

ВЫЧИСЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН ТЕОРИИ ГУРЕВИЧА—КУБЕЛКИ—МУНКА НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДИФфуЗНОГО РАССЕЯНИЯ

Д. Фасслер и Р. Стодольский

На основе общей статистической модели представлены формулы для вычисления коэффициентов рассеяния S и отношение K_R/k коэффициента поглощения в отраженном свете к коэффициенту поглощения в проходящем свете. Измеренные и вычисленные значения S и K_R/k совпадают в пределах экспериментальных ошибок.

В литературе для обработки спектров диффузного рассеяния чаще всего используется феноменологическая теория Гуревича—Кубелки—Мунка. Она связывает измеренную и пересчитанную к абсолютному значению величину способности диффузного рассеяния R_∞ непроникающих дисперсных проб с коэффициентами поглощения при отражении K_R и коэффициентами рассеяния S [1, 2]

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} = \frac{K_R}{S}. \quad (1)$$

K_R находится в определенном соотношении к k , коэффициенту поглощения при работе на просвет, который нельзя, однако, получить точно из теории Гуревича—Кубелки—Мунка. S — эмпирический фактор, который может быть измерен экспериментально. Его связь со свойствами пробы теоретически не ясна. Теория Гуревича—Кубелки—Мунка в области ее применимости представляет большую практическую ценность при качественной интерпретации спектров и для аналитических применений [2]. До настоящего времени отсутствует хорошо обоснованная теоретическая связь K_R и S со свойствами дисперсного вещества. Попытки установления связи параметров теории K_R и S со свойствами диспергированного вещества публиковались ранее в работах Степанова и сотрудников [3].

Созданная нами статистическая модель диффузного рассеяния [4, 5] в сочетании с теорией Гуревича—Кубелки—Мунка позволяет найти формулы для коэффициента рассеяния S , содержащую параметры элементарного слоя и составляющих его частиц, и для отношения K_R/k .

1. Вычисление коэффициента рассеяния S

Связь между коэффициентом рассеяния S и свойствами элементарного слоя (соответственно со свойствами отдельных частиц) получается путем сравнения соотношений для поглощения света в элементарном слое, выведенных из теории Гуревича—Кубелки—Мунка и из статистической модели элементарных слоев [5]

$$S = \frac{\frac{1 + \bar{r}^* - q}{1 - \bar{r}^* - q} - A - u(1 - A)}{\frac{1 + \bar{r}^* + q}{1 + \bar{r}^* - q} + u(1 - A)} \frac{1}{d}, \quad (2)$$

где A — поглощение элементарного слоя со средней толщиной $\bar{d}$, r^* — средний коэффициент внешнего отражения элементарного слоя. Усреднение должно быть проведено по углам падения (значения см. [6, 7]) и сортам частиц, включая и сорта частиц матричной среды;

$$q = a_E F_E / F \quad (3)$$

эффективный поперечный разрез люков; F_E/F — доля общего поперечного сечения матричного вещества от общего поперечного сечения элементарного слоя; a_E — фактор вероятности прохождения света через воронкообразный люк, который заполнен матричным веществом.

При облучении перпендикулярно к элементарному слою $a_E=1$; при облучении под углом $a_E=1$ и при диффузном облучении в случае плотной упаковки шаров $a_E=0$

$$\bar{d} = \frac{\bar{d}^3}{\bar{d}^2} = \frac{\bar{d}_{\text{опт.}}}{p} \quad (4)$$

$\bar{d}_{\text{опт.}}$ — оптически усредненная толщина элементарного слоя; p — параметр вида частиц (для шаров $p=2/3$); u — фактор анизотропии распределения света в элементарном слое

$$u = \frac{1 - \bar{r}_i \bar{T}_d}{1 + \bar{r}_i \bar{T}_d}; \quad (5)$$

$\bar{r}_i$ — средний коэффициент внутреннего отражения элементарного слоя; $\bar{T}_d$ — среднее пропускание элементарного слоя для одного прохода света.

$$\bar{T}_d = e^{-k \bar{d}_{\text{опт.}}} \quad (6)$$

Из приведенных соотношений можно сделать следующие выводы о зависимости коэффициента рассеяния от отдельных параметров частиц и элементарного слоя для слабопоглощающих веществ.

а. С возрастанием показателя преломления частиц образца $n_{\text{обр.}}$ растет S , поскольку с ростом $n_{\text{обр.}}$ увеличиваются как внешний, так и внутренний коэффициент отражения.

