

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete

VIZSGÁLATOK A PORALAKU ÜVEGEK LAMBERT-BEER-FÉLE
ABSZORPCIÓS ÉS DIFFUZ REFLEXIÓS SPEKTRUMA KÖZÖTTI
KAPCSOLATRA VONATKOZÓLAG

Doktori értekezés

832 8

Karvaly Béla

tanársegéd

SZEGED

1967



Diss. B 253



A disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. E helyen is szeretnénk köszönetet mondani Dr. Budó Ágoston akadémikus, egyetemi tanárnak, az intézet igazgatójának a vizsgálatok során tanúsított érdeklődéséért, az eredmények megbeszélésénél és a disszertáció összeállításánál adott igen részletes és tanulságos tanácsaiért.

Köszönettel tartozunk Dr. Ketskeméty István egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának a vizsgálatokkal kapcsolatos hasznos észrevételeiért és a disszertáció összeállításánál nyújtott sokrétű tanácsaiért; dr. Szöllősy László egyetemi docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának a mérések elősegítéséért; dr. Pintér Ferenc adjunktusnak, a fizikai tudományok kandidátusának a vizsgálatokkal kapcsolatos megbeszélésekért, a disszertáció összeállításánál nyújtott észrevételeiért és baráti segítségéért.

Köszönet illeti az adminisztratív és technikai munkatársakat az értekezés formai kivitelezésével kapcsolatban kifejtett fáradságos, gondos közreműködésükért.

Tartalomjegyzék

	Oldal
1.§. Bevezetés	1
I. <u>A diffúz sugárzás jellemzői</u>	6
2.§. Fotometriai alapfogalmak	6
3.§. A diffúz reflexió	12
3.1. Párhuzamosan beeső sugárzás diffúz reflexiójának jellemzése, egy irány- ból történő megfigyelés esetén	21
3.2. Párhuzamosan beeső sugárzás diffúz reflexiójának jellemzése, véges tér- szögből való megfigyelés esetén ...	25
3.3. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffúz reflexiójának jel- lemzése, egy irányból történő meg- figyelés esetén	26
3.4. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffúz reflexiójának jel- lemzése véges térszögben való meg- figyelés esetén	30
4.§. A szórt és a diffúz transzmisszió	35
4.1. Párhuzamosan beeső sugárzásnál fel- lépő szórt transzmisszió jellemzése egy irányból történő megfigyelés ese- tén	38

4.2. Párhuzamosan beeső sugárzás szórt transzmissziójának jellemzése véges térszögből történő megfigyelés esetén	41
4.3. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás szórt és diffuz transzmissziójának jellemzése egyirányból történő megfigyelés esetén	42
4.4. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffuz és szórt transzmissziójának jellemzése véges térszögből való megfigyelés esetén	45
II. <u>Elméleti áttekintés</u>	47
5.§. A porszerű anyagok Lambert-Beer-féle abszorpciós együtthatójának diffuz reflexióból történő meghatározására vonatkozó elméletekről	47
5.1. A Kubelka-Munk elmélet	52
5.2. A Bodó-féle elmélet	58
5.3. A Johnson-féle elmélet	62
5.4. Az Antonov-Romanovszkij-féle elmélet	65
5.5. A Melamed-féle elmélet	71

6.§. Megjegyzések a porszerű anyagok Lambert-Beer-féle abszorpciós és diffúz reflexiós szinképe közötti kapcsolatra vonatkozó elméletekhez	77
6.1. A Kubelka-Munk-elmélethez	78
6.2. Az egyrészecske modellekhez	89
7.§. Az egyes elméletekkel kapcsolatos eddigi kísérleti vizsgálatokról	95
 <u>III. A BG 35-ös szinszűrő Lambert-Beer-féle abszorpciós és a diffúz reflexiós spektruma közötti kapcsolatokra vonatkozó kísérleti vizsgálatok</u> 103	
8.§. Az ellenőrző vizsgálatok előkészítése	103
8.1. A vizsgálati anyag kiválasztásának szempontjai	103
8.2. Üvegpor preparátumok készítése	112
9.§. A vizsgálatokhoz használt mérőberendezések rövid ismertetése	122
9.1. Az Optica Milano CF 4 DR regisztráló spektrofotométerről	122
9.2. A Spektromom 201 spektrofotométerről	129
10.§. A kísérleti eredmények és a kiértékelési eljárás ismertetése	132
10.1. A valódi abszorpciós spektrumok felvétele és kiértékelése	132
10.2. A szemcseméret-meghatározás	138

10.3. A reflexiós spektrumok felvétele és kiértékelése	142
11.§. Kísérleti eredményeink diszkussziója	151
11.1. A Kubelka-Munk-elmélet alapján kapott eredményeinkről	153
11.2. A Bodó-féle elmélet alapján kapott eredményeinkről	156
11.3. A Johnson-féle elmélet alapján ka- pott eredményeinkről	161
11.4. Az Antonov-Romanovszkij-féle elmé- let alapján kapott eredményeinkről	166
11.5. A Melamed-féle elmélet alapján ka- pott eredményeinkről	172
12.§. Összefoglalás	176
I r o d a l o m	181
Függelék A.	185
Függelék B.	186

1.§. Bevezetés

A poralaku, anorganikus lumineszkáló anyagok (röviden: foszforok) optikai tulajdonságainak tanulmányozása több mint egy évszázados multra tekint vissza. A technológiai kérdések tisztázása után nagyarányu kutatómunka indult meg a foszforokban lejátszódó fizikai folyamatok megismerése céljából, a mérési eredmények kiértékelésénél azonban olyan természetü kérdések merültek fel, amelyek többnyire csak kvalitatív jellegű kijelentéseket tettek lehetővé. Ezzel magyarázható, hogy az elmúlt évszázad során szinte áttekinthetetlen mennyiségű kísérleti adat halmozódott fel a kristályfoszforokkal kapcsolatban anélkül, hogy elméleti feldolgozásuk a szükségesnek és a kíváncsnak megfelelő mértékben megtörtént volna. Mivel az egyes szerzők eredményeinek összevetésénél - a viszonylag sok tisztázatlan körülmény miatt - általában csak valószínűségi kijelentéseket lehet tenni, feltétlenül szükséges azoknak a tényezőknek a részletesebb vizsgálata, amelyek segítségével a kvantitatív kiértékelésre is lehetőség nyílik.

A kvantitatív vizsgálatok ezidei fő akadályai a következők:

1. Mint ismeretes, a foszforok nagy része csak kristálypor alakjában állítható elő; egykristályok előállítása - ritka kivétellel - csak igen nagy nehézségek árán érhető el (pl. ZnS , CdS , NaCl stb.).
2. Ha az egykristálynövesztés egyes esetekben megvalósítható is, az előállítás folyamán fellépő, nem irányítható, véletlen paraméterek a reprodukálható mintakészítést rendkívül megnehezítik.
3. A tisztaság, az aktivátorbevitel, a szennyezés kívánatos szabályozása, a temperálás, megfelelő és reprodukálható homogenitás biztosítása általában poralaku minták esetében lehetséges.
4. A poralaku mintákon végzett mérések kiértékelésének exakt módszere napjainkban sem adott.

Az előállítási nehézségek ellenére a kutatások - az irodalmi adatok tanúsága szerint - jelenleg az egykristályok tanulmányozásának irányába tolódtak el, amire részben a laserkutatások, részben pedig a kedvezőbb mérés technikai és kiértékelési, metodikai körülmények adnak magyarázatot.

Az egykristályokkal kapcsolatban említett problémák, valamint a poralaku foszforok kedvező előállítási körülményei és széleskörű alkalmazása miatt igen fontos és aktuális a poralaku lumineszkáló anyagok fizikai vizsgálata. Míg azonban az egykristályok növesztésével kapcsolatos nehézségekkel a poralaku foszforok készítésénél nem kell szá-

molni, a mennyiségi kapcsolatok felállítását több speciális, a porállapotból fakadó tényező nehezíti meg. A legfontosabb tényezők a következők:

1. A minták készítésével kapcsolatban több olyan körülmény (geometriai viszonyok, szemcseméret, homogenitás, tömörség stb.) szerepe és befolyása ismeretlen, amelyek birtokában javaslatot lehetne tenni a preparátumkészítés standardizálására. Mindaddig, míg elfogadhatóan indokolt, matematikailag is kezelhető kapcsolatok kiderítése ebben a vonatkozásban nem történik meg, nehezen képzelhető el a foszforokban lejátszódó folyamatok és törvényszerűségek pontos megismerése, kvantitatív összefüggések kidolgozása, az egyes szerzők mérési eredményeinek megbízható összehasonlítása.
2. A minta szabványosításán túlmenően, nincsenek megfelelően körülhatárolva és rögzítve azok a mérés technikai, metodikai feltételek, amelyek figyelembevételével az elvileg leghelyesebb eredményekhez juthatunk. Itt elsősorban a gerjesztés geometriai viszonyaira, a gerjesztő fény intenzitásának befolyására (nemlineáris effektusokra), a sávszélesség problémájára és szerepére, a reabszorpció és az annak következtében fellépő szekunder, terciér stb. effektusokra és ezeknek a többi paraméterrel való összefüggésére, a megfigyelés körülményeire stb. gondolunk.
3. További - a lumineszkáló egykristályok vonatkozásában is részben fennálló - nyitott kérdéskört képez az alap-

vető lumineszcenciajellemzők pontos definiálása és eme jellemzők kölcsönös kapcsolata. Ezen kérdéscsoport alapvető elvi fontosságát tekintve, kívánatos a foszforok lumineszcenciajellemzőinek olyan szabatos megalapozása, amint az a folyékony lumineszkáló anyagok esetében történt /1, 2/.

A fentiekben röviden vázoltakból, valamint a rendelkezésre álló irodalmi adatok tanulmányozásából kitűnik, hogy a nehézségek részben a nem kellőképpen célratoró kísérleti munkára, részben pedig elméleti hiányosságokra vezethetők vissza. Látható az is, hogy a poralaku lumineszkáló anyagokkal kapcsolatos problémakör rendkívül bonyolult és sokrétű, amelynek tisztázásához csak szisztematikusan végzett, igen körültekintő munkával lehet hozzájárulni.

Nyilvánvaló, hogy az említett nehézségek megoldásának egyik sarkpontja a fény mono- és polidiszperz közegekben való terjedési törvényszerűségeinek feltárása és értelmezése. Éppen ezért figyelmünk erre a kérdéskörre irányult. E disszertációban összefoglalást szeretnénk adni a poralaku szilárd anyagok optikájával kapcsolatos kezdeti vizsgálatainkról, amelyek egy későbbi tervszerű munkafolyamat első lépéseit jelentik.

A disszertáció felépítése a következő:

Ismertetjük a fotometriai alapfogalmakkal kapcsolatos észrevételeinket (2.§), majd a diffúz reflexió és diffúz (szórt) transzmisszió jellemzésére alkalmas foga-

lomrendszert (3. és 4.§), Az 5.§-ban vázlatosan áttekintjük a tárgykörrel kapcsolatos legfontosabb elméleteket, és a 6.§-ban kritikai megjegyzéseinket foglaljuk össze. Röviden ismertetjük az eddigi kísérleti vizsgálatokat és az azokra vonatkozó észrevételeinket (7.§). A preparátumkészítéssel kapcsolatban részletes kísérleti munkát végeztünk, amelynek eredményeit a 8.§ tartalmazza. A vizsgálatokhoz használt mérőberendezések rövid leírása a 9.§-ban található. A mérések és a mérési eredmények kiértékelési módjának ismertetése (10.§) után az eredmények diszkussziójával foglalkozunk (11.§), végül a vizsgálatokból levonható következtetéseket összegezzük (12.§).

I. A diffúz sugárzás jellemzői

A fény, ill. az elektromágneses sugárzás szabályos reflexiója a FRESNEL-formulák segítségével viszonylag egyszerűen és egyértelműen leírható, ezzel szemben a diffúz reflexió jellemzésére viszonylag nagyszámu, lényegesen bonyolultabb mennyiségeket kell értelmeznünk.

E folyamatok jellemzőinek részletesebb tárgyalását több körülmény teszi indokolttá:

1. Rögzítenünk kell azokat a fogalmakat, amelyeket a későbbiekben használni fogunk;
2. teljesen korrekt tárgyalásmóddal az irodalomban nem találkoztunk;
3. a tárgykörrel foglalkozó szerzők /16, 17, 18, 23, 26/ által használt egyes kifejezések következetlenek, nem egyértelműek és nem egységesek, és – mint kitűnt – fizikailag sem ekvivalensek.

A 3. pontban jelzettek miatt szükségessé vált a használatos fogalmak egységes szempont szerinti átdolgozása.

2.§. Fotometriai alapfogalmak

A fény és anyag kölcsönhatásából eredő fénygyengülés mérésével a fotometria foglalkozik. Mivel a fény

gyengülése különböző folyamatok (reflexió, abszorpció, szóródás stb.) eredményeképpen lép fel, az egyes folyamatok jellemzésére bizonyos mennyiségeket definiálunk, amelyeket mérések útján is meghatározhatunk. Mivel ezek a mennyiségek a fény, ill. az elektromágneses sugárzás által képviselt energiával vannak kapcsolatban, feltétlenül szükségesnek mutatkozik, hogy ennek az energiának a mérhetősége, eloszlásának jellemzése céljából néhány alapfogalmat rögzítsünk. A klasszikus vagy szubjektív fotometria az egyes alapfogalmak bevezetésénél a fénynek a normális emberi szemre gyakorolt hatását vette alapul, s ezzel e fogalmak alkalmazhatóságát is teljesen a látható szinképtartományra korlátozta. Az objektív fénymérési eljárások (fotocella, fényelem, bolométer, fotoelektron sokszorozó stb.) kifejlődésével lehetővé, a látható szinképtartományon kívül eső sugárzások tanulmányozása révén pedig szükségessé vált az objektív fotometria vagy sugárzásmérés – nem a láthatóságon nyugvó – alapfogalmainak rögzítése.

Ezeknek az alapfogalmaknak a következő tulajdonságokkal kell rendelkezniük:

1. Olyan rendszert kell képezniük, amely összességében egyértelműen jellemzi a sugárzás térbeli terjedését;
2. segítségükkel a sugárforrás és a sugárzási tér egyértelműen jellemezhető;
3. a makroszkopikusan észlelhető sugárzás-anyag kölcsön-

hatási folyamatok az alapfogalmakból alkalmas módon származtatott, mérhető mennyiségek segítségével egymástól elkülöníthetők és kvantitatív vizsgálatokra is alkalmas alakban megfogalmazhatók legyenek;

4. matematikai megfogalmazásuk a legáltalánosabb esetek ellentmondásmentes, következetes tárgyalására is alkalmas legyen;
5. a szükséges matematikai absztrakciók a fizikai valóság lényegének, ill. az adott szempontból tekintett lényeges vonatkozásainak megsértése nélkül végrehajthatók legyenek /3/.

Az előbbi követelmények figyelembevételével véghez-
zük a következő megfontolásokat.

Egy makroszkópikus méretű felületen dt idő alatt halad-
jon át dE sugárzási energia. A dt -t válasszuk olyan
nagyra, hogy a sugárzást alkotó elektromágneses hullá-
mok mindegyikének periódusidejéhez képest nagy legyen
($dt \gg \max \{T_i\}$, ahol T_i az i -ik komponenshullám periódusideje), ugyanakkor legyen dt olyan kicsiny, hogy a
felületen dt idő alatt átáramló dE sugárzási energia arányos legyen dt -vel:

$$dE = \Phi \cdot dt.$$

A

$$\Phi = \frac{dE}{dt} \quad (1)$$

összefüggéssel definiált arányossági tényezőt sugárzási áramnak nevezzük. Egységei: erg sec^{-1} , watt.

A sugárzást monokromatikusnak nevezzük, ha a komponensek olyan szűk $(\nu, \nu+d\nu)$ frekvenciaintervallumba esnek, hogy az általuk képviselt sugárzási áram a d frekvenciaintervallummal arányos.

Párhuzamos sugárnyalábról akkor beszélünk, ha a sugárzás egy igen kicsiny, un. elemi térszögben halad.

Bármely $d^2f (= dx \cdot dy)$ felületelemet vagy elemi felületet olyan kicsiny, de véges mennyiségnek tekintünk, hogy a rajta áthaladó sugárzási áram d^2f -fel arányos legyen.

Hasonlóan, a $d^2\omega (= \sin\vartheta d\vartheta d\varphi)$ térszögelemet vagy elemi térszöget olyan kicsiny, véges nagyságúnak fogjuk fel, hogy a benne haladó sugárzási áram $d^2\omega$ -val arányos legyen. d^2f -ről és $d^2\omega$ -ról egyaránt feltételezzük, hogy az atomi méretekhez képest elegendően nagyok.

Valamely d^2f felületelemen keresztül, a felülethez rögzített, (ϑ, φ) irányt magában foglaló, $d^2\omega$ elemi térszögbe kibocsátott sugárzási áram /3/:

$$d^4\Phi = L \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta d\varphi d^2f. \quad (2)$$

Az

$$L = \frac{d^4\Phi}{\cos\vartheta d^2\omega d^2f} \quad (3)$$

hányadossal értelmezett L arányossági tényezőt a d^2f sugárzó felületelem (elemi sugárforrás) (ϑ, φ) irányban mutatott fajlagos intenzitásának, felületi fényességének vagy felületi sugársűrűségének nevezzük. Egységei: $\text{erg sec}^{-1} \text{cm}^{-2} \cdot \text{sterad}^{-1}$, $\text{watt} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sterad}^{-1}$.

Ha a d^2f sugárzó felületelem felületi fényessége minden irányban azonos (L_0), a felületelem által a (ϑ, φ) irányban leadott elemi sugárzási áramot (2) alapján

$$d^4\Phi = d^4\Phi_0 \cdot \cos\vartheta \quad (2a)$$

alakban nyerjük. $d^4\Phi_0 = L_0 \cdot d^2\omega \cdot d^2f$ az elemi sugárzó által a felületi normálisa irányában kibocsátott elemi sugárzási áramot jelöli. A (2a) összefüggést a Lambert-féle cosinus-törvénynek és a (2a) szerint sugárzó felületelemet Lambert-sugárzónak nevezzük.

A d^2f sugárzó felületelem által a (ϑ, φ) irányt magában foglaló elemi térszögbe kibocsátott sugárzási áram és a $d^2\omega$ térszögelem hányadosát a felületelem által a (ϑ, φ) irányban kibocsátott sugárzás elemi intenzitásának vagy elemi sugárerősségének hívjuk:

$$d^2J \equiv \frac{d^4\Phi}{d^2\omega} \quad (4)$$

Egységek: $\text{erg sec}^{-1} \text{sterad}^{-1}$, $\text{watt} \cdot \text{sterad}^{-1}$.

Annak érdekében, hogy a sugárzás térbeli terjedésére vonatkozólag pontosabb kijelentéseket tehessünk, még

egy fogalom bevezetése mutatkozik szükségesnek, amelynek segítségével össze tudjuk kapcsolni az elemi sugárforrás által kibocsátott sugárteljesítményt a sugárzási tér adott pontjában észlelhető energiaviszonyokkal. Erre alkalmas a felületi sugárzási áramsűrűség, amelyet az elemi sugárforrás által a (ϑ, φ) irányt magában foglaló $d^2\omega$ elemi térszögbe kibocsátott $d^4\Phi$ fényáram és az elemi térszög ($d^2\omega$), valamint az elemi sugárzó felület (d^2f) nagyságának hányadosaként értelmezzük:

$$S = \frac{d^4\Phi}{d^2\omega \cdot d^2f}. \quad (5)$$

Egységei: $\text{erg sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sterad}^{-1}$, $\text{watt} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sterad}^{-1}$.

Az előbbi fogalmak bevezetéséből kitűnik, hogy ezek a mennyiségek a sugárzó felülettel (a sugárforrással) kapcsolatosak; továbbá az is látható, hogy eme fogalmak közül csupán az L felületi fényesség és a vele szoros kapcsolatban lévő S felületi sugárzási áramsűrűség tekinthető valódi fotometriai jellemzőnek, azaz – adott határok között – az elemi felület és a tekintett elemi térszög méreteitől független állandónak. (Ha egy d^2f sugárzó felületelemre és a hozzá rögzített $d^2\omega$ térszögelemre érvényesek a kiszabott feltételek, akkor – ugyanazon sugárzási viszonyok mellett – ugyanazon felületelem felére vonatkozólag a bevezetett mennyiségek közül csak L és S marad változatlan.) Az S mennyiség bevezetésére az adott okot, hogy segítségével a véleményünk sze-

nem korrekt módon értelmezett /4-7/ intenzitásfogalomra vonatkozó törvényszerűségek (pl. LAMBERT-BEER-törvény stb.) alaki változás nélkül átfogalmazhatók legyenek.

