуревича—Кубелки—Мунка (1) с более строгими выводами различных теорий рассеяния (например, [2-4]) в предельном случае слабого поглощения.

Представляется интересным рассмотреть эту формулу также с позиций общих свойств распределения фотонов по пробегам.

Предположим, что для некоторой конкретной ситуации выражение

$$\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}=\frac{k'}{s'}=\frac{\alpha}{\mu} \qquad (1')$$

(где μ — некоторый нормирующий множитель) является точным для всех значений коэффициента поглощения вещества α. Тогда отвечающее (1′) отражение должно быть равно

$$R_\infty=\left(\frac{\alpha}{\mu}+1\right)-\sqrt{\left(\frac{\alpha}{\mu}+1\right)^2-1} \qquad (12)$$

(второе решение отбрасывается, как не удовлетворяющее очевидному условию $R_\infty\to 0$ при $\alpha\to\infty$).

С другой стороны, можно записать, что

$$R_\infty=\int\limits_0^\infty w(l)\,e^{-\alpha l}dl,$$

где $w(l)$ — распределение фотонов по пробегам, удовлетворяющее (1′). Оно определяется единственным образом с помощью обратного преобразования Лапласа для выражения (12) (см. [11])

$$w(l)=\mathscr{L}^{-1}\left[\left(\frac{\alpha}{\mu}+1\right)-\sqrt{\left(\frac{\alpha}{\mu}+1\right)^2-1}\right]=$$

$$=\frac{e^{-\mu l}}{\mu l}I_1(\mu l)=\frac{e^{-\mu l}}{\mu l}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\left(\frac{\mu l}{2}\right)^{2k+1}}{k!\,(k+1)!}, \qquad (13)$$

где $I_1(\mu l)$ — модифицированная функция Бесселя. Вопрос о границах применимости выражения (1′), таким образом, может быть сведен к выяснению степени универсальности распределения (13). Для случая $l\to\infty$ [и соответственно $\alpha\to 0$ в (12)]

$$I_1(\mu l)\xrightarrow[l\to\infty]{}\frac{e^{\mu l}}{\sqrt{2\pi\mu l}}$$

и выражение (13) переходит в

$$w(l)\simeq\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,(\mu l)^{3/2}}=Cl^{-3/2}, \qquad (14)$$

что совпадает с точным асимптотическим решением для полубесконечного слабопоглощающего слоя, полученным на основании уравнения переноса (см. формулу (14) в [12]). В цитированной работе отмечено, что при больших l от конкретного вида индикатрисы зависит только численное значение коэффициента C, но не общий закон затухания $w(l)$.

Таким образом, для случая слабого поглощения оказывается, что формула (1′) является асимптотически точной (с учетом сказанного о коэффициенте C) — вывод, аналогичный полученному в [3] на основании формул Чандрасекара.

Более интересным и, что немаловажно, более независимым представляется заключение о том, что формула Гуревича—Кубелки—Мунка в принципе не может быть универсальной и применимой при произвольных α. Это следует непосредственно из того факта, что при малых величинах l, определяющих отражение R_∞ при больших α, форма распределения, определяемая рассеянием малой кратности, существенно зависит от характера индикатрисы [формула (9) в [12]] и, следовательно, не может быть описана единственным образом выражением (13).

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Л. М. Романовой и В. С. Малковой за многочисленные стимулирующие дискуссии.

Литература

[1] Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог. Усп. физ. наук, *85*, 365, 1965.
[2] B. J. Brinkworth. Appl. Optics, *11*, 1434, 1972.
[3] K. Klier. J. Opt. Soc. Am., *62*, 882, 1972.
[4] E. L. Simmons. Optica Acta, *19*, 845, 1972.
[5] В. И. Дианов-Клоков. Ж. прикл. спектр., *16*, 875, 1972.
[6] В. И. Дианов-Клоков, Е. В. Фокеева. Опт. и спектр., *35*, 520, 1973.
[7] К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. Гидрометеоиздат, Л., 1951.
[8] Б. А. Каргин, Л. Д. Краснокутская, Е. М. Фейгельсон. Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, *8*, 505, 1972.
[9] В. И. Дианов-Клоков, Л. Д. Краснокутская. Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, *8*, 843, 1972.
[10] В. И. Дианов-Клоков, Н. А. Евстратов, И. П. Малков, А. Озеренский. Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, *10*, 728, 1974.
[11] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике, 222. изд. «Наука», М., 1968.
[12] Л. М. Романова. Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, 599, 1, 1965.

Поступило в Редакцию 27 августа 1973 г.