б. Рост поглощения света в элементарном слое приводит к уменьшению коэффициента рассеяния. Разбавлением поглощающего вещества непоглощающим растворителем можно уменьшить поглощение света в элементарном слое настолько, что влиянием поглощения на S можно пренебречь.

в. S обратно пропорционален средней толщине элементарного слоя $\bar{d}$, причем величина $\bar{d}$ зависит не только от среднего диаметра частиц, но и от формы кривой распределения зерен по размерам.

г. Увеличение анизотропии распределения излучения по направлению вперед (высокие значения u) приводит к уменьшению коэффициента рассеяния. Это всегда имеет место при оптическом контакте между частицами. Под оптическим контактом понимается такое сближение соседних частиц, которое приводит к ослабленному и нарушенному полному внутреннему отражению в рассматриваемой частице.

д. Зависимость коэффициента рассеяния от длины волны дается в виде суммы зависимостей показателя преломления n , поглощения A , а также оптического контакта от длины волны.

Для проверки этих выводов были вычислены значения S для некоторых веществ, которые сравнивались с экспериментально полученными значениями [5, 8]. При этом необходимо учитывать вид освещения образца (диффузное, перпендикулярное освещение или освещение под углом). Необходимо отметить, что если диффузное освещение соответствует предложенной модели, то для других видов облучения требуется введение поправок. Поскольку перпендикулярное освещение образцов применяется на практике мы рассмотрели этот вариант и определили величину $u=0.11$ [8] для модели, в которой предполагалась идентичность элементар-

ных слоев. При расчете использовались усредненные значения параметров при перпендикулярном и диффузном облучении для наиболее характерного элементарного слоя. На рис. 1 представлены экспериментально полученные значения S и соответствующие им теоретические коэффициенты

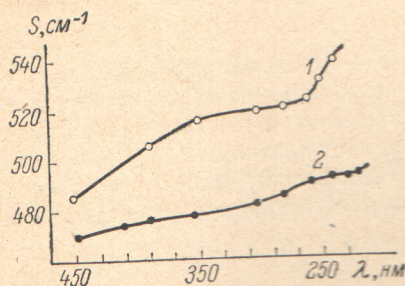


Рис. 1. Сравнение измеренных (1) и вычисленных (2) значений коэффициентов рассеяния на примере кварцевого стекла ($\bar{d}=13.3$ мкм).

рассеяния. Теоретические значения лежат в пределах ошибки опыта для экспериментально полученных значений ($\Delta S/S \leq \pm 20\%$). Применение экспериментально найденных коэффициентов рассеяния к другим порошкообразным системам без учета распределения зерен по размерам может привести к ошибкам порядка самого S . Это означает, что величина S , найденная по теории Гуревича—Кубелки—Мунка, действительна лишь для данной конкретной порошкообразной системы.

Для того чтобы избежать определения S для каждого отдельного образца, в практике спектроскопии диффузного рассеяния целесообразно использовать эталоны с узким распределением зерен по размерам и с разным средним диаметром частиц. При смешении с пробами, имеющими близкие по размерам зерна, кривые распределения зерен по размерам будут очень мало меняться. Вследствие этого для смесей можно пользоваться коэффициентом рассеяния эталона и принципиально возможно осуществлять обработку спектров в рамках феноменологической теории Гуревича—Кубелки—Мунка с привлечением коэффициентов рассеяния.

2. Отношение коэффициента поглощения, определенного в отраженном свете, к коэффициенту поглощения, определенного в проходящем свете, согласно статистической модели

Общая статистическая модель позволяет вычислить тоже отношение K_R/k , т. е. можно рассчитывать поглощение A элементарного слоя и из него K_R . Наряду с расчетом коэффициентов рассеяния независимый расчет отношения K_R/k является дополнительной возможностью применения статистической модели для определения параметров теории Гуревича—Кубелки—Мунка [8, 10]. Из сравнения формул поглощения в статистической и в теории Гуревича—Кубелки—Мунка следует (для $kd_{\text{out}} \ll 1$)

$$\frac{K_R}{k} = \frac{(1 - \bar{r}^* - q)p}{(1 - \bar{r}_i)(1 - \bar{x}_s^*)}. \quad (7)$$

Новой величиной является $\bar{x}_s^*$. Этот фактор вероятности рассеяния света от отдельной частицы в боковом направлении (коэффициент бокового рассеяния) был вычислен нами по формуле

$$\bar{x}_s^* = 1 - x_u(1 + \bar{r}_i \bar{T}_d). \quad (8)$$

$x_u = 0.25$ для сферических частиц (x_u — коэффициент рассеяния от отдельной частицы в направлении «трансмиссии» [4, 8]). Отношение K_R/k можно определить также экспериментально, измеряя, например, значения k стеклянного фильтра и значения k_R измельченного в порошок стекла. Таким образом, Кортюм и Элькруг [9] экспериментально определили значение K_R/k для стеклянного фильтра BG24 ($\bar{d}=5$ мкм, $n=1.55$).