A d^2f felületű sugárdetektort ért sugárhatás jellemzésére a felületén áthaladó sugárzási áram és a felület hányadosát, a megvilágításerősséget vagy besugárzott fajlagos sugárteljesítményt használjuk:

$$F \equiv \frac{d^2\Phi}{d^2f} . \quad (6)$$

Egységei: $\text{erg sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{watt} \cdot \text{m}^{-2}$.

Az előzőekben vázolt gondolatmenethez hasonlóan belátható, hogy F is un. valódi jellemző, azaz csak a sugárzási térben uralkodó energiaviszonyoktól függő, azokról számot adó mennyiség.

3.§. A diffúz reflexió

A valamely mintáról diffuzan reflektált sugárzásra és a reflektáló mintára vonatkozó karakterisztikus mennyiségek egységes összefoglalását G. BAUER /4/ kísérelte meg, tárgyalásmódja azonban nem következetes és nem elmentmondásmentes. Ezért szükségesnek mutatkozott a /4/-ben bevezetett és tárgyalt fogalomrendszer felülvizsgálata, amelynek eredményeiről a jelen paragrafusban adunk számot.

A továbbiakban feltételezzük, hogy az a közeg, amelyben a beeső és a reflektált sugárzás terjed, elhanyagolható abszorpcióval rendelkezik, és optikailag homogén. Irástechnikai okokból az egyes mennyiségek hullámhossztól való függését nem jelöljük, de kivétel nélkül minden jellemzőt monokromatikus sugárzásra vonatkoztatunk. Az egyszerűség kedvéért erre az egyes elnevezések esetében sem utalunk, mindent automatikusan spektrális jellegűnek tekintünk. Előre kell bocsátanunk, hogy az alábbiakban értelmezett és a későbbiekben használt mennyiségek általában infinitezimális minták esetében érvényesek, de alkalmas mérési és számítási eljárással a tényleges viszonyokra átvihetők, ill. azokkal kapcsolatba hozhatók. Ezek a feltevések és megállapodások természetesen nem mennek az általánosság rovására, csupán az áttekinthetőséget kívánják biztosítani.

Reflexión vagy visszaverődésen a sugárzás valamely felületen létrejövő olyan irányváltozását értjük, amelynek esetén a megváltozott irányu sugárzás — makroszkópikus értelemben — a felület ugyanazon oldalán marad, amelyről beesett, és frekvenciája nem változik meg.

Szóródásnak a sugárzás olyan, optikailag inhomogén közegben fellépő, statisztikus jellegű, meghatározott térszögtartományban többnyire folytonos eloszlású irányváltozását nevezzük, amelynél a szóró-

dást szenvedett sugárzás frekvenciája változatlan marad.

Szabályos vagy reguláris reflexió az olyan visszaverődés, amelynél a sugárzás beesési szöge megegyezik a visszaverődés szögével, továbbá a beeső és a visszavert sugárzás által kitöltött térszögek is egyenlők.

Szórt vagy diffuz reflexió az olyan visszaverődés, amelynél a visszavert sugárzás nagyobb térszöget tölt ki, mint a beeső sugárzás.

A szóró felület reflexiók indikatrixa a szórtan reflektált sugárzás térbeli ábrázolásmódja. A szóró felületelemből minden irányban kiinduló és a megfelelő irányokban a sugársűrűségekkel vagy a felületi sugárzási áramsűrűségekkel arányos hosszúságu vektorok végpontjainak burkolófelülete.

Essék egy véges méretű minta felületére tetszőleges szögeloszlású sugárzás, amely a minta felületére vonatkozólag Φ_0 sugárzási áramot képvisel. Ennek a sugárzási áramnak egy része általában reflektálódik, egy része a minta belsőjében abszorbeálódik, a fennmaradó része pedig a mintán áthalad. A szögeloszlásra való tekintet nélkül jelöljük a reflektált, abszorbeált és áteresztett sugárzási áramot rendre Φ^r , Φ^a és Φ^t -val.

Definíciószerűen a

$$\varrho \equiv \frac{\Phi^{\varrho}}{\Phi_0} \quad \text{hányadost reflexiófoknak,} \quad (7)$$

az

$$\alpha \equiv \frac{\Phi^{\alpha}}{\Phi_0} \quad \text{hányadost abszorpciófoknak,} \quad (8)$$

a

$$\tau \equiv \frac{\Phi^{\tau}}{\Phi_0} \quad \text{hányadost transzmissziófoknak} \quad (9)$$

nevezzük. (Tekintettel arra, hogy a reflexiós spektroszkópia irodalmában a ϱ reflexiófokra általában az R és a τ transzmissziófokra a T jelölésmód hagyományos, a későbbiekben az R és T jelöléseket a (7) és (9) definíciós összefüggéseknek megfelelően használjuk.) Infinitesimális felület esetében természetesen a

$$\varrho \equiv \frac{d^2 \Phi^{\varrho}}{d^2 \Phi_0}, \quad (10)$$

$$\alpha \equiv \frac{d^2 \Phi^{\alpha}}{d^2 \Phi_0}, \quad (11)$$

és

$$\tau \equiv \frac{d^2 \Phi^{\tau}}{d^2 \Phi_0} \quad (12)$$

összefüggéseket kapjuk, előzetes megállapodásainknak megfelelően (2.§). Ezek a (10)-(12) formulák lényegesen általánosabb érvényűek, mint a (7)-(9) összefüggések, hiszen a felület "lokális" jellemzésére is alkalmasak.

A következőkben a reflexióval kapcsolatos kérdésekkel foglalkozunk.

A sugárzás diffuz reflexiója két, elvileg is különböző körülmények között jöhet létre:

1. párhuzamosan beeső sugárzás;
2. diffuzan beeső sugárzás esetén.

Ennek megfelelően az irányított (párhuzamos) és diffuz megvilágítás esetében fellépő diffuz reflexió jellemzésére egymástól különböző, karakterisztikus mennyiségeket értelmezhetünk. Mielőtt ezek részletezésére rátérnénk, még további, technikai jellegű megállapodást kell rögzítenünk.

Az áttekinthetőbb írásmód érdekében, az egyes mennyiségeknek adott irányra való vonatkoztatását a szóban forgó mennyiség szimbóluma mellé irt, jobb alsó indexszel juttatjuk kifejezésre. A sugárzás beesési irányát, amelyet a (ϑ_a, φ_a) polárszögekkel adhatunk meg, röviden $\underline{a}$ -val, a visszaverődés irányát pedig (ϑ_b, φ_b) helyett $\underline{b}$ -vel jelöljük. (Pl. a ϑ_a, φ_a irányból beeső elemi sugárzási áramot $d^4\Phi_a$ -val szimbolizáljuk, stb.). Bizonyos esetekben az $\underline{a}$ és $\underline{b}$ indexeket csupán annak feltüntetésére használjuk, hogy a beesés ($\underline{a}$) vagy a visszaverődés ($\underline{b}$) szempontjából tekintett mennyiségről van-e szó. Erre azonban csak olyan esetekben van szükség, amelyekben irány-hozzárendelés értelemszerűen nem lehetséges, s így zavart nem fog okozni. (Pl. ha a sugárzás véges térszög-

ből esik be, vagy véges térszögbe reflektálódik, akkor ezeket a térszögeket ω_a -val, ill. ω_b -vel jelöljük, anélkül, hogy az a és b indexek használatával irányt kívánnánk nekik tulajdonítani.)

Mielőtt a diffúz reflexió jellemzőinek tárgyalására rátérnénk, néhány – a későbbiekben gyakran használt – megfontolást kell végeznünk.

Adott sugárforrás sugárzási terében helyezzünk el egy d^2f elemi felületet. A sugárforrás által kibocsátott sugárteljesítmény legyen Φ . Ekkor a d^2f felület-elemen

$$\frac{d^2\Phi}{d^2f} d^2f = d^2\Phi \quad (13)$$

sugárteljesítmény halad át. Amennyiben csak egy – a felületelem normálisához viszonyított a irányt magában foglaló – $d^2\omega_a$ elemi térszögből a felületelemre érkező (párhuzamos sugárnyaláb által képviselt) sugárzási áramot keressük, úgy ezt a

$$\frac{d^2}{d^2\omega_a} (d^2\Phi) d^2\omega_a = d^2\Phi_a \quad (14)$$

összefüggés értelmében kapjuk meg.

A d^2f által felfogott $d^2\Phi$ sugárzási áram (6) szerint a felületelemen

$$F = \frac{d^2\Phi}{d^2f} \quad (15)$$

megvilágításerősséget, a $d^2\omega_a$ elemi térszögből érkező sugárteljesítmény pedig (14) szerint

$$d^2F_a = \frac{d^4\Phi_a}{d^2f} \quad (16)$$

elemi megvilágításerősséget eredményez. (15) és (16) bal oldalai között az

$$F = \int_{\omega_a} d^2F_a \quad (17)$$

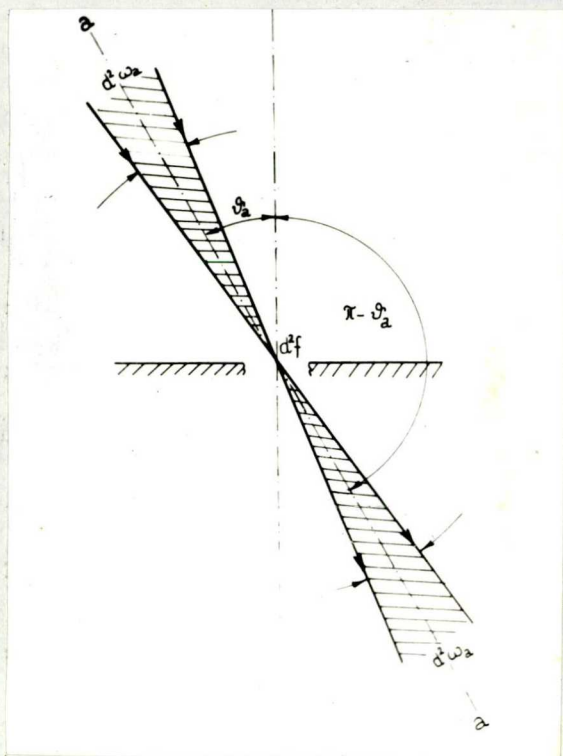
kapcsolat van; ω_a azt a térszöget jelenti, amelyből a felületelemre a $d^2\Phi$ sugárteljesítmény esett.

Ha a felületelemet eltávolítanánk, a helyét - ugyanazon sugárzási viszonyok mellett - az $\underline{a}$ irányból beeső sugárzás eredményeképpen, a $(\pi - \vartheta_a, \pi + \varphi_a)$ irányban

$$L_a = \frac{d^4\Phi_a}{\cos\vartheta_a \cdot d^2\omega_a \cdot d^2f} \quad (18)$$

felületi fényességű sugárforrásnak látnánk (1. ábra).

Ha a felületelem diffuzan reflektál, a ráeső sugárteljesítményt a felette lévő 2π térszögbe osztja szét, még akkor is, ha párhuzamos sugárnyaláb esik rá; tehát a reflektált sugárzásra vonatkozólag beszélhetünk tetszőleges (a felületelem feletti 2π térszögben fekvő) irányba mutatott felületi fényességről. A $d^2\omega_a$ térszögelemből érkező $d^4\Phi_a$ sugárzási áramból $d^4\Phi_a^r$ reflektálódik diffuzan. Ebből egy tetszőleges $\underline{b}$ irányban - pontosabban ez természetesen azt jelenti, hogy a $\underline{b}$ irányt tar-



1. ábra

talmazó $d^2\omega_b$ elemi térszögben -

$$\frac{d^2}{d^1\omega_b} (d^4\Phi_a^e) \cdot d^2\omega_b = d^6\Phi_{ab}^e \quad (19)$$

reflektált sugárzási áram halad, ezért a felület b irányból

$$d^1L_{ab}^e = \frac{d^6\Phi_{ab}^e}{\cos\vartheta_b \cdot d^2\omega_b \cdot d^2f} \quad (20)$$

elemi felületi fényességet mutat.

Véges ω_a térszögből beeső, $d^2\Phi(\omega_a)$ sugárzási áram pedig ugyanazon b irányban

$$L_b^e(\omega_a) = \frac{d^4 \Phi_b^e(\omega_a)}{\cos \vartheta_b \cdot d^2 \omega_b \cdot d^2 f} \quad (21)$$

reflektált felületi sugársűrűséget eredményez, amely (20) bal oldalával értelemszerűen az alábbiak szerint függ össze:

$$L_b^e(\omega_a) = \int_{\omega_a} d^2 L_{ab}^e. \quad (22)$$

Az a irányból beeső sugárteljesítmény az 1. ábra szerint a $(\pi - \vartheta_a, \pi + \varphi_a)$ irányban

$$d^2 J_a = \frac{d^2}{d^2 \omega_a} (d^2 \Phi) = \frac{d^4 \Phi_a}{d^2 \omega_a} \quad (23)$$

elemi sugárerősséget, ill.

$$S_a = \frac{d^4 \Phi_a}{d^2 \omega_a \cdot d^2 f} \quad (24)$$

sugárzási áramsűrűséget jelent. Ekkor (18) a következő alakba írható:

$$L_a = \frac{d^2 J_a}{d^2 f} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta_a} = \frac{S_a}{\cos \vartheta_a}. \quad (25)$$

A b irányban reflektált sugárzás elemi intenzitását pedig a

$$d^4 J_{ab}^e = \frac{d^2}{d^2 \omega_b} (d^4 \Phi_a^e) = \frac{d^6 \Phi_{ab}^e}{d^2 \omega_b} = d^2 S_{ab}^e \cdot d^2 f \quad (26)$$

kifejezés szerint kapjuk. Ekkor (20)-ból és (26)-ból a

$$d^2 L_{ab}^e = \frac{d^4 J_{ab}^e}{\cos \vartheta_b \cdot d^2 f} = \frac{1}{\cos \vartheta_b} \cdot d^2 S_{ab}^e \quad (27)$$

összefüggés, (16) és (23) szerint pedig a

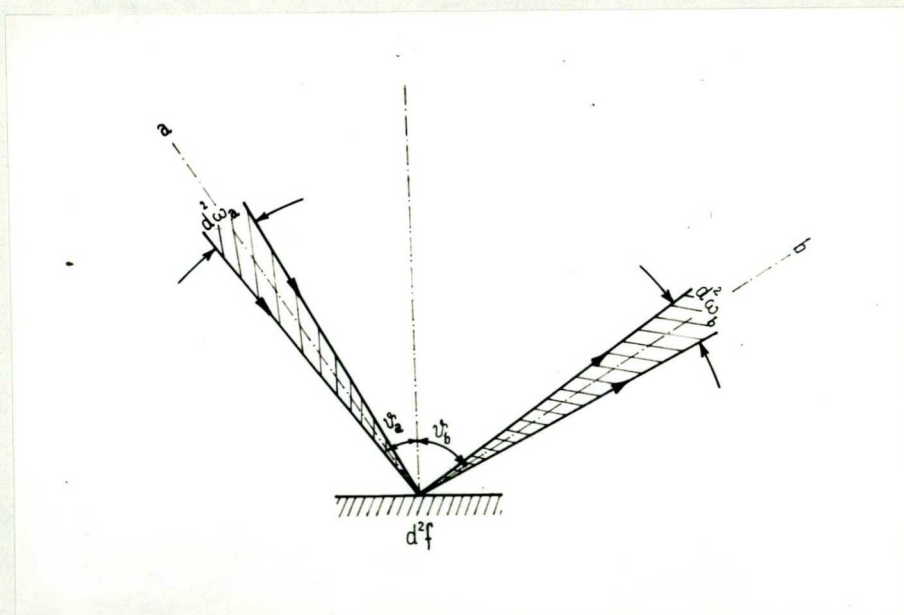
$$d^2 F_a = \frac{d^2 J_a}{d^2 f} \quad d^2 \omega_a = S_a \cdot d^2 \omega_a \quad (28)$$

kifejezés adódik.

A fenti előkészítés után rátérhetünk a diffúz reflexió részletes tárgyalására.

3.1. Párhuzamosan beeső sugárzás diffúz reflexiójának jellemzése, egy irányból történő megfigyelés esetén

Essék a $d^2 f$ felületelemre a normálisával ϑ_a szöget bezáró és az a irányt magában foglaló $d^2 \omega_a$ elemi térszög-



2. ábra

ből $d^4\Phi_a$ sugárzási áram. A reflektált sugárzást a $\underline{b}$ irányból figyeljük meg (2. ábra).

a) Reflexió, parciális sugársűrűségi tényezőnek fogjuk nevezni a $\underline{b}$ irányban mutatott $d^2L_{ab}^e$ elemi sugársűrűség és a beeső $d^4\Phi_a$ sugárzási áram által d^2f -en létrehozott d^2F_a elemi megvilágításerősség hányadosát:

$$\ell_{ab}^e = \frac{d^2L_{ab}^e}{d^2F_a} . \quad (29)$$

Egysége: sterad^{-1} .

(16), (18) és (20) alapján, (29)-et a következő alakba írhatjuk át:

$$\ell_{ab}^e = \frac{d^2L_{ab}^e}{L_a \cdot \cos\vartheta_a \cdot d^2\omega_a} . \quad (30)$$

Szemléletesen: a d^2f felületelem az $\underline{a}$ irányból eredő, egységnyi - $1 \text{ erg} \cdot \text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$, ill. $1 \text{ watt} \cdot \text{m}^{-2}$ - megvilágításerősség esetén a $\underline{b}$ irányból L_{ab}^e felületi fényességűnek látszik.

b) Reflexió, parciális sugárerősségi tényezőnek a $\underline{b}$ irányban mutatott $d^4T_{ab}^e$ elemi reflektált sugárerősség és az $\underline{a}$ irányból beeső $d^4\Phi_a$ elemi sugárzási áram hányadosát nevezzük:

$$\iota_{ab}^e = \frac{d^4T_{ab}^e}{d^4\Phi_a} . \quad (31)$$

Egysége: sterad^{-1} .

(23), (27), (30) és (31)-ből következik, hogy

$$i_{ab}^e = l_{ab}^e \cos \vartheta_b \quad (32)$$

i_{ab}^e számszerűleg az a irányból beeső egységnyi - 1 erg sec⁻¹, ill. 1 watt - sugárteljesítmény esetén a b irányba reflektált sugárzás intenzitásával egyenlő.

c) Differenciális remissziók: a d^2f felületelem által a b irányban mutatott $d^2L_{ab}^e$ elemi sugársűrűség és az a irányból beeső sugárzás által (18) szerint létrehozott L_a sugársűrűség hányadosaként értelmezett, dimenzió nélküli szám:

$$d^2\beta_{ab} \equiv \frac{d^2L_{ab}^e}{L_a} \quad (33)$$

amely (30) értelmében a

$$d^2\beta_{ab} = l_{ab}^e \cdot \cos \vartheta_a \cdot d^2\omega_a \quad (34)$$

alakba írható.

$d^2\beta_{ab}$ -nek hatásfok-jelleget tulajdoníthatunk a következő gondolatmenet szerint: $d^2\beta_{ab}$ azt adja meg, hogy a d^2f helyén levő - (18) értelmezésénél bevezetett - virtuális sugárforrást a d^2f felületelem milyen hatásfokkal alakítja át b irányba is emittáló sugárforrássá.

d) A differenciális visszaszórási tényezőt a b irányba reflektált felületi sugárzási áramsűrűség és a (24) szerint értelmezett felületi sugárzási áramsűrűség hányadosa-

ként kapott, dimenzió nélküli mennyiséggel definiáljuk:

$$d^2 s_{ab}^e \equiv \frac{d^2 S_{ab}^e}{S_a}, \quad (35)$$

amelyet a (30), (31) és (35) összefüggéseknek megfelelően a

$$d^2 s_{ab}^e = l_{ab}^e \cdot \cos \vartheta_b \cdot d^2 \omega_a \quad (36)$$

alakban is kifejezhetjük.