Теоретические данные хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 2, а). Этот результат подтверждается также нашими измерениями на стеклянном фильтре BG24 со средним диаметром частиц $\bar{d}=10$ мкм

(рис. 2, б). Измерения проводили как в проходящем, так и в отраженном свете. Теоретические значения лежат примерно на 5% выше экспериментальных, следуя при этом ходу экспериментальной кривой. Таким образом, с помощью общей статистической модели в исследованных системах удалось получить в пределах ошибки опыта значения K_R/k . Поведение K_R/k зависит от показателя преломления n , от коэффициента внутреннего отражения r_1 и от коэффициента бокового рассеяния x_s^* . С ростом показателя

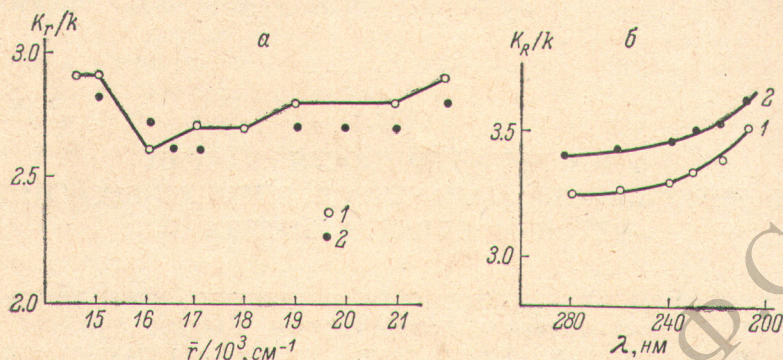


Рис. 2. Сравнение измеренных (1) и вычисленных (2) значений отношения K_R/k .

а — для стеклянного фильтра BG24, $\bar{d} \approx 5$ мкм (после Кортюма и Элькруга [*]);
б — BG24, $\bar{d} \approx 10$ мкм.

преломления поглощение элементарного слоя в отраженном свете, а значит и K_R , увеличивается. Причиной этого является полное внутреннее отражение в частицах. В области малых значений $K_R \bar{d}_{\text{отт.}}$ существует линейная зависимость между $K_R \bar{d}_{\text{отт.}}$ и $k \bar{d}$, т. е. функцию $K_R \bar{d}_{\text{отт.}}$ от $k \bar{d}$ приближенно можно представить в виде прямой [10].

Описанная общая статистическая модель применялась также при значениях показателя преломления больше двух (титанаты, V_2O_5). В этих случаях наблюдаются очень высокие значения отношения K_R/k (вплоть до 8), еще не описанные в литературе.

Литература

- [1] М. М. Гуревич. *Zs. Phys.*, **31**, 753, 1939. Р. Кубелка, Ф. Мунк. *Z. Techn. Phys.*, **12**, 593, 1931.
- [2] G. Kortüm. *Reflexionsspektroskopie*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
- [3] Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, О. И. Гирин. *Тр. Инст. физики и математики АН БССР*, вып. 1, 152, 1956.
- [4] D. Faßler, R. Stodolski. *Z. phys. Chem.*, **251**, 183, 1972.
- [5] D. Faßler, R. Stodolski. *Z. phys. Chem.*, **252**, 133, 1973.
- [6] N. T. Melamed. *J. Appl. Phys.*, **34**, 560, 1963.
- [7] R. G. Giovanelli. *Opt. Acta*, **3**, 127, 1956.
- [8] D. Faßler, R. Stodolski. *Wiss. Z. FSU Jena, Math. Nat. Reihe* **22**, Jahrg., 5/6, 811, 1973.
- [9] K. Kortüm, D. Oelkrug. *Z. Naturforsch.*, **19a**, 28, 1964; *Naturwiss.*, **53**, 600, 1966.
- [10] D. Faßler, R. Stodolski. *Z. Chem.* **11**, 276, 395, 434, 1971.

ГДР, Йена,
Университет им. Фридриха Шиллера.

Поступило в Редакцию
2 апреля 1975 г.
В окончательной редакции
26 марта 1976 г.