Szemléletes tartalmát a differenciális remissziófokhoz hasonlóan adhatjuk meg.

e) Első differenciális reflexiófoknak nevezzük a b irányba reflektált és az a irányból beeső sugárteljesítmény dimenzió nélküli hányadosát,

$$d^2 \varrho_{ab} \equiv \frac{d^2 \Phi_{ab}^e}{d^4 \Phi_a} , \quad (37)$$

amelyből (16) és (20) segítségével a

$$d^2 \varrho_{ab} = l_{ab}^e \cdot \cos \vartheta_b \cdot d^2 \omega_b \quad (38)$$

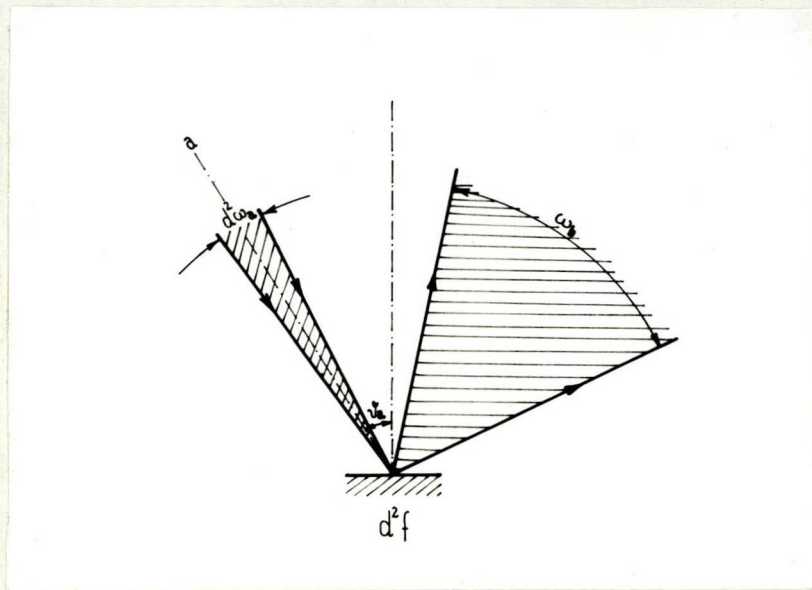
összefüggés adódik.

Ennek a mennyiségnek van legkifejezettebb hatásfok-jellege, miszerint a $d^2 f$ felületelem $d^2 \varrho_{ab}$ hatásfokkal sugározza ki az a irányból beeső sugárzást a b irányba. Sokszor azonban a valószínűségi értelmezés lehetőségeit használjuk ki, ezért $d^2 \varrho_{ab}$ -t annak valószínűségként foghatjuk fel, hogy a reflektáló minta az a irányból beeső

sugárteljesítményt a b irányba reflektálja.

3.2. Párhuzamosan beeső sugárzás diffúz reflexiójának jellemzése, véges térszögből való megfigyelés esetén

Mivel a véges térszögből történő megfigyelés lényegében azt jelenti, hogy a reflektált sugárzást iránytól



3. ábra

függetlenül, egészében kívánjuk detektálni, ezért csak a parciális reflexiófokról beszélhetünk, amelyet a véges b térszögbe reflektált sugárteljesítmény és az a irányból beeső sugárteljesítmény dimenzió nélküli hányadosával definiálunk (1. 3. ábra):

$$\rho_2(\omega_b) \equiv \frac{\iint_{\omega_b} d^6 \Phi_{2b}^e}{d^4 \Phi_a} \quad (39)$$

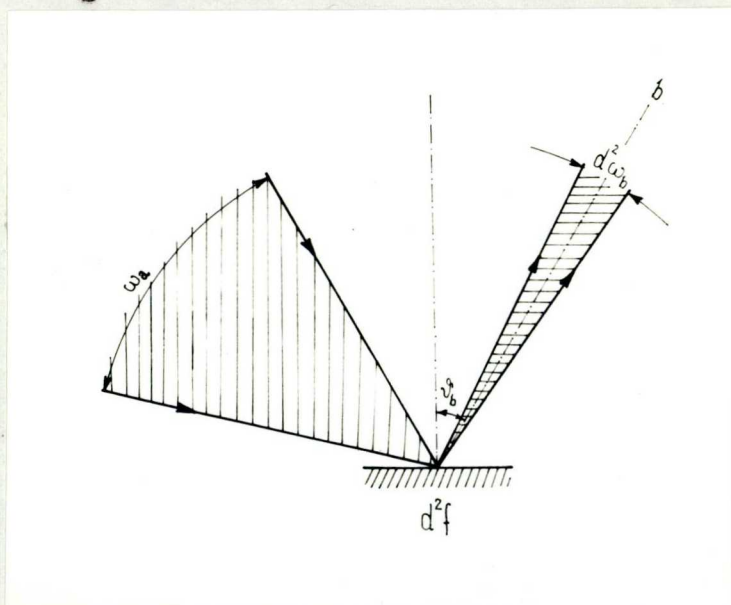
Könnyen belátható, hogy

$$\varrho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \ell_{ab}^e \cos \vartheta_b d^2\omega_b. \quad (40)$$

Szemléletes jelentése az előbbiek után nyilvánvaló.

3.3. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffuz reflexiójának jellemzése, egy irányból történő megfigyelés esetén

Essék be a sugárzás egy véges nagyságu ω_a térszögből, és korlátozzuk megfigyeléseinket a $\underline{b}$ irányt magában foglaló $d^2\omega_b$ térszögelemre (4. ábra).



4. ábra

Mivel a d^2f elemi felület diffuzan reflektál, az ω_a térszögben fekvő valamennyi $\underline{a}$ irányból érkező, párhuzamos sugárnyaláb a $\underline{b}$ -ben megfigyelt hatáshoz – a 3.1.-ben megbeszélteknek megfelelően – bizonyos járulékot szolgáltat.

Ez azt jelenti, hogy a 3.1. pontban értelmezett mennyiségek számlálóját és nevezőjét minden ω_a -ban fekvő, $d^2\omega_a$ térszögelemekkel körülvevett $\underline{a}$ irányra összegeznünk kell.

Legyen a beeső sugárzási áram $d^2\Phi(\omega_a)$, amely a d^2f felületelemen (17)-nek megfelelően

$$F(\omega_a) = \int_{\omega_a} d^2F_a = \frac{d^2\Phi(\omega_a)}{d^2f}$$

megvilágításerősséget létesít, és ez a $\underline{b}$ irányban (22) szerint

$$L_b^e(\omega_a) = \int_{\omega_a} d^2L_{ab}^e = \frac{\int_{\omega_a} d^6\Phi_{ab}^e}{\cos\vartheta_b \cdot d^2\omega_b \cdot d^2f} = \frac{d^4\Phi_b^e(\omega_a)}{\cos\vartheta_b \cdot d^2\omega_b \cdot d^2f} \quad (41)$$

sugársűrűséget, ill. (26) szerint

$$d^2J_b^e(\omega_a) = L_b(\omega_a) \cdot \cos\vartheta_b \cdot d^2f \quad (42)$$

elemi sugárintenzitást, vagy

$$S_b^e(\omega_a) = L_b^e(\omega_a) \cdot \cos\vartheta_b \quad (43)$$

felületi sugárzási áramsűrűséget eredményez.

a) Reflexiós sugársűrűségi tényezőnek nevezzük a $\underline{b}$ irányból megfigyelt sugársűrűség és az ω_a térszögből beeső sugárteljesítmény által d^2f -en létrehozott megvilági-

táserősség hányadosát:

$$l_b^e(\omega_a) \equiv \frac{J_b^e(\omega_a)}{F(\omega_a)} \quad (44)$$

Egysége: sterad⁻¹.

(22), (41) és (44)-ből következik:

$$l_b^e(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} l_{ab} \cdot L_a \cdot \cos \vartheta_a \cdot d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} L_a \cos \vartheta_a \cdot d^2\omega_a} \quad (45)$$

b) Reflexiós sugárerősségi tényezőnek nevezzük a b irányban mutatott elemi sugárerősség és az ω_a térszögből beeső elemi sugárteljesítmény hányadosát:

$$i_b^e(\omega_a) \equiv \frac{d^2 J_b^e(\omega_a)}{d^2 \Phi(\omega_a)} \quad (46)$$

Egysége: sterad⁻¹.

A (22), (42) és (44) összefüggések felhasználásával (46)-ból kapjuk, hogy

$$i_b^e(\omega_a) = l_b^e(\omega_a) \cdot \cos \vartheta_b \quad (47)$$

c) Véges, kiterjedt térszögből beeső sugárzás esetén a különböző irányokból érkező sugárnyalábok miatt - d^2f eltávolításával - d^2f helyét a különböző irányokból más és más felületi fényességűnek észlelnénk. Abban a speciális esetben, amikor d^2f helyének mint virtuális sugárfor-

rásnak a felületi fényessége állandó (L_0), értelmezhetjük a

$$\beta_b(\omega_a) = \frac{L_b^e(\omega_a)}{L_0} \quad (48)$$

dimenzió nélküli hányadost, amelyet remissziófaktornak nevezünk. (34), (44) és (48)-ből következik, hogy

$$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} l_{ab}^e \cos \vartheta_a d^2\omega_a = \int_{\omega_a} d^2\beta_{ab} \quad (49)$$

d) Az előző pontban említett speciális esetben a virtuális sugárforrás által a felület normálisának irányában mutatott S_0 felületi sugárzási áramsűrűségből és a d^2f felület által a b irányban mutatott $S_b^e(\omega_a)$ reflexiós felületi sugárzási áramsűrűségből képezett

$$S_b^e(\omega_a) = \frac{S_b^e(\omega_a)}{S_0} \quad (50)$$

dimenzió nélküli mennyiséget visszaszórási tényezőnek nevezük. Ez (43) és (48) alapján így is kifejezhető

$$S_b^e(\omega_a) = \beta_b(\omega_a) \cos \vartheta_b \quad (51)$$

e) Második differenciális reflexiófok a b irányban reflektált sugárteljesítmény és az ω_a térszögből beeső sugárteljesítmény hányadosa:

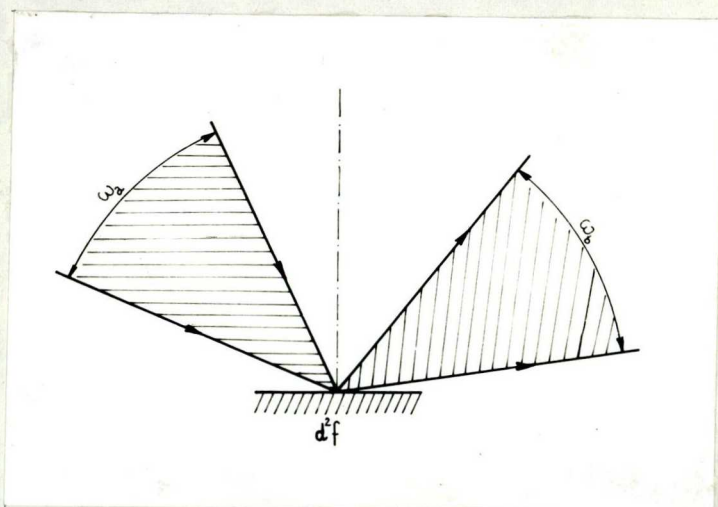
$$d^2\beta_b(\omega_a) = \frac{d^4\Phi_b^e(\omega_a)}{d^2\Phi(\omega_a)} \quad (52)$$

111. (22), (41), (44) és (52) segítségével

$$d^2\rho_b(\omega_a) = l_b^f(\omega_a) \cos\vartheta_b d^2\omega_b. \quad (53)$$

3.4. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffuz reflexiójának jellemzése, véges térszögben való megfigyelés esetén

Amint már a 3.2. pontban említettük, kiterjedt térszögben történő megfigyelés esetén csak a sugárteljesít-



5. ábra

mény detektálásáról lehet szó. Ennek megfelelően a diffuzan beeső sugárzás diffuz reflexiójának véges térszögben történő megfigyelésénél is csak egyetlen mennyiséget értelmezhetünk. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az egyértelműség céljából a megfigyelést arra az egész térszögre ki kell terjesztenünk, amelybe reflektált sugárzás jutott.

Reflexiófoknak nevezzük az ω_b térszögbe reflektált és az ω_a térszögből beeső sugárteljesítmény dimenzió nélküli hányadosát (1. 5. ábra):

$$q(\omega_a, \omega_b) = \frac{d^2 \Phi(\omega_a, \omega_b)}{d^2 \Phi(\omega_a)} . \quad (54)$$

(53)-ból és (54)-ből következik, hogy

$$q(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} d^2 q_b(\omega_a) , \quad (55)$$

ill.

$$q(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} l_b^q(\omega_a) \cos \vartheta_b d^2 \omega_b . \quad (56)$$

Az előbbiekben bevezetett mennyiségek között még további összefüggéseket állapíthatunk meg; ezekkel részletesen nem foglalkozunk, de összefoglalásképpen az I/1-3. táblázatban közöljük azokat.

Végezetül rámutatunk arra, hogy a fentiekből láthatóan a 3.1.a)-ban értelmezett l_{ab}^q reflexiós, parciális sugársűrűségi tényező a fogalomrendszeren belül kitüntetett jelentőséggel rendelkezik, és ezt a megállapítást megerősíti a HELMHOLTZ-féle reciprocitási elvvel szemben mutatott invarianciája is /4/.

I/1. táblázat

	Γ_{ab}° reflexiós parciális sugársűrűségi tényező	Γ_{ab}° reflexiós parciális sugárerősségi tényező	$d^2\beta_{ab}$ differenciális remissziófok	S_{ab}° differenciális viszo- szórási tényező	$d^2\rho_{ab}$ első differenciális reflexiófok	$\rho_a(\omega_b)$ parciális reflexiók
Γ_{ab}°	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 L_{ab}}{d^2 F_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{\Gamma_{ab}^{\circ}}{\cos \nu_b}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{1}{\cos \nu_a} \frac{d^2 \beta_{ab}}{d^2 \omega_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{1}{\cos \nu_b} \frac{d^2 S_{ab}^{\circ}}{d^2 \omega_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{1}{\cos \nu_b} \frac{d^2 \rho_{ab}}{d^2 \omega_b}$	—
Γ_{ab}°	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \Gamma_{ab}^{\circ} \cos \nu_b$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 J_{ab}^{\circ}}{d^4 \Phi_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{\cos \nu_b}{\cos \nu_a} \frac{d^2 \beta_{ab}}{d^2 \omega_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 S_{ab}^{\circ}}{d^2 \omega_a}$	$\Gamma_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 \rho_{ab}}{d^2 \omega_b}$	—
$d^2\beta_{ab}$	$d^2\beta_{ab} = \Gamma_{ab}^{\circ} \cos \nu_a d^2 \omega_a$	$d^2\beta_{ab} = \frac{\cos \nu_a}{\cos \nu_b} \Gamma_{ab}^{\circ} d^2 \omega_a$	$d^2\beta_{ab} = \frac{d^2 L_{ab}}{L_a}$	$d^2\beta_{ab} = \frac{\cos \nu_a}{\cos \nu_b} d^2 S_{ab}^{\circ}$	$d^2\beta_{ab} = \frac{\cos \nu_a}{\cos \nu_b} \frac{d^2 \rho_{ab}}{d^2 \omega_b} d^2 \omega_a$	—
$d^2 S_{ab}^{\circ}$	$d^2 S_{ab}^{\circ} = \Gamma_{ab}^{\circ} \cos \nu_b d^2 \omega_a$	$d^2 S_{ab}^{\circ} = \Gamma_{ab}^{\circ} d^2 \omega_a$	$d^2 S_{ab}^{\circ} = \frac{\cos \nu_b}{\cos \nu_a} d^2 \beta_{ab}$	$d^2 S_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 S_{ab}^{\circ}}{S_a}$	$d^2 S_{ab}^{\circ} = \frac{d^2 \rho_{ab}}{d^2 \omega_b} d^2 \omega_a$	—
$d^2 \rho_{ab}$	$d^2 \rho_{ab} = \Gamma_{ab}^{\circ} \cos \nu_b d^2 \omega_b$	$d^2 \rho_{ab} = \Gamma_{ab}^{\circ} d^2 \omega_b$	$d^2 \rho_{ab} = \frac{\cos \nu_b}{\cos \nu_a} \frac{d^2 \beta_{ab}}{d^2 \omega_a} d^2 \omega_b$	$d^2 \rho_{ab} = \frac{d^2 S_{ab}^{\circ}}{d^2 \omega_a} d^2 \omega_b$	$d^2 \rho_{ab} = \frac{d^6 \Phi_{ab}^{\circ}}{d^4 \Phi_a}$	—
$\rho_a(\omega_b)$	$\rho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \Gamma_{ab}^{\circ} \cos \nu_b d^2 \omega_b$	$\rho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \Gamma_{ab}^{\circ} d^2 \omega_b$	$\rho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \frac{\cos \nu_b}{\cos \nu_a} \frac{d^2 \beta_{ab}}{d^2 \omega_a} d^2 \omega_b$	$\rho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \frac{d^2 S_{ab}^{\circ}}{d^2 \omega_a} d^2 \omega_b$	$\rho_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} d^2 \rho_{ab}$	$\rho_a(\omega_b) = \frac{\int_{\omega_b} d^6 \Phi_{ab}^{\circ}}{d^4 \Phi_a}$

I/2. táblázat

	Γ_{ab} reflexiós parciális sugársűrűségi tényező	Γ_{ab}^f reflexiós parciális sugárerősségi tényező	$d^2\beta_{ab}$ differenciális remissziófok	S_{ab}^f differenciális vissza- szórási tényező	$d^2\rho_{ab}$ első differenciális reflexiófok	$\rho_a(\omega_b)$ parciális reflexiófok
$\Gamma_b^f(\omega_a)$	$\Gamma_b^f(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab}^f \cos v_a^2 d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b^f(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab}^f \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b^f(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} d^2\beta_{ab}}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b^f(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} d^2S_{ab}^f}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b^f(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} \frac{d^2\rho_{ab}}{d^2\omega_b} d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	—
$\Gamma_b(\omega_a)$	$\Gamma_b(\omega_a) = \frac{\cos v_b^2 \int_{\omega_a} \Gamma_{ab}^f \cos v_a^2 d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 \frac{1}{\cos v_b^2} d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b(\omega_a) = \frac{\cos v_b^2 \int_{\omega_a} d^2\beta_{ab}}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \cos v_b^2 d^2S_{ab}^f}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\Gamma_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \cos v_b^2 \frac{d^2\rho_{ab}}{d^2\omega_b} d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	—
$\beta_b(\omega_a)$ $L_a = \text{konstans}$	$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a$	$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} d^2\omega_a$	$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} d^2\beta_{ab}$	$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} d^2S_{ab}^f$	$\beta_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} \frac{\cos v_a^2}{\cos v_b^2} \frac{d^2\rho_{ab}}{d^2\omega_b} d^2\omega_a$	—
$S_b^f(\omega_a)$ $L_a = \text{konstans}$	$S_b^f(\omega_a) = \int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 \cos v_b^2 d^2\omega_a$	$S_b^f(\omega_a) = \int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a$	$S_b^f(\omega_a) = \int_{\omega_a} \cos v_b^2 d^2\beta_{ab}$	$S_b^f(\omega_a) = \int_{\omega_a} \cos v_a^2 d^2S_{ab}^f$	$S_b^f(\omega_a) = \int_{\omega_a} \cos v_a^2 \frac{d^2\rho_{ab}}{d^2\omega_b} d^2\omega_a$	—
$d^2\rho_b(\omega_a)$	$d^2\rho_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab}^f \cos v_a^2 \cos v_b^2 d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$d^2\rho_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab}^f \cos v_a^2 d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$d^2\rho_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \cos v_b^2 d^2\beta_{ab}}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$d^2\rho_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} \cos v_a^2 d^2S_{ab}^f}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$d^2\rho_b(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} d^2\rho_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	—
$\rho(\omega_a, \omega_b)$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{\int_{\omega_a} \int_{\omega_b} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 \cos v_b^2 d^2\omega_a d^2\omega_b}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{\int_{\omega_a} \int_{\omega_b} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a d^2\omega_b}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{\int_{\omega_a} \int_{\omega_b} \cos v_b^2 d^2\beta_{ab}}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{\int_{\omega_a} \int_{\omega_b} \cos v_a^2 d^2S_{ab}^f}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{\int_{\omega_a} \int_{\omega_b} d^2\rho_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a d^2\omega_b}{\int_{\omega_a} \Gamma_{ab} \cos v_a^2 d^2\omega_a}$	—

1/3. táblázat

	$I_b^r(\omega_a)$ reflexiós sugár- sági tényező	$I_b^r(\omega_a)$ reflexiós sugárerő- ségi tényező	$\beta_b(\omega_a)$ ($L_a = \text{konstans}$) remissziófaktor	$S_b^r(\omega_a)$ ($L_a = \text{konstans}$) visszaszórási tényező	$d^2 Q_b$ második differenciá- lis reflexiófok	$\rho(\omega_a, \omega_b)$ diffúz reflexiófok
$I_b^r(\omega_a)$	$I_b^r(\omega_a) = \frac{L_b(\omega_a)}{F(\omega_a)}$	$I_b^r(\omega_a) = \frac{1}{\cos \nu_b} I_b^r(\omega_a)$	—	—	$I_b^r(\omega_a) = \frac{1}{\cos \nu_b} \frac{d^2 Q_b(\omega_a)}{d^2 \omega_b}$	—
$I_b^r(\omega_a)$	$I_b^r(\omega_a) = I_b^r(\omega_a) \cos \nu_b$	$I_b^r(\omega_a) = \frac{d^2 I_b^r(\omega_a)}{d^2 \Phi(\omega_a)}$	—	—	$I_b^r(\omega_a) = \frac{d^2 Q_b(\omega_a)}{d^2 \omega_b}$	—
$\beta_b(\omega_a)$ $L_a = \text{konstans}$	—	—	$\beta_b(\omega_a) = \frac{L_b \omega_a}{L}$	$\beta_b(\omega_a) = \frac{1}{\cos \nu_b} S_b^r(\omega_a)$	—	—
$S_b^r(\omega_a)$ $L = \text{konstans}$	—	—	$S_b^r(\omega_a) = \beta_b(\omega_a) \cos \nu_b$	$S_b^r(\omega_a) = \frac{S_b^r(\omega_a)}{S_a}$	—	—
$d^2 Q_b(\omega_a)$	$d^2 Q_b(\omega_a) = I_b^r(\omega_a) \cos \nu_b d^2 \omega_b$	$d^2 Q_b(\omega_a) = I_b^r(\omega_a) d^2 \omega_b$	—	—	$d^2 Q_b(\omega_a) = \frac{d^2 \Phi_b^r(\omega_a)}{d^2 \Phi(\omega_a)}$	—
$\rho(\omega_a, \omega_b)$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} I_b^r(\omega_a) \cos \nu_b d^2 \omega_b$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} I_b^r(\omega_a) d^2 \omega_b$	—	—	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} d^2 Q_b(\omega_a)$	$\rho(\omega_a, \omega_b) = \frac{d^2 \Phi_b^r(\omega_a)}{d^2 \Phi(\omega_a)}$

4.§. A szórt és a diffúz transzmisszió

Amint diffuzan reflektált sugárzás vizsgálatánál láttuk, a diffúz reflexió jelenségének kvantitatív jellemzése igen körültekintő vizsgálatokat tesz szükségesé, és a reális szemlélet kialakításához – a reflektált sugárzási áram megfigyelésén túlmenően – többféle mérés végrehajtása szükséges. Hasonló következtetésekre juthatunk a szóró közegek által áteresztett sugárzás, ill. diffúz sugárzás optikailag homogén közegen történő áthaladásának tanulmányozása esetén. A következőkben áttekintjük azt a fogalomrendszert, amelyet a szórt és a diffúz transzmisszió jellemzésére javasolunk.

Transzmissziónak nevezzük a sugárzás valamely véges vastagságu – általában sík lapokkal határolt – közegen történő olyan áthaladását, amelynek során az áthaladó sugárzás frekvenciája változatlan marad.

Szabályos vagy reguláris transzmisszióról beszélünk akkor, ha párhuzamos sugárnyaláb véges vastagságu, optikailag homogén közegen halad át.

Szórt transzmissziónak nevezzük a sugárzás véges vastagságu, optikailag inhomogén közegen történő és frekvenciaváltozással nem járó áthaladását. Ekkor az áthaladó sugárzás a réteg belsejében szó-

ródást is szenved, amely a kilépő sugárzás eloszlását megváltoztatja.

Diffuz transzmisszió diffuz sugárzásnak véges vastagságu, optikailag homogén közegen történő, frekvenciaváltozás nélküli áthaladását értjük. Ebben az esetben a kilépő sugárzás szögeloszlásának kialakításában csak az abszorpció és a határfelületeken fellépő reguláris reflexió játszik szerepet.

Transzparens rétegnek a sugárzást (részben vagy egészben) szórtan áteresztő, véges vastagságu mintát nevezünk.

Transzparens réteg transzmissziós indikatrixa a szórtan vagy diffuzan, ill. szórtan és diffuzan áteresztett sugárzás térbeli ábrázolásmódja: a transzparens rétegnek a kilépő sugárzás oldalán fekvő valamely felületeleméből minden irányban kiinduló és a megfelelő irányokban a felületi fényességekkel (vagy a felületi sugárzási áramsűrűségekkel) arányos hosszúságu vektorok végpontjainak burkolófelülete.

Helyezzünk el egy sugárforrás sugárzási terében véges vastagságu, végtelen nagyságu sík felületekkel határolt fényszóró réteget, amelyet mindenütt ugyanolyan szög eloszlásu és frekvenciájú sugárzással világítunk meg. Ekkor ele-

gendő a rétegnek a kilépő sugárzás oldalán fekvő tet-szöleges d^2f felületelemét tekintetbe venni.

A réteget két oldalról közrezáró közegre és a je-lölésmódra vonatkozóan érvényesnek tekintjük mindazo-kat a feltevéseket, amelyeket a 3.§. bevezető részében, a diffuz reflexióval kapcsolatban tettünk. Meggondolá-sainkban eltekintünk a rétegben lejátszódó folyamatok-tól, csupán a beeső és áteresztett sugárzás viszonyai-val foglalkozunk. Ezért a szórt és a diffuz transzmisz-szió között a karakterisztikus mennyiségek vonatkozásá-ban nem teszünk különbséget; azt, hogy ténylegesen melyik esetről van szó, a vizsgált konkrét probléma határozza meg.

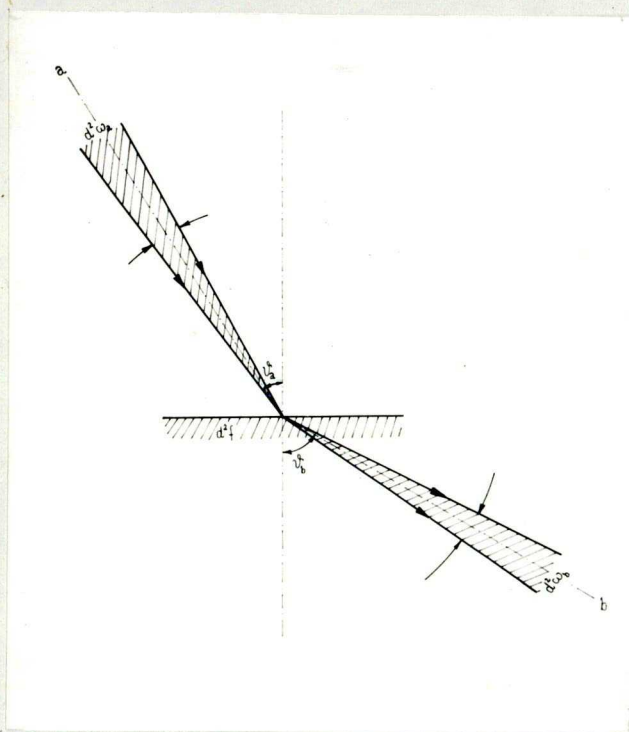
A fentiek rögzítése után tehát eltekinthetünk a ré-teg véges vastagságából adódó, geometriai jellegű korlá-tozásoktól, s ezért a következőkben a d^2f felületelemet olyan elemi vastagságu rétegeként kezeljük, amelynek ol-dalain kilépő sugárzást nem kell figyelembe venni.

A (19), (20), (21) stb. mennyiségek itt fellépő meg-felelőivel nem foglalkozunk, értelmezésük a diffuz ref-lexióra vonatkozó mennyiségekéhez analóg, különbözőségü-ket a τ felső index juttatja kifejezésre.

A rövidség kedvéért eltekintünk az egyes jellemzők szemléletes értelmezésétől is; a diffuz reflexió eseté-ben tett megjegyzéseink értelem szerint átvehetők.

4.1. Párhuzamosan beeső sugárzásnál fellépő szórt transzmisszió jellemzése egy irányból történő megfigyelés esetén

Essék egy vékony, optikailag inhomogén réteg d^2f felületelemére a normálisával ϑ_a szöget bezáró és az $\underline{a}$ irányt magában foglaló $d^2\omega_a$ elemi térszögből $d^4\Phi_a$ sugárzási áram. A felületen áthaladt sugárzást a $\underline{b}$ irányból figyeljük meg (6. ábra).



6. ábra

a) Transzmissziós parciális sugársűrűségi tényezőnek nevezzük a $\underline{b}$ irányban mutatott $d^2L_{ab}^\tau$ elemi felületi fényességnek és a beeső $d^4\Phi_a$ sugárzási áram által a d^2f -en létrehozott d^2P_a elemi megvilágításerősségnek a hányadosát:

$$l_{ab}^{\tau} \equiv \frac{d^2 L_{ab}^{\tau}}{d^2 F_a} \quad (57)$$

Egysége: sterad⁻¹.

(30)-cal analóg módon az (57) összefüggést az

$$l_{ab}^{\tau} = \frac{d^2 L_{ab}^{\tau}}{L_a \cos \vartheta_a \cdot d^2 \omega_a} \quad (58)$$

alakba írhatjuk át, és mint belátható, l_{ab} hasonló tulajdonságokkal rendelkezik, mint l_{ab}^e .

b) Transzmissziós parciális sugárerősségi tényező a b irányban mutatott $d^4 J_{ab}^{\tau}$ elemi transzmissziós sugárerősségnek és az a irányból beeső $d^4 \Phi_a$ elemi sugárzási áramnak a hányadosa:

$$i_{ab}^{\tau} \equiv \frac{d^4 J_{ab}^{\tau}}{d^4 \Phi_a}, \quad (59)$$

amelyet (58) alapján l_{ab}^{τ} -val a következőképpen fejezhetünk ki:

$$i_{ab}^{\tau} = l_{ab}^{\tau} \cos \vartheta_b. \quad (60)$$

c) Differenciális átlátszósági tényezőnek a $d^2 f$ felületelem által a b irányban mutatott $d^2 L_{ab}^{\tau}$ elemi felületi fényesség és az a irányból beeső sugárzás által (18) szerint létrehozott L_a felületi fényesség dimenzió nélküli hányadosát nevezzük:

$$d^2 \sigma_{ab} \equiv \frac{d^2 \bar{L}_{ab}}{L_a} ; \quad (61)$$

ez (57)-tel is kifejezhető, nevezetesen

$$d^2 \sigma_{ab} = l_{ab}^T \cdot \cos \psi_a \cdot d^2 \omega_a . \quad (62)$$

d) A differenciális előreszórási tényezőt a b irányban áteresztett felületi sugárzási áramsűrűség és a (24) szerint értelmezett felületi sugárzási áramsűrűség dimenzió nélküli hányadosaként definiáljuk:

$$d^2 \tau_{ab} \equiv \frac{d^2 S_{ab}^T}{S_a} , \quad (63)$$

ill.

$$d^2 \tau_{ab} = l_{ab}^T \cdot \cos \psi_b \cdot d^2 \omega_a . \quad (64)$$

e) Első differenciális transzmissziófaktor a b irányban szórtan áteresztett és az a irányból beeső sugárteljesítmény hányadosa:

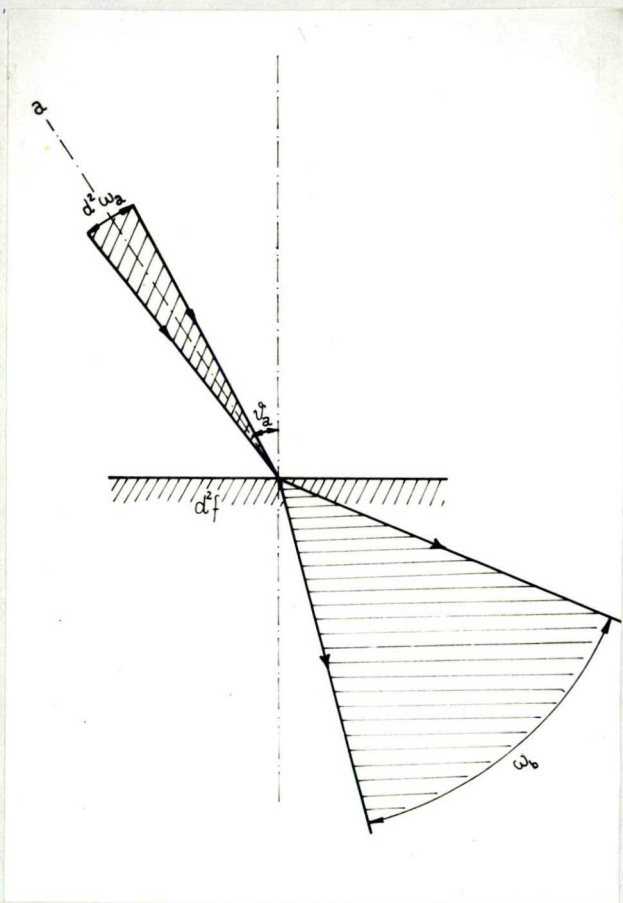
$$d^2 \tau_{ab} \equiv \frac{d^6 \Phi_{ab}}{d^4 \Phi_a} , \quad (65)$$

ill. (57) szerint

$$d^2 \tau_{ab} = l_{ab}^T \cos \psi_b \cdot d^2 \omega_b . \quad (66)$$

4.2. Párhuzamosan beeső sugárzás szórt transzmissziójá-
nak jellemzése véges térszögből történő megfigyelés
esetén

A 3.2. pontban tett megjegyzésnek megfelelően az áteresztett sugárzást ebben az esetben is iránytól függetlenül, egészében detektáljuk, ezért csak egy jellemzőt értelmezhetünk, amelyet parciális transzmissziófok-
nak nevezünk, és a következő, dimenzió nélküli hányados-



7. ábra

sal definiálunk (1. 7. ábra).

$$\tau_2(\omega_b) \equiv \frac{\int_{\omega_b} d^6 \Phi_{ab}^{\tau}}{d^4 \Phi_a} . \quad (67)$$

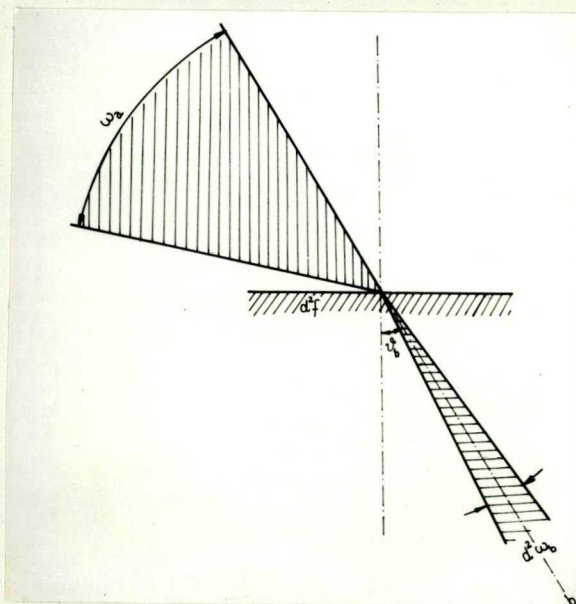
A számlálóba a d^2f felületen áteresztett teljes sugárzási áramot, a nevezőbe a beeső sugárzási áramot irtuk. ω_b azt az egész térszöget jelöli, amelybe áteresztett sugárzás jutott. $\tau_a(\omega_b)$ -t (57)-nek megfelelően a

$$\tau_a(\omega_b) = \int_{\omega_b} \bar{l}_{ab} \cdot \cos \vartheta_b d^2\omega_b \quad (68)$$

alakba is átirhatjuk.

4.3. Diffuzan (véges térszögből) beeső sugárzás szórt és diffúz transzmissziójának jellemzése egy irányból történő megfigyelés esetén

Ebben az esetben a sugárzás egy véges, ω_a térszögből esik a d^2f felületre, és megfigyeléseinket a b irányt magában foglaló $d^2\omega_b$ elemi térszögre korlátozzuk (8. ábra).



8. ábra

A következőkben bevezetésre kerülő fogalmak mind a diffuzan beeső sugárzás optikailag homogén rétegen történő diffúz transzmissziójának, mind a diffuzan beeső sugárzás optikailag inhomogén rétegen létrejövő szórt transzmissziójának jellemzésére alkalmasak. Ezeknek a jellemzőknek a transzmissziós folyamatok elkülönítése céljából külön elnevezést nem adunk, mivel ez a definíciók lényegét nem befolyásolja.

a) Transzmissziós sugársűrűségi tényezőnek nevezzük a $\underline{b}$ irányból megfigyelt felületi fényesség és az ω_a térszögből beeső sugárteljesítmény által d^2f -en létrehozott megvilágításerősség hányadosát:

$$l_b^T(\omega_a) \equiv \frac{L_b^T(\omega_a)}{F(\omega_a)} \quad (69)$$

Egysége: sterad^{-1} .

Könnyen belátható, hogy (69) bal oldalát (57) és (58) alapján így is kifejezhetjük:

$$l_b^T(\omega_a) = \frac{\int_{\omega_a} l_{ab}^T \cdot L_a \cos \vartheta_a \cdot d^2\omega_a}{\int_{\omega_a} L_a \cos \vartheta_a \cdot d^2\omega_a} \quad (70)$$

b) Transzmissziós sugárerősségi tényezőn a $\underline{b}$ irányba mutatott elemi sugárerősség és az ω_a térszögből beeső elemi sugárteljesítmény hányadosát értjük:

$$i_b^T(\omega_a) \equiv \frac{d^2 J_b^T(\omega_a)}{d^2 \Phi(\omega_a)} \quad (71)$$

Egysége: sterad⁻¹.

(69) és (71) összehasonlításából kapjuk, hogy

$$l_b^{\tau}(\omega_a) = l_b^{\tau}(\omega_a) \cdot \cos \vartheta_b \quad (72)$$

c) Ha a (18)-ban bevezetett L_a felületi fényesség állandó (L_0), akkor a b irányban mutatott felületi fényességnek és L_0 -nek dimenzió nélküli hányadosát, a

$$d_b(\omega_a) \equiv \frac{l_b^{\tau}(\omega_a)}{L_0} \quad (73)$$

viszonyszámot átlátszóságnak fogjuk nevezni. (61) figyelembevételével kapjuk, hogy

$$d_b(\omega_a) = \int_{\omega_a} l_{ab}^{\tau} \cdot \cos \vartheta_a \cdot d\omega_a = \int d^2 d_{ab} \quad (74)$$

d) A c) pontban említett speciális esetben a b irányba mutatott transzmissziós felületi sugárzási áramsűrűség és a $d^2 f$ felületelem normálisának irányában észlelhető - beeső - felületi sugárzási áramsűrűség dimenzió nélküli hányadosa az előreszórási tényező:

$$S_b^{\tau}(\omega_a) \equiv \frac{S_b^{\tau}(\omega_a)}{S_0} \quad (75)$$

amelyet (69) értelmében az

$$S_b^{\tau}(\omega_a) = d_b(\omega_a) \cdot \cos \vartheta_b \quad (76)$$

alakba is átírhathatunk.

e) Második differenciális transzmissziófokon a b irányban áteresztett sugárteljesítmény és a beeső sugárteljesítmény dimenzió nélküli hányadosát, a

$$d^2\tau_b(\omega_a) \equiv \frac{d^4\Phi_b^T(\omega_a)}{d^2\Phi(\omega_a)} \quad (77)$$

kifejezést értjük, amely (69) szerint a

$$d^2\tau_b(\omega_a) = l_b^T(\omega_a) \cdot \cos\psi_b \cdot d^2\omega_b \quad (78)$$

alakban is kifejezhető (1. 9. ábra):

4.4. Diffúzan (véges térszögből) beeső sugárzás diffúz és szórt transzmissziójának jellemzése véges térszögből való megfigyelés esetén

A véges térszögből való megfigyelésre vonatkozó 3.2. 3.4. és 4.2. pontokban mondottak értelmében egy jellemzőt értelmezhetünk.

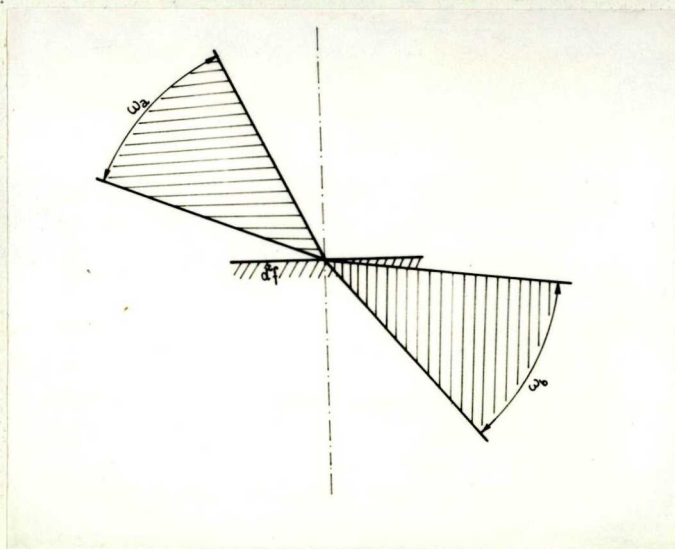
Transzmissziófoknak nevezzük az ω_b térszögbe áteresztett és az ω_a térszögből beeső sugárteljesítmény dimenzió nélküli hányadosát:

$$\tau(\omega_a, \omega_b) \equiv \frac{d^2\Phi(\omega_a, \omega_b)}{d^2\Phi(\omega_a)} \quad , \quad (79)$$

amelyet (55)-höz és (56)-hoz hasonlóan a

$$\tau(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} d^2\tau_b(\omega_a) , \quad (80)$$

ill. a



9. ábra

$$\tau(\omega_a, \omega_b) = \int_{\omega_b} l_b^r(\omega_a) \cdot \cos \eta_b \cdot d^2\omega_b \quad (81)$$

alakban is kifejezhetünk. Természetesen ω_a és ω_b teljes egészükben felölelik azokat a térszögeket, amelyekből a sugárzás beesett, ill. amelyekbe a felületen való áthaladás után jutott.

II. Elméleti áttekintés

5.§. A porszerű anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójának diffúz reflexióból történő meghatározására vonatkozó elméletekről

Az erősen fényszóró közegekben, mint pl. a lumineszkáló és nem lumineszkáló porokban, szuszpenziókban, papirokban, textiliákban létrejövő fényabszorpciónak és a fény terjedésének törvényszerűségei csak ritka kivétellel ismertek. Ennek következtében az abszorpciós sáv alakjára és az abszorpció mértékére vonatkozólag többnyire csak kvalitatív adatok állnak rendelkezésre. Az említett törvényszerűségek feltárása érdekében – amelyek ipari és tudományos szempontból is nagy érdeklődésre tartanak számot – eddig is különféle vizsgálatokat végeztek, anélkül, hogy egyértelmű eredményeket lehetett volna elérni.

A makroszkopikus méretű, párhuzamos sík lapokkal határolt átlátszó anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatóját¹ a LAMBERT-BEER-törvény alapján a mintán

¹ A mérési eljárásra és a definiáló összefüggésre utalva, a LAMBERT-BEER-törvény alapján mérhető és definiálható abszorpciós koefficiens, a

$$k = -\frac{dJ}{dx} \cdot \frac{1}{J} = -\frac{d(\ln J)}{dx}$$

./.

áthaladó fény fénysűrűség vagy fénysűrűség csökkenésének mérésével könnyen meghatározhatjuk, porszerű anyagok esetében azonban nem áll rendelkezésünkre olyan eljárás, amelynek segítségével a mintát alkotó anyag LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója a kívánt pontossággal mérhető, ill. számítható volna, és a fény terjedési törvényszerűségei megállapíthatók lennének.² A fény ugyanis porszerű (általánosabban mondva: diszperz) közegekben az optikai inhomogenitás miatt szóródva, diffúzán terjed, és ez a diffúz terjedés a mintán áthaladó fényenergia mennyiségét – a sugárzási vagy fénysűrűséget – három különböző vonatkozásban befolyásolja:

1. A diszperz közegre eső fény egy része a mintának a beeső fény felőli határfelületéről egyszerre visszaverődés után azonnal kilép, egy másik része pedig a közegben elszenvedett szóródás következtében hagyja

mennyiséget LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatónak nevezzük.

² A továbbiakban, a vizsgált szinképtartományra való tekintettel, általában csak fényről beszélünk, anélkül, hogy ezzel az elméletek érvényességére vonatkozólag bármiféle korlátozást fejeznénk ki.

el a mintát a beesés oldalán, tehát az áthaladó sugárzásból hiányzik. Ez a jelenség a diszpergált anyag abszorbeáló képességének látszólagos növekedését eredményezi, s ezt a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós egyútt-ható meghatározására irányuló törekvéseknél természetesen figyelembe kell venni.

2. A fénygyengülés lényegesen megnövekszik a diffúz terjedés miatt, mivel a rétegbe bejutó fénysugárzás – a szóródás és többszörös reflexiók miatt – zeg-zugos utat ír le, és ennek következtében az abszorpció szempontjából tekintett effektív rétegvastagság lényegesen nagyobb, mint a réteg tényleges vastagsága. Könnyen belátható, hogy ez az effektív rétegvastagság annál nagyobb, minél kisebb az abszorpciós koefficiens.
3. A diffúz terjedés sajátágaiból következik, hogy a mintában terjedő sugárzás szempontjából nemcsak a ténylegesen megvilágított felület alatti térrész jön számításba, hanem a közvetlen környezete is, s ez adott esetben jelentős perem-effektusokat eredményezhet.

Ezt a három, igen jelentős tényezőt mind az elméleti megfontolásokban, mind a mérőberendezések tervezésében, mind pedig a mérési eredmények kiértékelésében figyelembe kell venni.

Az energiamegmaradás törvényének következtében nyil-



vánvaló, hogy egy véges vastagságu porrétegről reflektált és azon áthaladt fényáram mérésével a mintában abszorbeálódott fény mennyisége meghatározható; a fény terjedési törvényeinek ismeretében pedig a diszpergált anyag LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója is elvileg kiszámítható lenne.

Igen nagy rétegvastagság esetén az áteresztett fényáram zérus, s így az előbbiek alapján várható, hogy - a terjedés törvényszerűségének ismeretében - a reflektált fényáram méréséből a minta anyagának abszorpciós koefficiensére vonatkozólag kvantitatív információhoz jussunk. Lényegében ez a körülmény azoknak a törekvéseknek a kiindulópontja, hogy a diszperz anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójára a (kérdéses hullámhosszra vonatkozó) diffúz reflexió méréséből következtessenek. A probléma komplex voltából következik, hogy a gyakorlatban használható, kísérletileg ellenőrizhető összefüggések elérése céljából mindig bizonyos egyszerűsítő feltevéseket kell tennünk, és ezek következményeit nem szabad figyelmen kívül hagynunk.

A porok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójának meghatározására vonatkozó elméleteket és módszereket, alapgondolataikat tekintve, négy jól elkülöníthető csoportba sorolhatjuk.

1. Megfelelően kiválasztott, párhuzamos sík lapokkal ha-

tárolt szemcsék mikroszkóp-fotométerrel történő vizsgálata /8-10/. A módszer hátránya, hogy igen nagy és bonyolult kísérleti apparátust kíván meg, a kiértékelés körülményes, és többszáz szemcse vizsgálatát teszi szükségessé. Az említett nehézségek miatt igen kevés ilyen jellegű vizsgálat történt. Értékét korlátozza az a körülmény is, hogy a fény terjedési mechanizmusára vonatkozólag - porhalmaz esetében - semmiféle adatot sem szolgáltat.

2. Immerziós eljárás /11-15/. A mérendő port törésmutatójával megegyező törésmutatójú a vizsgált spektrumtartományban szintelen (azaz nem abszorbeáló) folyadékban szuszpendálják, és az abszorpciót egyszerű transzmissziómérésekből határozzák meg. Ismereteink szerint az eddigi eredmények többnyire kvalitatív jellegűek, és az eljárás csak igen speciális esetekben alkalmazható. Fényporok esetében - azok viszonylag nagy törésmutatója és a pl. ZnS-nél igen kifejezett kémiai kölcsönhatások lehetősége miatt - ez a módszer egyelőre nem látszik alkalmazhatónak.
3. A poralaku anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója és a diffúz reflexió közötti kapcsolatra vonatkozó különféle elméletekre /16-26/ alapozott a diffúz reflexióból történő számítás.
4. Alkalmasan készített mintán többszörösen diffuzan ref-

lektáltatott fényáram mérése, a geometriai viszonyokhoz illeszkedő elméletből való számítással /27,28/ párosítva.

Az előző csoportosításból kitűnik, hogy a legtöbb vizsgálat a diffúz reflexiós spektrum és a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrum közötti kapcsolat kiderítését tűzte ki céljául. Az eredmények arról tanuskodnak, hogy egyelőre a diffúz reflexiós spektrumból következtethetünk legnagyobb bizonyossággal az abszorpciós spektrumra. Tekintettel arra, hogy a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrum és a diffúz reflexiós spektrum közötti kapcsolatra vonatkozólag viszonylag sok elméletet /16-26/ dolgoztak ki, feladatunknak tekintettük ezeknek az elméleteknek az összehasonlító vizsgálatát. A következőkben ismertetjük az általunk kísérletileg is megvizsgált elméleteket.

5.1. A KUBELKA-MUNK elmélet

1905-ben SCHUSTER /20/ a fény diszperz közegekben való terjedésére vonatkozólag elméletet dolgozott ki, amelyet 1931-ben KUBELKA és MUNKA /16/ festékbevonatok visszaverőképességének tanulmányozására általánosított. 1948-ban KUBELKA /17/ kimutatta, hogy az elmélet poralaku anyagok optikai tulajdonságainak vizsgálatára is alkalmas, és ezt KORTUM és munkatársai az utóbbi évti-

zedben szisztematikusan kísérletileg is megvizsgálták /31-48/.

Tekintsünk egy párhuzamos sík lapokkal határolt, x_0 rétegvastagságú porréteget (10. ábra), és tételizzük fel, hogy teljesülnek a következő feltételek:

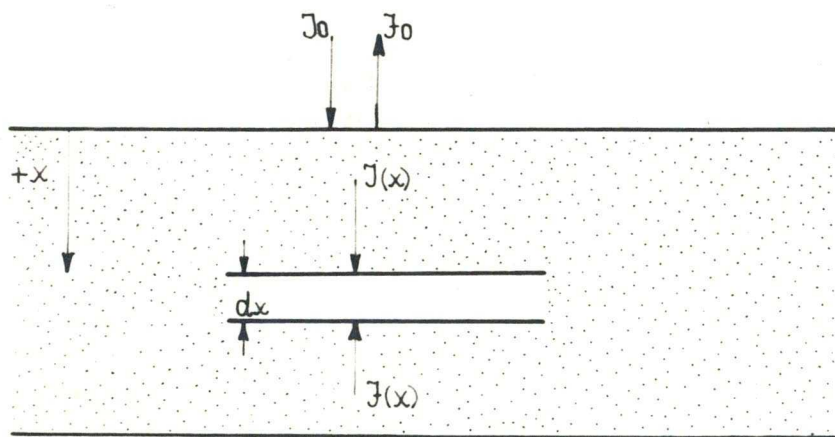
1. A minta belsejében a fény mindenütt tökéletesen diffuzan szóródik. Ez azt jelenti, hogy a mintában lefelé és felfelé haladó fénynek a fényáramsűrűség-szögeloszlása izotrop, azaz a reflexiós és transzmissziós indikatrix a minta makroszkopikus felületi normálisa és a fény tényleges haladási iránya által bezárt szögtől (θ) független.

Ez a feltétel egyenértékű a következőkkel:

- a) a LAMBERT-féle cosinus-törvény (1. 2.§.) szigorúan érvényes;
- b) a réteget alkotó részecskék teljesen szabálytalanok, véletlen alakúak és egyenletes eloszlásúak;
- c) a részecskék méretei a réteg vastagságához képest elhanyagolhatóan kicsinyek.

2. A réteget monokromatikus, ideálisan diffuz fénnnyel világítjuk meg.
3. A számítások egyszerűsítése céljából csak a réteg felületére merőleges, lefelé és felfelé mutató irányt vesszük figyelembe.

Jelöljük J -vel a lefelé, J -vel pedig a - mintán belüli szóródás és reflexió következményeként adódó -



10. ábra

felfelé haladó fényáramsűrűséget. Könnyen belátható (1. Függelék A.), hogy az 1. feltétel matematikai megfogalmazása azt jelenti, hogy a lefelé és felfelé haladó fény fényáramsűrűségének irány szerinti eloszlására vonatkozólag mindenütt fennáll:

$$\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \vartheta} = \mathcal{I}(x) \sin 2\vartheta, \quad (82)$$

ill.

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} = \mathcal{F}(x) \sin 2\vartheta \quad (83)$$

$\mathcal{I}(x)$, ill. $\mathcal{F}(x)$ a lefelé és felfelé haladó fény fényáramsűrűségét jelöli a minta felületétől számított x mélységben. Mivel a fény a dx elemi réteget a diffúz terjedés miatt minden irányban átjárja, $\mathcal{I}$ -nek és $\mathcal{F}$ -nek a dx rétegben megtett átlagos uthosszát KUBELKA és MUNK így számítja:

$$d\bar{x}_{\mathcal{I}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} dx \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \vartheta} \frac{1}{\mathcal{I}(x) \cos \vartheta} d\vartheta, \quad (84)$$

és

$$d\bar{x}_{\mathcal{F}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} dx \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} \frac{1}{\mathcal{F}(x) \cdot \cos \vartheta} d\vartheta, \quad (85)$$

amelyekben (82) és (83) miatt $u = v = 2$. Eme feltevés helyessége kétségbe vonható, ezért erre később (6.§., 6.1. pont) visszatérünk. Ha dx -et olyan vékonynak tekintjük,

hogy a benne abszorpció és szóródás révén létrejövő fényáramsűrűség-gyengülés, merőleges irányu sugármenetet tekintve, az elemi réteg vastagságával és a ráeső fényáramsűrűséggel arányos, akkor az elemi rétegre merőlegesen beeső, lefelé haladó fény az abszorpció miatt

$$dJ_a = -k' \cdot J(x) \cdot dx \quad (86)$$

a szóródás következtében pedig

$$dJ_s = -s' \cdot J(x) \cdot dx \quad (87)$$

fényáramsűrűség-csökkenést szenved, ahol k' és s' az abszorpciós és a szórási folyamatot jellemző állandók. A (86) és (87) összefüggéseket tekintjük egyuttal a k' abszorpciós együttható és az s' szórási tényező definíciójaként is. Diffuzan beeső sugárzás esetén a (84)-ben megadott átlagos uthosszal számolunk. Kvalitatively belátható, hogy a k' abszorpciós együttható – legalább is egy bizonyos abszorpciótartományban – arányos a porszemcsék anyagának LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójával. Az arányossági tényező értékét többek között a mintán áthaladó fény fényáramsűrűségének relatív eloszlása és a minta tömörsége (a dx lefedettsége) határozza meg.

Az elmondottak figyelembevételével a lefelé haladó fény J és a felfelé haladó fény J fényáramsűrűségének

az x mélységben fekvő dx elemi rétegen létrejövő megváltozását a

$$\frac{dJ}{dx} = (k^* + s) \cdot J + s \cdot \mathcal{J} \quad (88)$$

$$\frac{d\mathcal{J}}{dx} = (k^* + s) \cdot \mathcal{J} - s \cdot J$$

lineáris, állandó együtthatós szimultán differenciálegyenletrendszer segítségével adhatjuk meg, amelyben a k^* és s konstansokba belefoglaltuk a (84) és (85) következményeként adódó 2-es faktort is ($k^* = 2k'$; $s = 2s'$).

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\sigma = \sqrt{k^*(k^* + 2s)} \quad , \quad \beta = \frac{\sigma}{k^* + 2s} = \sqrt{\frac{k^*}{k^* + 2s}} \quad (89)$$

akkor, amint az egyszerű számítás után belátható, a (88) differenciálegyenlet-rendszer teljes megoldását az

$$J(x) = A(1 - \beta)e^{\sigma x} + B(1 + \beta)e^{-\sigma x}, \quad (90)$$

$$\mathcal{J}(x) = A(1 + \beta)e^{\sigma x} + B(1 - \beta)e^{-\sigma x}$$

alakban vehetjük fel, amelyben az

$$A = \frac{-J_0(1 - \beta)e^{-\sigma x_0}}{(1 + \beta)^2 e^{\sigma x_0} - (1 - \beta)^2 e^{-\sigma x_0}}, \quad (91)$$

$$B = \frac{J_0(1 + \beta)e^{\sigma x_0}}{(1 + \beta)^2 e^{\sigma x_0} - (1 - \beta)^2 e^{-\sigma x_0}}$$

konstansokat az $J(0) = J_0$ és a $J(x_0) = 0$ peremfeltételek rögzítik. (90) és (91)-ből az x_0 vastagságú réteg (9)-ben definiált T transzmissziófokára a

$$T(x_0) = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 e^{\sigma x_0} - (1-\beta)^2 e^{-\sigma x_0}}, \quad (92)$$

(7)-ben értelmezett R reflexiófokára pedig az

$$R(x_0) = \frac{(1-\beta^2)(e^{\sigma x_0} - e^{-\sigma x_0})}{(1+\beta)^2 e^{\sigma x_0} - (1-\beta)^2 e^{-\sigma x_0}}, \quad (93)$$

kifejezés adódik.

Végtelen vastag réteg esetén $T(\infty) = 0$, továbbá

$$R_\infty \equiv R(\infty) = \frac{1-\beta}{1+\beta},$$

amelyből (89) miatt a

$$\frac{k^*}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (94)$$

viszonylag egyszerű összefüggést kapjuk R_∞ és k^* között. Eme összefüggés értelmében R_∞ és s mérésével a k^* abszorpciós koeficiens, és ebből a porszemcsék anyagának LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója (k) elvileg kiszámítható, amennyiben a k és k^* közötti arányossági tényező értékét kísérleti úton meghatározzuk. (A KUBELKA-MUNK elmélettel kapcsolatos vizsgálatokra vonatkozólag 1. 7.§.)

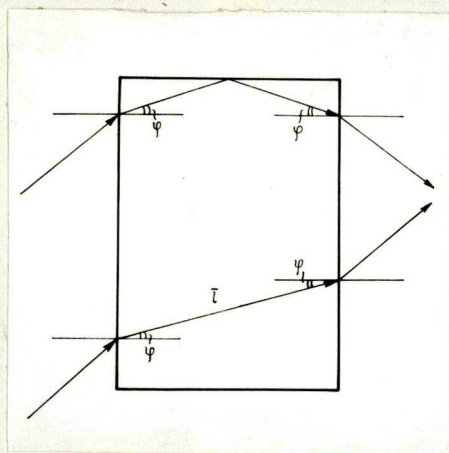
5.2. A BODÓ-féle elmélet

BODÓ /18, 19/ egy végtelen vastag porréteg parciális reflexiófokának a mintát alkotó por szemcseméretétől és a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiensétől való függését a következő modell, ill. feltevések alapján számította ki:

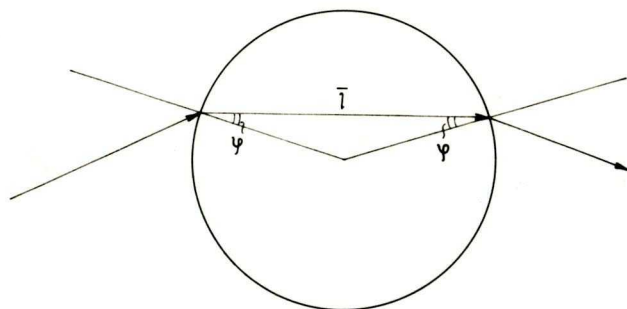
1. A porréteg párhuzamos sík lapokkal határolt, rétegezten elhelyezkedő szemcsékből áll, amelyek vastagsága l , és a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiense k .
2. Az egyes szemcserétegek felületének reflexiós koefficiense (azaz a reguláris reflexió esetén mérhető reflexiófoka) a felületre kívülről és a szemcse belseje felől beeső fényre nézve azonos, függetlenül a beeső fény irányeloszlásától és hullámhosszától.
3. A fény és a porréteg közötti kölcsönhatás a geometriai optika törvényei szerint megy végbe.
4. Az egyes részecskékben lejátszódó abszorpciós folyamatot az $I = I_0 \exp(-kl)$ törvényszerűség jellemzi.
5. Az egyes rétegek transzmissziója független a rájuk eső fény irány szerinti eloszlásától, értékét csak az l szemcseméret és a k LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható határozzák meg.

Amint a 11.a ábráról látható, párhuzamos, ill. egy-

másra merőleges sík lapokkal határolt szemcsék esetében viszonylag nagy – a törésmutató által meghatározott – beesési szögekig /24/ a szemcsé belső fel-lépő teljes visszaverődéstől eltekinthetünk, és a fénynek a szemcsé belsőében megtett átlagos uthossza $\bar{l}$ nem nagyon különbözik az l szemcsemérettől. (A 11.b ábra szerint ez a feltevés gömbalaku szemcsék esetében is indokolható közelítésnek látszik, s ezért a modell eme részecskealak esetében is becslést adhat k -ra vonatkozólag.)

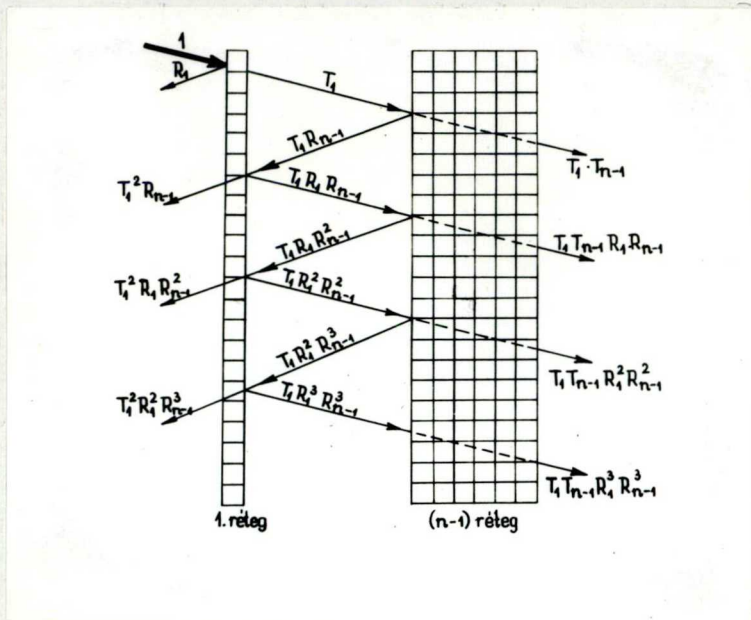


11.a ábra



11.b ábra

Tekintsünk egymás fölé szorosan elhelyezett, azonos l vastagságu szemcsékből álló, n számú réteget (12. ábra). Jelöljük az n számú réteg transzmissziófokát (tehát az összes réteg együttes transzmissziófokát) T_n -nel, reflexiófokát pedig R_n -nel. A 12. ábra szerint az n szá-



12. ábra

mu rétegen áthaladó és az arról reflektált fényáramot olyan geometriai sorokkal állíthatjuk elő, amelyek összegére nézve

$$R_n = R_1 + \frac{T_1^2 R_{n-1}}{1 - R_1 \cdot R_{n-1}} \quad (95)$$

és

$$T_n = \frac{T_1 T_{n-1}}{1 - R_1 \cdot R_{n-1}} \quad (96)$$

adódik.

Végtelen vastag porréteg esetén, amikor is $n \rightarrow \infty$ -re, $T_n \rightarrow 0$, $R_{n-1} \rightarrow R_\infty$ és $R_n \rightarrow R_\infty$, (95)-ből következik, hogy

$$R_\infty = R_1 + \frac{T_1^2 R_\infty}{1 - R_1 R_\infty} \quad (97)$$

A (97) összefüggésben szereplő R_1 és T_1 értékét egy l vastagságu, párhuzamos sík lapokkal határolt rétegen áthaladó, párhuzamos fénynyaláb többszörös belső reflexiójának figyelembevételével a (95) és (96) formulák levezetésénél vázolt, ahhoz hasonló gondolatmenet alapján az

$$R_1 = \frac{r(1 + e^{-2kl} - 2re^{-2kl})}{1 - r^2 e^{-2kl}} \quad (98)$$

és

$$T_1 = \frac{(1 - r^2) e^{-kl}}{1 - r^2 e^{-2kl}} \quad (99)$$

kifejezésekből számíthatjuk ki, amelyekben r a szemcse-réteg felületének reflexiós koeficiensse.¹ Amint a (97), (98) és (99) összefüggésből látható

$$\lim_{kl \rightarrow \infty} R_1 = r \quad (100)$$

és így r értéke R_∞ -nek $kl \gg 1$ esetén történő mérésével kísérleti uton meghatározható. Tekintettel arra, hogy az l szemcseméret mikroszkópi uton becsülhető, r pedig – az előbbiek szerint – meghatározható, így R_∞ -nek adott hullámhossznál történő mérésével k (97), (98) és (99)

¹ Reflexiós koeficiensnek a reguláris reflexió esetében értelmezett reflexiófokot nevezzük.

alapján kiszámítható.

5.3. A JOHNSON-féle elmélet

P.D. JOHNSON /22/ lényeges vonásokban hasonló elméletet dolgozott ki, mint BODÓ, de a reflektált fényáramot más elgondolás szerint származtatott elemi sugármenetek összegeként állította elő. A BODÓ-elméletben ismertetett feltételeken túlmenően, további hipotézisekkel dolgozik:

1. A porréteg olyan azonos méretű részecskékből épül fel, amelyek a reflektált fény fél hullámhosszánál kisebb irregularitásokkal és diszkontinuitásokkal rendelkeznek;
2. a minta "elemi" rétegeinek levegővel alkotott határfelületei mind a kívülről érkező, mind a minta belseje felől érkező fényre vonatkozóan ugyanazon reflexiós koeficienssel rendelkeznek, amely a merőleges beesésnél, sík határfelületre vonatkozó FRESNEL-formulából

$$r \equiv 45 \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (101)$$

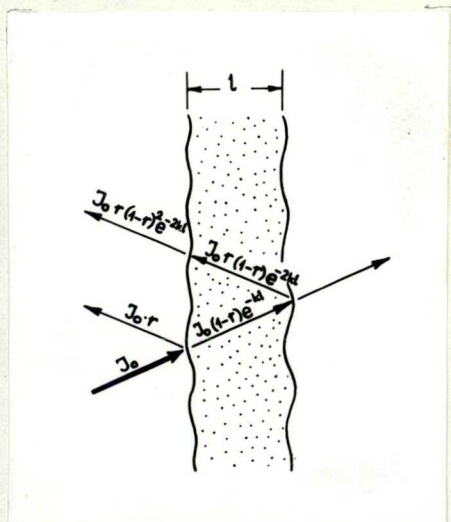
szerint származtatható;

3. mindig relativ - egy nem abszorbeáló standardra vonatkoztatott ($R_{\infty} \equiv 1$) - reflexiós spektrumot mérünk, és a mintáról ugyanolyan szögeloszlású fényá-

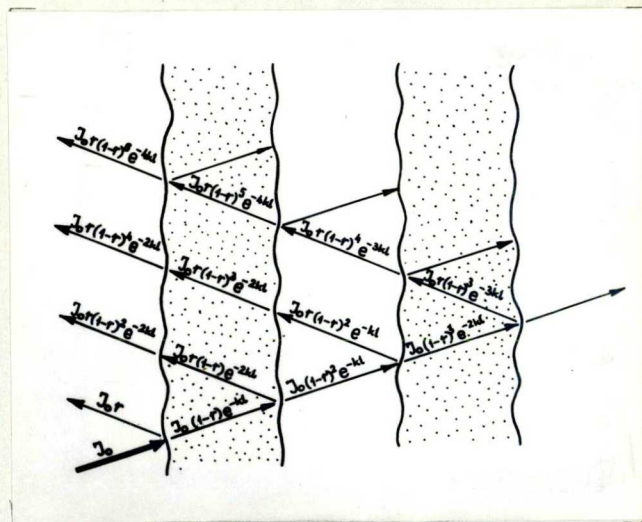
ram reflektálódik, mint az összehasonlítóól.

Essék a mintára J_0 fénysáramsűrsűgű fény. Egyetlen, l vastagságu szemcséből álló réteg a rá merőlegesen beeső J_0 fénysáramsűrsűgű fényből $J_{0r} + J_{0r}(1-r)^2 e^{-2kl}$ járulékat ad a reflektált fényhez (13.a ábra). Ha két ilyen réteg helyezkedik el egymáson (13.b ábra), akkor az ezekről reflektált fénysáramsűrsűg (a tényleges eloszlásra való tekintet nélkül – ami lényegében azt jelenti, hogy csak egy lefelé és egy felfelé haladó ekvivalens fénysáramsűrsűgét tekintünk):

$$J_1^e + J_2^e \quad J_{0r} + J_{0r}(1-r)^2 e^{-2kl} + J_{0r}(1-r)^4 e^{-4kl} + \\ + J_{0r}(1-r)^6 e^{-6kl}$$



13.a ábra

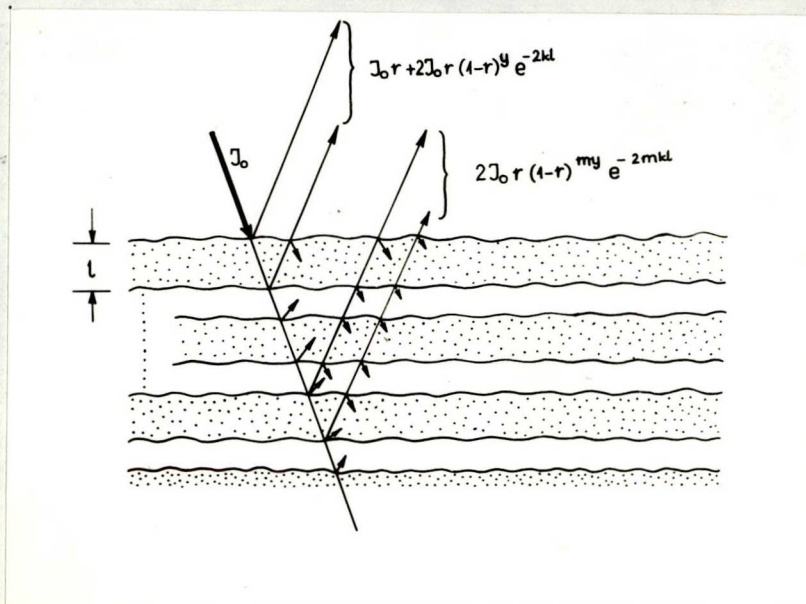


13.b ábra

A gondolatmenet hasonló értelmű folytatásával az m -edik réteg által a reflexióhoz szolgáltatott fénysáramsűrsűg-

get - kisebb elhanyagolással (1. a 14. ábrát) - az

$$J_{n2}^p = 2 J_0 r (1-r)^{ny} e^{-2kl} \quad (102)$$



14. ábra

alakban vehetjük fel, amelyben ny azoknak a fényáramsűrűséget csökkentő reflexióknak az átlagos száma, amelyeket a fénysugár az m -edik rétegig eljutva, majd onnan a felső felületen át kilépve elszenved. Ekkor a reflektált fényáramsűrűséget az egyes rétegek által a (102) szerint szolgáltatott járulékok összegeként kapjuk meg, és ez az összegezés az

$$J^p = J_0 r \left\{ 1 + 2 \frac{e^{y l n (1-r) - 2kl}}{1 - e^{y l n (1-r) - 2kl}} \right\} \quad (103)$$

kifejezéshez vezet. A JOHNSON-féle 3. feltétel szerint, a (103)-ból kapott

$$R_{\infty} = r \cdot \left[1 + 2 \frac{e^{y \ln(1-r) - 2kl}}{1 - e^{y \ln(1-r) - 2kl}} \right] \quad (104)$$

kifejezés nevezőjének sorbafejtése után az

$$R_{\infty} = r \cdot \left[1 + 2 \cdot \frac{e^{y \ln(1-r) - 2kl}}{2kl - y \ln(1-r)} \right] \quad (105)$$

reláció adódik, amelyből k meghatározható. y értékét a $k = 0$ esetén megkövetelt $R_{\infty} = 1$ feltételből az

$$\frac{(1-r)^{y-1}}{y} \equiv \frac{1}{2} + \frac{1}{4}r + \frac{1}{6}r^2 + \dots \quad (106)$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki.

5.4. AZ ANTONOV-ROMANOVSZKIJ-féle elmélet

ANTONOV-ROMANOVSZKIJ /23/ 1954-ben közölt dolgozatában lényegében a már röviden ismerttetett SCHUSTER-KUBELKA-MUNK-féle elmélet és a BODÓ-féle elmélet egyesítésével foglalkozik. Az elmélet fő érdeme, hogy magyarázatot próbál adni a BODÓ által bevezetett 2., 3. és 5. feltételekre, és becslést ad a k és k^* közötti arányosságra, valamint s -re. Feltevéseit explicite nem soroljuk fel, hanem a megfelelő elméleteknél megadottakra uta-

lunk. A használt jelölések az előbbiekkal megegyeznek.

Induljunk ki a már ismert SCHUSTER-KUBELKA-MUNK-féle differenciálegyenlet-rendszerből - (88) -, és vezessük be a következő jelölést:

$$\delta = 1 + \frac{k^*}{s}.$$

Mivel δ a KUBELKA-MUNK elméletben használt β és ς paraméterekkel a

$$\beta = \sqrt{\frac{\delta-1}{\delta+1}} \quad \text{és} \quad \varsigma = s\sqrt{\delta^2-1}$$

egyenletek szerint függ össze, egy x vastagságú réteg transzmisszióját és reflexióját (92) és (93) szerint a

$$T(x) = \frac{2 \cdot [1 - \delta(\delta - \sqrt{\delta^2 - 1})] \cdot \exp(-s\sqrt{\delta^2 - 1} \cdot x)}{1 - (\delta - \sqrt{\delta^2 - 1}) \cdot \exp(-2s\sqrt{\delta^2 - 1} \cdot x)}, \quad (107)$$

és

$$R(x) = \frac{(\delta - \sqrt{\delta^2 - 1}) \cdot 1 - \exp(-2s\sqrt{\delta^2 - 1} \cdot x)}{1 - (\delta - \sqrt{\delta^2 - 1}) \exp(-2s\sqrt{\delta^2 - 1} \cdot x)} \quad (108)$$

alakban kaphatjuk meg. (108)-ból $x = \infty$ -re a már ismert

$$\frac{k^*}{s} = \frac{1 - R_\infty}{2R_\infty} \equiv f(R_\infty) \quad (109)$$

formula adódik. Továbbá, x elegendően nagy értékeire

(107)-ből és (108)-ból

$$s = \frac{2R_{\infty}}{1-R_{\infty}^2} \frac{\ln \frac{T(x_1)}{T(x_2)}}{x_2 - x_1} \quad (110)$$

és

$$k^* = \frac{1-R_{\infty}}{1+R_{\infty}} \frac{\ln \frac{T(x_1)}{T(x_2)}}{x_2 - x_1} \quad (111)$$

következik, ahol x_1 és x_2 két olyan, elegendően vastag réteg rétegvastagságát jelenti, amelyekre a (107) és (108) kifejezések nevezőiben az exponenciális tagtól már eltekinthetünk; k^* és s a KUBELKA-MUNK elméletből ismert abszorpció és szórás tényező.

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy mi történik a szemcsébe bejutó fénnel. Két határesetet különböztetünk meg aszerint, hogy a részecskébe bejutó fény a belső felületeken keresztül teljes visszaverődés nélkül kilép, ill. teljes visszaverődést szenved. Ezért - ebből a szempontból - a porréteget alkotó szemcséket alakjuk szerint két csoportba sorolhatjuk:

a) Szabályos alakunak nevezzük azokat a kristályszemcséket, amelyekben gyakorlatilag egyetlen kívülről beesett fénysugár sem szenved belső teljes visszaverődést;

b) szabálytalanoknak tekintjük azokat a szemcséket, amelyekben a kívülről bejutott fénysugár egyenlő valószínűséggel, tetszőleges szög alatt találko-

zik a szemcse bármely lapjával.

A továbbiakban eme két határesetre vonatkozólag külön-külön megfontolásokat végzünk.

a) Amint a BODÓ-elméletnél láttuk (l. a 11. a és b ábrát), szabályosnak tekinthetjük a tökéletesen gömbölkü szemcséket és elfogadható közelítésben a párhuzamos sík lapokkal határolt részecskéket. Amint az említett ábrákon is feltüntettük, a fény által a szemcsében megtett átlagos uthossz ($\bar{l}$) első közelítésben egyenlőnek vehető a szemcse l vastagságával. Ez egyuttal azt is jelenti, hogy az ilyen szabályos és egyenlő vastagságú szemcsék egymás mellé helyezésével kapott réteg diffúz fényre is közel olyan átlátszó, mint merőlegesen beeső fény esetében. Az egy szemcse vastagságú réteg reflexióját és transzmisszióját a (98) és (99) összefüggések alapján adhatjuk meg:

$$R(l) = \frac{r(1 + e^{-2kl} - 2re^{-2kl})}{1 - r^2 e^{-2kl}} \quad (112)$$

$$T(l) = \frac{(1 - r)^2 e^{-2kl}}{1 - r^2 e^{-2kl}}, \quad (113)$$

ahol - a BODÓ-elmélettől eltérően -

$$r \equiv \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2,$$

és n -nel a törésmutatót jelöljük. A (107) és (108) kifejezésekből $x = l$ esetén hosszabb számítás után

az

$$R_{\infty} = R(l) + \frac{T^2(l)R_{\infty}}{1 - R(l)R_{\infty}} \quad (114)$$

egyenletet kapjuk. (109), (112), (113) és (114) alapján kimutatható, hogy

$$k = \frac{1}{2l} \ln \frac{(1-r)^2 + 2(1-2r-r^2)r f(R_{\infty}) - (r^2 + r^4)}{(1-r)^2 - 2r f(R_{\infty})} \quad , \quad (115)$$

amelyből első közelítésben megengedhető elhanyagolással a

$$k \approx \frac{1}{2l} \ln \frac{(1-r)^2 + 2r(1-2r)f(R_{\infty})}{(1-r)^2 - 2r f(R_{\infty})} \quad (116)$$

becslés adható k -ra. Amennyiben $R_{\infty} > 0,5$ és $n < 2,5$, úgy kb. 10 % pontossággal

$$k \approx \frac{1}{l} \frac{2r}{1-r} f(R_{\infty}) \quad (117)$$

A (117)-ben kiszabott feltétel egyuttal azt is jelenti, hogy $kl \ll 1$, és ekkor becslést adhatunk az s szórási és a k^* abszorpciós koefficiensre is:

$$s \approx \frac{1}{l} \frac{2r}{1+r} \quad (118)$$

és

$$k \approx \frac{1-r}{1+r} k \quad (119)$$

b) Szabálytalan szemcsék esetében - amint már említettük - a szemcse belsejébe belépő fény tetszés szerinti szög alatt egyenlő valószínűséggel találkozik a részecskét határoló lapok valamelyikével, s így a törésmutató ismeretében a kilépő fény hányada meghatározható /18/. Ezt a fényhányadot $\bar{m}^{-1}$ -gyel jelölve

$$\bar{m}^{-1} \approx 1 - \bar{r} \quad (120)$$

miatt $\bar{m}$ -et úgy is felfoghatjuk, mint a fény (kristályszemcséből való kilépése előtt elszenvedett) átlagos visszaverődéseinek számát. Ebben az esetben a fény által az l vastagságu szemcsében egyszeri áthaladáskor megtett közepes uthosszát $\bar{l} = l/2$ -nek vehetjük.

Ha $kl \ll 1$, akkor $n < 2,5$ esetén a fény izotrop módon hagyja el a szemcsét, és így fenn kell állnia az

$$R(l) - \bar{r} = T(l) \quad (121)$$

relációnak. A fénynek a visszaverődések következtében megtett átlagos uthossza:

$$l_0 = \bar{m} \bar{l} = \frac{\bar{m} l}{2} \quad (122)$$

A fentiek után k mennyiségileg becsülhető, ha feltételezzük, hogy E beeső fényenergiából az egyetlen szemcsével egyenlő vastagságu rétegben

$$E(1-r)(1-e^{-kl_0}) = E[1-R(l)-T(l)] \quad (123)$$

abszorbeálódik. A kifejezés bal oldala az l_0 közepes uthossz feltételezésével számított abszorpció, a jobb oldalra pedig az energiamegmaradás tétele alapján számított abszorpciót irtuk.

A (114), (121), (122) és (123) kifejezésekből azt kapjuk, hogy

$$k \approx \frac{2}{\bar{m}l} \ln \frac{(1-\bar{r})^2 + (1-\bar{r})f(R_\infty)}{(1-\bar{r})^2 - 2\bar{r}f(R_\infty)} \quad (124)$$

$R_\infty > 0,5$ és $n < 2,5$ esetén pedig mintegy 10 % pontossággal

$$k \approx \frac{2}{\bar{m}l} \frac{1+\bar{r}}{(1-\bar{r})^2} f(R_\infty) \quad (125)$$

Az utóbbi eredmények felhasználásával, (109)-ből k^* -ra és s -re a következő becsléseket adhatjuk meg:

$$k^* \approx \frac{1-\bar{r}}{2} \bar{m}k ; s \approx \frac{1+\bar{r}}{1-\bar{r}} \frac{1}{l} \quad (126)$$

A vázolt elmélet szerint tehát az általános SCHUSTER-KUBELKA-MUNK-elméletben fellépő k^* abszorpciós állandó és a k LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható között csak az igen erős $R_\infty > 0,5$ és $n < 2,5$ feltételek mellett várható arányosság.

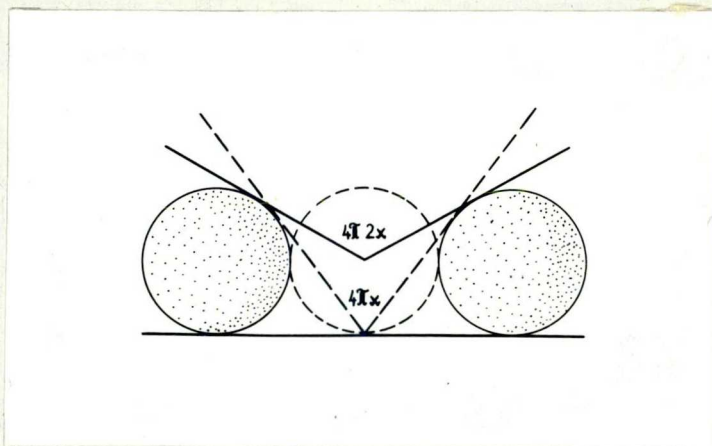
5.5. A MELAMED-féle elmélet

Az 5.2.-5.4. pontokban ismertetett elméletekhez ha-

sonlóan, MELAMED /26/ is egyetlen szemcse paramétereinek segítségével létesített kapcsolatot a végtelen vastag porréteg diffúz reflexiója és az egyes porrészecskék LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója között.

MELAMED feltevései a következők:

1. A porréteg olyan szabálytalan alakú, optikailag izotrop részecskék halmazának tekinthető, amelyek térbeli orientációja véletlenszerű, és azonos a közepes átmérőjük.
2. A porréteg felszínén elhelyezkedő szemcsék egy síkban vannak, és az egy felületi szemcséből izotrop módon kilépő fény a mintát – a 4π teljes térszög hányadában kifejezve – x relatív térszögben hagyja el. (Ez lényegében azt jelenti, hogy ha a felületi rétegből egy szemcsét eltávolítunk, a második szemcseréteg felszínéről nézve a szabad tér $4\pi x$ térszög alatt látszik; (15. ábra).



15. ábra

3. Az egyes szemcsék szórási tulajdonságait és átlagos

transzmisszióját olyan gömbszerű részecske segítségével közelíthetjük meg, amelynek felülete a LAMBERT-féle cosinus-törvény szerint szór.

4. A minta legfelső rétegében elhelyezkedő részecskéről, a felületére kívülről beeső fény 2π relatív térszögbe szóródik a mintáról kifelé (15. ábra).
5. A szemcse belsejébe bejutó fény a részecskét izotrop módon hagyja el, azaz a részecske felületi fényessége minden pontban azonos.
6. Egyetlen szemcse felületének - kívülről beeső, tökéletesen diffúz megvilágításra vonatkozó - átlagos külső reflexiófoka:

$$r_2 = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} r(\vartheta) \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\vartheta ; \quad (127)$$

itt $r(\vartheta)$ egy sík felületre ϑ szög alatt beeső, polarizálatlan sugárzásra vonatkozó reflexiós tényező, amelyet a FRESNEL-formulákból

$$r(\vartheta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\vartheta - \varphi)}{\sin^2(\vartheta + \varphi)} + \frac{\operatorname{tg}^2(\vartheta - \varphi)}{\operatorname{tg}^2(\vartheta + \varphi)} \right] \quad (128)$$

alakban kapunk meg. -t a SNELLIUS-DESCARTES-törvény definiálja:

$$\sin \varphi = \frac{\sin \vartheta}{n} ;$$

n a szemcse anyagának levegőre vonatkoztatott törés-

mutatója, amelyről feltételezzük, hogy a hullámhossztól nem, vagy pedig csak igen kevésbé függ.

7. Egyetlen szemcse felületének - a belsejéből érkező, tökéletesen diffúz megvilágításra vonatkozó - átlagos belső reflexiófoka

$$r_i = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} r(\vartheta^*) \sin \vartheta^* \cos \vartheta^* d\vartheta^* . \quad (129)$$

Itt $r(\vartheta^*)$ hasonló értelmű, mint az előbbieken, és

$$\sin \varphi^* = n \sin \vartheta^* .$$

A ϑ_0^* határszög ($\sin \vartheta_0^* = 1/n$) bevezetésével (129)-ből kapjuk, hogy

$$r_i = (1 - \sin^2 \vartheta_0^*) + 2 \int_0^{\vartheta_0^*} r(\vartheta^*) \sin \vartheta^* \cos \vartheta^* d\vartheta^* . \quad (130)$$

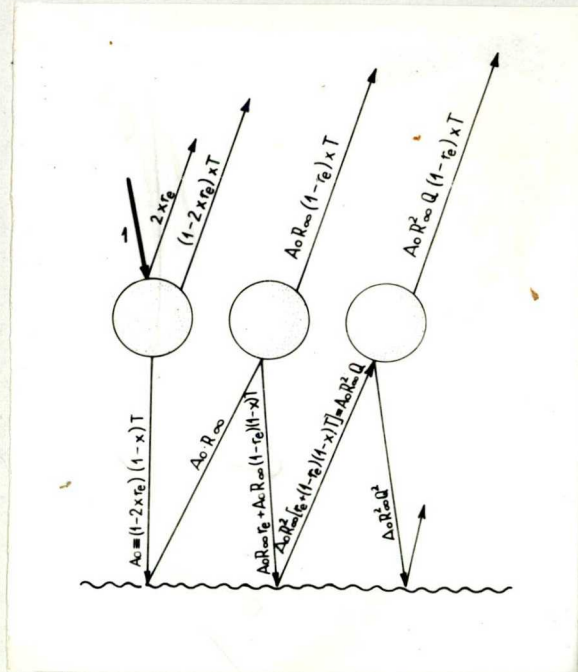
Az előbbiek érvényességének feltételezésével a következő gondolatmenetet követjük.

Jelölje M az l átmérőjű részecskébe bejutó, tökéletesen diffúz, egységnyi fényáramnak a szemcsén való egyszeri áthaladása után nem abszorbeálódott hányadát; ekkor

$$M = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-kl \cos \vartheta^*} \sin \vartheta^* \cos \vartheta^* d\vartheta^* \frac{2}{(kl)^2} \left[1 - (kl + 1) e^{-kl} \right] . \quad (131)$$

Ki lehet mutatni, hogy egy izolált részecskére eső, tökéletesen diffúz, egységnyi fényáramból az első reflexiós ak-

tusban $2x r_e$, a szemcsébe bejutó $(1-2x r_e)$ fénysugárból szintén az első reflexió eredményeként $(1-2x r_e)xT$ hánnyad a reflexióhoz járul, $A_0 \equiv (1-2x r_e)(1-x)T$ pedig az R_∞ diffúz reflexiófokkal rendelkező, a szemcsét körülvevő, végtelen vastagnak tekintett portömeg felé hagyja el a részecskét. (A 16. ábrán a legfelső rétegből kiszé-



16. ábra

melt részecskét a porrétegtől eltávolítva tüntettük fel. A sugármenetek áttekinthetősége érdekében a szemcsét önmagával párhuzamosan eltoltuk, és úgy ábrázoltuk.) Az előbbieken szereplő T szimbólum a

$$T \equiv \frac{(1-r_i)M}{1-r_i M} \quad (132)$$

kifejezést jelöli (részletesebben 1. Függelék C.). A ré-

szecskéből kijutó, de a reflexióhoz közvetlenül nem járuló A_0 maradék fényáramból $A_0 R_\infty$ a szemcse környezetről reflektálódik, és $A_0 R_\infty (1-r_e)$ ismét visszajut a részecskébe, $A_0 R_\infty r_e$ pedig ismét a por belseje felé reflektálódik. A szemcsébe jutó $A_0 R_\infty (1-r_e)$ hányadból - az előbb már ismerttetettek szerint - $A_0 R_\infty (1-r_e) x T$ a diffúz reflexióhoz járul, $A_0 R_\infty (1-r_e)(1-x)T$ pedig ismét kilép az R_∞ reflexiófoku környezet felé. Az $A_0 R_\infty r_e$ maradék fényáramból visszavert $A_0 R_\infty r_e$ fényárammal együtt most összesen

$$A_0 R_\infty r_e + A_0 R_\infty (1-r_e)(1-x)T = A_0 R_\infty [r_e + (1-r_e)(1-x)T] \equiv A_0 R_\infty Q$$

fényáram reflektálódik a részecske felé, amelyből $A_0 R_\infty^2 \cdot Q$ jut a szemcsére stb. A gondolatmenet folytatásával belátható, hogy ha végtelen sok aktust veszünk figyelembe, akkor a reflektált fényáramot (és mivel egységnyi beeső fényáramot tekintettünk, a reflexiófokot is) az

$$R_\infty = 2 \times r_e + (1-2 \times r_e) \times T + A_0 (1-r_e) \times T [1 + R_\infty Q + (R_\infty Q)^2 + \dots]$$

összeg állítja elő. A végtelen geometriai sor összegzésével az

$$R_\infty = 2 \times r_e + \frac{(1-2 \times r_e)(1-R_\infty r_e) \times T}{(1-R_\infty r_e) - (1-x)(1-r_e)R_\infty T} \quad (133)$$

kifejezést kapjuk, amely a végtelen vastag porréteg reflexiófokát, valamint a szemcse geometriai és optikai pa-

ramétereit kapcsolja össze. Az előzőek szerint x , továbbá a törésmutató ismeretében n_2 és n_1 számítható, így R_∞ mérésével k a (131), (132) és (133) összefüggések alapján meghatározható.

6.§. Megjegyzések a porszerű anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós és diffúz reflexiós szinképe közötti kapcsolatra vonatkozó elméletekhez

Amint az előző rövid elméleti áttekintésből kitűnik, az ismertetett elméletek mindegyike bizonyos – több-kevesbé megalapozott – egyszerűsítő feltevéseket tartalmaz, amelyek következményei nem mindig nyilvánvalóak. Ezért részletesebb megfontolásokat kell végezni abból a célból, hogy az egyes feltevések milyen, elvileg is meghatározható korlátozásokat jelentenek az elméletek alkalmazhatóságára vonatkozólag. Mielőtt mélyebben megvizsgálánk az egyes tényezőknek a diffúz reflexióból számítható abszorpciós koefficiensre való hatását, meg kell jegyeznünk, hogy nem törekedhetünk teljességre, mivel az eddigi vizsgálatok ehhez elméleti és kísérleti vonatkozásban sem nyújtanak elegendő alapot. Észrevételeink csak a legjelentősebbnek látszó tényezőkre korlátozódnak, és az eddigi, rendelkezésre álló adatok által biztosított, észszerűnek tűnő határokon belül maradnak. Ennek megfelelően nem foglalkozunk az egyes formulákban bonyolult

alakban előforduló mindenegyres paraméter (pl. törésmutató, diszperzió, szórásjelenségek, szemcseméret stb.) szerepének részletezésével sem, csupán a feltételek által kiszabott határok körvonalazásával és a levezetésekben előforduló, matematikai jellegű közelítések indokoltságával.

6.1. A KUBELKA-MUNK-elmélethez

Az egyes elméletek ismertetése alapján kétségtelenül a KUBELKA-MUNK-elmélet tekinthető a legkönnyebben kezelhetőnek és áttekinthetőnek. Az alapvető nehézséget azonban az okozza, hogy az elmélet a (86) egyenletben bevezetett k^* abszorpciós koeficiens és a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koeficiens kapcsolatát nem érinti, s így erre vonatkozóan semmiféle kvantitativ kijelentést nem tudunk tenni. Várhatóan – legalább is bizonyos abszorpciótartományban – k^* és k között arányosság áll fenn, amelyet többek között az abszorpció mértéke, a szemcsék mérete, alakja, felületi állapota, a réteg szerkezete, a rendelkezésre álló térrész betöltöttsége stb. határoznak meg. A sok véletlen paraméter miatt valószínűnek látszik, hogy az arányossági tényezőt kísérleti úton lehet csak meghatározni.

Részben hasonló megállapításokat lehet tenni s -re vonatkozólag is, továbbá feltehetően fontos szerepet ját-

szik az S szórási koeficiens k^* és k kapcsolatának kialakításában is. Ezt a kijelentést az a plauzibilisnek tűnő feltevés indokolja, hogy S befolyásolja a fény terjedését és ezen keresztül k^* értékét.

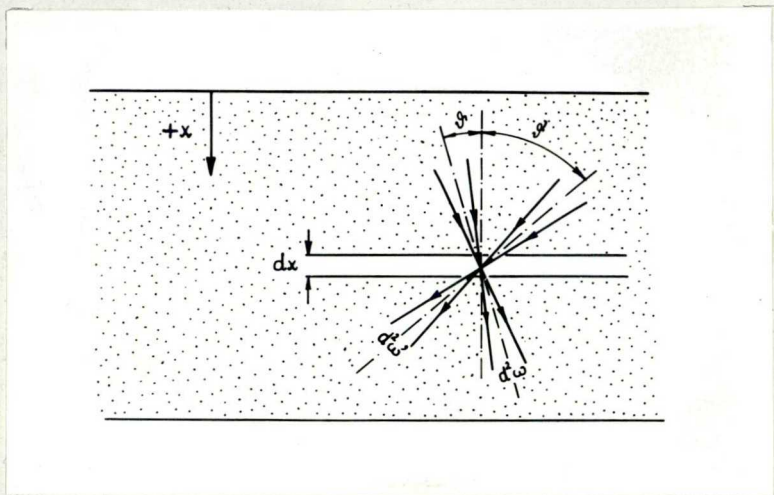
További problémát jelent a LAMBERT-féle cosinus-törvény szigorú érvényességének feltételezése, mert az eddigi tapasztalatok /7/ szerint mindenegyes reális, diffuzan reflektáló felület reflexiós indikatrixa lényegesen eltér az ideális diffuzan reflektáló felület esetén várható reflexiós indikatrix alakjától. Ennek következményeit G. SCHREYER /47, 48/ kísérelte meg számításba venni, de KORTÜM /38/ a nem ideálisan diffúz fényterjedés feltételezését teljesen elutasítja. Nézetünk szerint a gondolat felvetése feltétlenül reális és jogos, de a KUBELKA-MUNK-féle (88) összefüggés levezetésével kapcsolatban később teendő észrevételeink értelmében SCHREYER tárgyalásmódja sem tekinthető exaktnak, s így számításai alapján az izotropiától való eltérés következményei, nem ítélnélhető meg egyértelműen.

Az eredetileg SCHUSTER-nak /30/ tulajdonítható (88) differenciálegyenlet rendszerrel kapcsolatban két - véleményünk szerint lényeges - kifogás merülhet fel, és ennek következtében (88)-nak csak közelítő érvényességet tulajdoníthatunk.

Először az 5.1. pontban kiszabott 3. feltétel következményeit vizsgáljuk meg. E célból kövessük a következő

gondolatmenetet.

Essék egy, a KUBELKA-MUNKÁSI 1b, c és 2. feltételeket kielégítő minta felületével párhuzamosan, x mélységben fekvő dx elemi réteg valamely tetszőleges $d^2\omega$ felületelemére a (ϑ, φ) irányból $I(x, \vartheta, \varphi)$ fényáramsűrűségű, monokromatikus fénynyaláb, amely a dx rétegben $dx/\cos \vartheta$ - még mindig eleminek tekinthető - utat tesz meg (17. ábra).



17. ábra

A $dx/\cos \vartheta$ elemi utszakasz befutása alatt a $d^2\omega$ térszögelemben haladó

$$I(x, \vartheta, \varphi) \cdot d^2\omega$$

fényáram abszorpció és szóródás következtében

$$-(k' + s') I(x, \vartheta, \varphi) d^2\omega \frac{dx}{\cos \vartheta} \quad (134)$$

gyengülést szenved (a k' és s' állandókat a (86) és (87) egyenletek definiálják). Ugyanakkor a (ϑ, φ) irányban

haladó

$$J(x, \vartheta', \varphi) \cdot d^2\omega' \cdot d^2f$$

fényáramból a dx -en való áthaladás következtében

$$A(\vartheta', \varphi, \vartheta', \varphi') \cdot s' \cdot J(x, \vartheta', \varphi) \cdot d^2\omega' \cdot d^2f \frac{dx}{\cos \vartheta'} \cdot d^2\omega \quad (135)$$

szóródik a $d^2\omega$ elemi térszögbe, amely a (134)-gyel megadott fényáramváltozást csökkenti. Az $A(\vartheta', \varphi, \vartheta', \varphi') d^2\omega \cdot d^2\omega'$ kifejezés annak valószínűsége, hogy a (ϑ', φ) irányban fekvő $d^2\omega'$ térszögelemben haladó (135) fényáramból a dx elemi rétegen való áthaladás közben szóródott

$$s' \cdot J(x, \vartheta', \varphi') d^2\omega' \cdot d^2f \frac{dx}{\cos \vartheta'}$$

fényáram $d^2\omega$ -ba szóródják. Ennek megfelelően

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A(\vartheta', \varphi, \vartheta', \varphi') \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi = 1,$$

ill. a szimmetria miatt

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A(\vartheta', \varphi, \vartheta', \varphi') \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi = 1.$$

Az egyszerűség kedvéért $A(\vartheta', \varphi, \vartheta', \varphi')$ -nek az x -től való elképzelhető függésétől eltekintünk. Ekkor a $d^2\omega$ -ban dx -en áthaladó fényáram teljes megváltozása

$$dJ(x, \psi, \varphi) d^2f \cdot d^2\omega = -(k' + s') J(x, \psi, \varphi) d^2f d^2\omega \cdot \frac{dx}{\cos \psi} +$$

$$+ s' \cdot d^2f \cdot d^2\omega \cdot dx \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} A(\psi, \varphi, \psi', \varphi') J(x, \psi', \varphi') \sin \psi' d\psi' d\varphi',$$

amelyből $J(x, \psi, \varphi)$ -re a

$$\begin{aligned} \frac{dJ(x, \psi, \varphi)}{dx} = & -(k' + s') J(x, \psi, \varphi) \frac{1}{\cos \psi} + \\ & + s' \int_{\omega'=4\pi} A(\psi, \varphi, \psi', \varphi') J(x, \psi', \varphi') \frac{1}{\cos \psi'} d^2\omega' \end{aligned} \quad (136)$$

integro-differenciálegyenletet kapjuk.

A (136) összefüggés a SCHUSTER-féle differenciálegyenlet-rendszer általánosításaként tekinthető, és látható, hogy - a megoldás konkrét nehézségeitől eltekintve - a peremfeltételek megfelelő előírásával a mérés adott geometriai körülményei is figyelembe vehetők; továbbá a (136) egyenlet a LAMBERT-féle cosinus-törvény-től való eltérés esetén is használható. Ezeken túlmenően, elvileg a fény véges vastagságú diszperz rétegen való áthaladása törvényszerűségeinek vizsgálatára, a diffúz reflexió és transzmisszió jellemzőinek segítségével $A(\psi, \varphi, \psi', \varphi')$ empirikus meghatározására is alkalmas. Formálisan bevezethetjük - a LAMBERT-féle cosinus-törvény érvényességének feltételezésével - a

$$- (k + s') \int_0^{\frac{\pi}{2}} J(x, \vartheta) \operatorname{tg} \vartheta d\vartheta + s' \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\vartheta, \vartheta') J(x, \vartheta') \operatorname{tg} \vartheta' d\vartheta' \sin \vartheta d\vartheta =$$

$$\equiv (k^* + s) J(x) - s J(x) ,$$

$$- (k' + s) \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} J(x, \vartheta) \operatorname{tg} \vartheta d\vartheta + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} A(\vartheta, \vartheta') J(x, \vartheta') \operatorname{tg} \vartheta' d\vartheta' \sin \vartheta d\vartheta =$$

$$\equiv - (k^* + s) J(x) + s J(x) ,$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dJ(x, \vartheta)}{dx} \sin \vartheta d\vartheta \equiv \frac{dJ(x)}{dx} ,$$

$$\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{dJ(x, \vartheta)}{dx} \sin \vartheta d\vartheta \equiv \frac{dJ(x)}{dx}$$

jelöléseket, amelyek segítségével (136)-ból a már ismert SCHUSTER-féle (88) differenciálegyenlet-rendszerhez jutunk. Az előzőekben bevezetett jelölésekből kitűnik, hogy a SCHUSTER-KUBELKA-MUNK elméletben szemléleteti alapon bevezetett $J(x)$ és $J(x)$ fényáramsűrűségekkel történő számítások olyan egyszerűsítéseket jelentenek, amelyek következményeit közvetlenül nem lehet áttekinteni. A jelen mun-

kánkban nem tekintjük feladatunknak a kétféle felfogás bonyolult matematikai apparátust igénylő további összehasonlítását.

Az eredeti SCHUSTER-féle (88) összefüggéseknek és részben az előzőkben vázolt általánosításnak az esetében is figyelmen kívül hagytunk még egy körülményt. Nevezetesen SCHUSTER gondolatmenete vitatható abban a vonatkozásban is, hogy a szórás és abszorpció szempontjából elemi dx réteg a ráeső diffúz fénnnyel szemben úgy viselkedik, mint egy $2 \cdot dx$ vastagságu – még mindig eleminek tekinthető – réteg a rá merőlegesen beeső, párhuzamos fénynyalábbal szemben. E téves felfogás könnyen belátható az alábbi gondolatmenet alapján, (amelyben a réteg felső és alsó határoló síkján fellépő reflexiótól az áttekinthetőség kedvéért eltekintünk).

Egy x vastagságu, k LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficienssel bíró, optikailag homogén réteg transzmissziófoka a merőlegesen beeső, monokromatikus és párhuzamos fénynyalábra vonatkozólag:

$$\tau(x) = e^{-kx} = \frac{\Phi^{\tau}(x)}{\Phi_0},$$

amelyet a

$$d\Phi = -\Phi(x) \cdot k \cdot dx$$

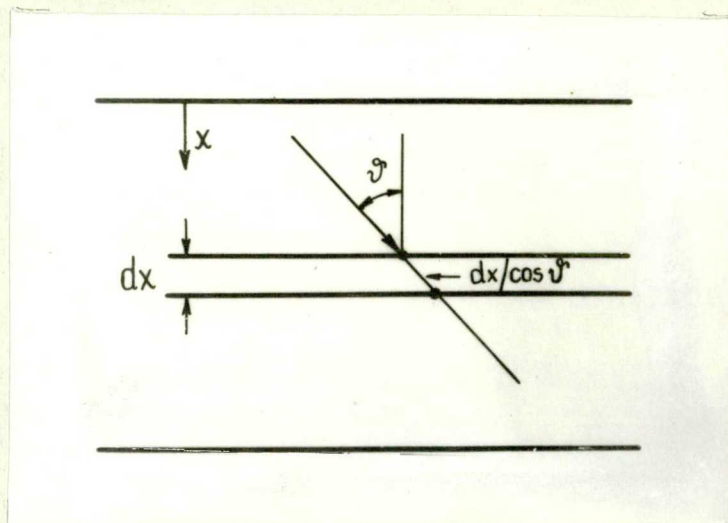
differentiálegyenletnek a $\Phi(x=0) = \Phi$ határfeltétel melletti megoldásaként kapunk. Ennél a meggondolásnál

igen lényeges az a körülmény, hogy a dx rétegvastagságot akkor és csak akkor tekintjük eleminek, ha a rajta áthaladó fénysugárnak az abszorpció következtében fellépő gyengülése csak a dx -szel és a beeső fénysugárral arányos.

Vizsgáljuk meg mármint a fénysugárgyengülés törvényszerűségét tökéletesen diffúz beeső fény esetében. Egy tetszőleges ϑ irányba a réteg felületének valamely d^2f eleméről

$$d^4\Phi_0 = \mathcal{J}(\vartheta) d^2f d^2\omega = L \cos \vartheta \cdot d^2f d^2\omega$$

fénysugár indul ki, amely a mintában $x/\cos \vartheta$ utat tesz meg (a törésmutató hatásától is eltekintünk; 18. ábra).



18. ábra

Az abszorpció következtében fellépő fénysugárgyengülés

$$L \left(1 - e^{-\frac{kx}{\cos \vartheta}} \right) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d^2f.$$

A teljes, diffúz beeső fényáramból az x rétegen való áthaladás után

$$d^2\Phi^{\tau} = L \, d^2f \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{kx}{\cos\vartheta}} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

lép ki. Ha most bevezetjük a

$$-\frac{kx}{\cos\vartheta} \equiv y, \quad d\left(-\frac{kx}{\cos\vartheta}\right) = -\frac{kx \cdot \sin\vartheta}{\cos^2\vartheta} \, d\vartheta = dy$$

jelöléseket, akkor

$$d^2\Phi^{\tau} = 2\pi L (kx)^2 d^2f \cdot \int_{-kx}^{-\infty} e^y \cdot \frac{1}{y^3} \, dy,$$

és innen integrálás után a

$$d^2\Phi = \pi L d^2f [e^{-kx} (1-kx) - \text{Ei}(-kx)] \quad (137)$$

összefüggés adódik. Ennek értelmében az ideálisan diffúz beeső fényáram az x mélyságban fekvő dx elemi rétegben a

$$d(d^2\Phi^{\tau}) = -k [e^{-kx} + (kx) \text{Ei}(-kx)] \cdot \pi L \cdot d^2f \quad (138)$$

egyenlettel leírt mértékben gyengül. A (137) és (138) kifejezések összehasonlításával kapjuk, hogy

$$d(d^2\Phi^{\tau}) = -k d^2\Phi^{\tau}(x) \cdot 2 \frac{e^{-kx} + (kx) \text{Ei}(-kx)}{(1-kx)e^{-kx} + (kx)^2 \text{Ei}(-kx)} \, dx \quad (139)$$

Innen viszont látható, hogy a diffuzan beeső fényáram gyengülése nem csak a dx rétegvastagsággal és a beeső fényárammal arányos, hanem függ dx mindenkori helyzetétől is, s így ebben a vonatkozásban dx nem tekinthető eleminek.

Az exponenciális fényáramcsökkenés feltételezése a

$$d(d^2 \Phi^T) = -k d^2 \Phi_0 e^{-kx} dx$$

differentiálegyenlethez vezet; ezzel szemben (138)-ból a

$$d(d^2 \Phi^T) = -k d^2 \Phi_0 e^{-kx} \{1 + (kx) e^{kx} Ei(-kx)\} dx \quad (140)$$

kifejezés adódik. A (139) és (140) egyenletekben fellépő, a kx optikai rétegvastagságtól függő

$$Y_1 \equiv \frac{e^{-kx} + (kx) Ei(-kx)}{(1 - kx) e^{-kx} + (kx)^2 Ei(-kx)}$$

és

$$Y \equiv 1 + (kx) e^{kx} Ei(-kx)$$

tényezőket kx különböző értékeire kiszámítottuk, és a III. táblázatban tüntettük fel;

A táblázatból kitűnik, hogy mind az exakt tárgyalás, mind az exponenciális csökkenés feltételezésének esetében

III. táblázat

kx	Y_1	Y_2	kx	Y_1	Y_2
0,001	0,9941	0,9937	0,5	0,7370	0,5385
0,01	0,9685	0,9522	0,7	0,7073	0,4731
0,1	0,8678	0,7985	1,0	0,6768	0,4036
0,2	0,8157	0,7013	5,0	0,5722	0,1481

a dx rétegben abszorbeálódott fényteljesítmény értéke függ az elemi réteg feletti minta kx optikai rétegvastagságától, s ezt a függést a SCHUSTER-KUBELKA-MUNK-elméletben bevezetett 2-es faktor csak speciális esetben helyettesítheti.

Az elmondottak értelmében tehát a KUBELKA-MUNK-mo-
dell matematikai megfogalmazása további elméleti vizsgál-
latot kíván; ennek következtében érvényességi határai-
nak megállapítása csak kvalitatív jellegű lehet. A vá-
zolt gondolatmenet alapján valószínűsíthető, hogy nagy
eltérések a viszonylag kicsiny (néhány cm^{-1}) abszorpci-
ók tartományában várhatók, a diffúz terjedés követke-
ményei ugyanis ebben az esetben válnak legkifejezetteb-
bekké.

6.2. Az egyrészecske modellekhez

Az egyrészecske-paraméterek és a diffuzan reflektált fényáram kapcsolatán nyugvó BODÓ /18/-, JOHNSON /22/-, ANTONOV-ROMANOVSZKIJ /23/- és MELAMED-féle /26/ elméletek - feltevéseik és gondolatmeneteik különbözősége ellenére - a modellek jellege miatt több, azonos okból eredő közös hiányosságban szenvednek. Ezért célszerű, hogy először ezekről adjunk rövid áttekintést, végül az egyes elméletek további egyedi hibáira utaljunk.

Mindenek előtt a várható legsúlyosabb következménnyel a szemcseméret definiálatlansága jár. Ezzel kapcsolatban nem általában fogalmi szempontból való hiányosságra gondolunk, mivel adott problémákhoz (talajmechanika, ülepedési vizsgálatok stb.) kielégítő módon definiálható a szemcseméret; de optikai és az ezzel kapcsolatos mérhetőségi szempontokból tekintve jelenleg nincs a kívánatos pontosságú definícióhoz elégséges alap. Az egyes szemcsék általában annyira változatos alakúak, hogy legfeljebb a térbeli kiterjedésükkel kapcsolatos domináns méretről beszélhetünk, amely azonban közel sem azonos az optikai szempontból számításba jövő mérettel, mivel az utóbbi a szemcse térbeli elhelyezkedésétől is függ. Szabályos alakú (gömb, kocka és téglatest) szemcsék esetében ideális rendezettség vagy rendezetlenség feltétele-

zésével elfogadható becslések végezhetők, amelyek a tényleges viszonyokat többé-kevésbé megközelítik.

Igen szigorú követelményt jelent - a BODÓ-elmétől eltekintve - a törésmutató ismerete. Ennek jelentőségét akkor mérhetjük csak fel, ha figyelembe vesszük, hogy a törésmutatót csak igen kevés egykristály esetében és általában csak az Na D-vonalára vagy néhány diszkrét hullámhosszra vonatkozóan határozták meg. A törésmutatónak az abszorpciós sávban való viselkedéséről pedig, amely jelentős befolyással bírhat, szinte semmiféle adattal nem rendelkezünk.

Mindegyik egyrészecske-modell hallgatólagosan tökéletes rendezettséget és lefedettséget tételez fel, s így a szemcsék között haladó fény sorsára vonatkozóan semmiféle információt sem tudunk levonni. Ennek hatása várhatóan a nagyobb abszorpciók tartományában növekszik meg.

A szemcsékben fellépő belső teljes visszaverődés hatását ANTONOV-ROMANOVSZKIJ /23/ és MELAMED /26/ kísérte meg figyelembe venni, amely törekvés vagy egy újabb határozatlan paraméter fellépését (ANTONOV-ROMANOVSZKIJ), vagy egy korlátozott érvényű feltevés bevezetését (MELAMED) tette szükségessé. Annyit teljes bizonyossággal állíthatunk, hogy a belső teljes visszaverődés következményei csökkenő szemcsemérettel és abszorpcióval növekednek.

A szóban forgó elméletek további hiányossága, hogy a fény diffúz terjedésének kérdéseit csupán a geometriai optika oldaláról kísérelik megközelíteni, noha a problémák ilyen értelmű leszűkítése nem indokolható, mert a még viszonylag nagy ($50-200\mu$) szemcseméretű diszperz rendszerekben is az erősen tagolt, felületi szabálytalanságokkal rendelkező szemcsék miatt hullámoptikai effektusok léphetnek fel. Ennek következtében legfeljebb a durvaszemcsés poroknál várható a legjobb egyezés a diffúz reflexióból számított és a transzmissziós mérésekből kapott LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható között.

Végezetül rá kell mutatnunk arra is, hogy az egyes elméletek a felületi rétegnek olyan kitüntetett szerepet tulajdonítanak, amelyek a konkrét mérési feltételeket többnyire figyelmen kívül hagyják, noha a felületi struktúrának a hatása a reflexiófok értékében feltétlenül megmutatkozik /49/.

A továbbiakban rátérünk az egyes elméletek speciális problémáinak vázolására.

JOHNSON /22/ gondolatmenetével kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a végformula levezetésében fizikai szempontból maradéktalanul nem indokolható egyszerűsítések is találhatók. Nem azonos sem fizikai tartalmát, sem számszerű értékét tekintve az átlagos beesési szöghöz tartozó felületi reflexiós koefficiens a részecskefelület ál-

tal mutatott diffúz reflexiófokkal, és így a (101) kifejezéssel definiált paraméter értékében bizonyos önkényesség van. Számszerű összehasonlítást illetően, az $n = 1,55$ -ös törésmutatójú üvegre pl. (101) szerint az $r = 0,07$ érték adódik, míg ugyanezen törésmutatójú üveg diffúz reflexiófoka $0,10$. Ennek az eltérésnek és ezen felül r értéke bizonytalanságának kihatását könnyen megítélhetjük a (105) összefüggés alapján, amely szerint ϵ és k között, és ezen keresztül R_0 és r között igen érzékeny kapcsolat van. Nem látszik meggyőzőnek a fényáramot gyengítő átlagos reflexiók számának, y -nak a bevezetése, valamint az m -edik réteg által a reflexiófokhoz szolgáltatott járulék

$$J_m = 2J_0 r (1-r)^{my} e^{-2mkl} \quad (102)$$

alakban való felvétele sem, mivel a következőes gondolatmenet szerint

$$J_m = J_0 r (1-r)^{2m} \cdot [1 + (1-r)^2] e^{-2mkl}$$

következnék, amelynek eredményeképpen a (105)-ös formulától egészen eltérő kifejezéshez jutunk. A (104) összefüggés nevezőjének sorbafejtésére sem találunk indokot, még formális vonatkozásban sem, mivel ezáltal (105) kl -re egy, (104)-nél lényegesen nehezebben kezelhető, transzcendens egyenletre vezet. (104)-ből ugyanis a

$k_l = 0$ esetén feltételezett $R_\infty = 1$ reláció miatt az igen egyszerű

$$k_l = \frac{1}{2} \ln \frac{R_\infty + r}{R_\infty - r} \frac{1-r}{1+r} \quad (141)$$

összefüggést kapjuk R_∞ és k között. A sorfejtés megengedhetőségének

$$-y \ln(1-r) + 2k_l \ll 1$$

feltételéből pedig az

$$\frac{1+y \ln(1-r)}{2l} \gg k$$

egyenlőtlenség adódik, amely (105) közelítő érvényességét legfeljebb a közepes abszorpciók tartományaira és a viszonylag kis szemcseméretekre korlátozza.

ANTONOV-ROMANOVSKIJ felfogásával sem érthetünk maradéktalanul egyet, mivel ő két, a maga nemében ellentétes elméletnek, a BODÓ- és a KUBELKA-MUNK-féle elméletnek a szintetizálását kíséri meg. Ennek következtében elmélete az előbbi két elmélet hibáitól terhes, s a megfontolásaiban végzett további egyszerűsítések az egyes tényezők hatását követhetetlené teszik. Az elmélettel szemben támasztott nehézségeink demonstrálása céljából megemlítjük, hogy a KUBELKA-MUNK-elmélet alapján számított k^* és a tényleges LAMBERT-BEER-féle k abszorpciók együttható hányadosára, KORTUM és OELKRUG /45/ mérései

szerint, a hullámhossztól jó közelítésben függetlenül 2,9 körüli érték várható; ANTONOV-ROMANOVSKIJ-nak a (119) és (126) összefüggések alapján végzett becslése szerint viszont 0,9 és 0,5 adódik. Hasonló eltérések mutatkoznak s esetében is. Az elmélet bonyolultsága miatt mélyebb részletekbe nem bocsátkozunk.

MELAMED elmélete igen sok olyan feltevést tartalmaz, amelyek szinte kivétel nélkül csupán elképzelhető közelítésként állják meg a helyüket. Ezért és az ennek következtében fellépő nagyszámu paraméter miatt az eredményt igen sok, kevéssé becsülhető hiba terheli, amelyek adott esetben részben kompenzálhatják egymást. Várhatóan a legnagyobb bizonytalanságot x és r_2 értéke okozhatja, mivel az R_∞ -re vonatkozó (133) összefüggésben egy szabad $2 \times r_2$ tag is van. Az eltérések fokozódása a nagyobb abszorpciós koefficienssek tartományában várható, mivel ebben az esetben a szemcséből történő izotrop fénykilépés nem tűnik reálisnak; ekkor ugyanis a szemcsébe jutó fény nagy valószínűséggel a szemcse felületének közelében abszorbeálódik.

Összegezve az elmondottakat: csupán elméleti megfontolásokból is azokra a megállapításokra juthatunk, hogy az ismertetett elméletek a diszperz közegek LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiensére vonatkozólag legfeljebb jó becslést adhatnak, de semmi esetre sem jelenthetik a probléma megnyugtató megoldását.

7.§. Az egyes elméletekkel kapcsolatos eddigi kísérleti vizsgálatokról

Az előzőkből úgy tűnik, hogy bizonyos feltételek mellett egy porszerű szilárd anyag diffúz reflexiós spektrumát az anyag LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrumára vonatkozólag éppen úgy ki lehet értékelni, mint egy transzmissziós spektrumot. A kiértékelés megbízhatósága szempontjából röviden át kell tekinteni azokat a körülményeket is, amelyek mellett az eddigi méréseket végezték, és utalni kell azokra a metodikai hibákra, amelyek gyakran megfigyelhető, szisztematikus eltéréseket eredményeznek. Ha a reflexiós spektruskópia lehetőségeit ki akarjuk használni, olyan mérési elrendezést kell kialakítani, amely az egyes szisztematikus effektusokat elhanyagolhatóan kicsinnyé, vagy számításba vehetővé teszi.

A KUBELKA-MUNK-elmélet rendszeres, igen gondos ellenőrzését KORTÚM és munkatársai végezték el /31-48/. Kimutatták, hogy kicsiny abszorpció-értékeknél ($k^{-1} > \lambda$) jó arányosság van k^* és k között /45/. Ha az s szórási koefficiens nem, vagy csak kevésbé függ a hullámhossztól, az abszorpciós maximum spektrális helyzete a transzmissziómérés esetén kapott helyzettől egyáltalán nem tér el /35/, és $k^*(\lambda)$, valamint $k(\lambda)$ alkalmas lépték megválasztásával igen jó fedésbe hozhatók /37/. Extrém eset-

ben a szórási koeficiens már viszonylag keskeny spektrális tartományban is jelentős hullámhossz-függést mutatott, amely kísérletileg kimutathatóan az abszorpció maximum vörös-eltolódását eredményezi /44/. Az eltolódás mértéke annál nagyobb, minél nagyobb a sáv félérték-szélessége. Az ultraibolya spektrumtartományban - valószínűleg az s hullámhossz-függésével is kapcsolatban levő okokból - a spektrum további torzulása várható. Eme kérdés megnyugtató vizsgálata tudomásunk szerint ezideig még nem történt meg.

A beeső fény geometriai viszonyainak hatását szintén KORTÜM és munkatársai vizsgálták meg /35/. Méréseik szerint a különböző irányu beeső fény esetén és a diffuz beeső fény esetén mért reflexiófok között szisztematikus eltérések mutatkoznak, amelyek R_{∞} értékére nézve legfeljebb $\pm 1-2\%$ eltérést eredményeznek.

Sokkal jelentősebb a felületi szemcséktől eredő, a diffuz reflexióra szuperponálódó reguláris reflexió szerepe, mivel ez a reflexiófok látszólagos növekedését - és ennek megfelelően k^* látszólagos csökkenését - eredményezi. Ennek szerepével kapcsolatban szintén KORTÜM és munkatársai /38/ végeztek vizsgálatokat, amelyek eredményei igen meggyőzően mutatják a reguláris reflexiónak a számított k^* -ra gyakorolt hatását. KORTÜM és SCHREYER /35/ részletesen foglalkoztak az elmélet érvényességi határainak vizsgálatával és kiterjeszthetőségének lehetőség-

gével is. Megállapításaik szerint, az elmélet alapján kapható eredmények megbízhatósága a nagy abszorpciójú ($k^{-1} < \lambda$) tartományban csökken, ami a regulárisan reflektált fény relatív megnövekedésének tulajdonítható. KORTÚM és VOGEL /38/ szerint a reguláris és diffúz reflexió relatív arányának szempontjából a szemcseméret és az abszorpció a mértékadó.

BODÓ elméletének ellenőrzését elporított üvegen végezte, és közleményéből ítélve meglepően jó eredményeket kapott. Ennek ellenére méréseit fenntartással kell fogadni, mivel egyrészt a preparátumkészítésénél maradandó változások léptek fel, másrészt a kiértékelés módja kissé önkényes. A IV. táblázatban feltüntettük különböző hullámhosszak és szemcseméretek esetén a BODÓ által mért diffúz reflexiós koeficiens értékét, a transzmissziós mérések alapján kapott valódi, R_{∞} -ból BODÓ által számított, továbbá R_{∞} -ból a (97) kifejezés szerint számított LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható számértékét. Az összehasonlításból kitűnik, hogy a módszer közel sem szolgáltat olyan jó egyértelmű eredményeket, amint az a /18, 19/ közleményből kiolvasható. Ugyanakkor a 253,7 nm-es hullámhosszra vonatkozó, nagy szemcseméretek esetén mért diffúz reflexióértékek azt is mutatják, hogy r mérések útján történő meghatározása bizonytalan eredményeket von maga után.

JOHNSON didimium-üvegen végzett ellenőrző vizsgálá-

IV. táblázat

Közepes szemcsé- méret (μ)	$\lambda = 253,7 \text{ nm}$				ibolya				zöld			
	R (%)	1	2	3	R (%)	1	2	3	R (%)	1	2	3
648	5,5			∞	12,5			5,5	6,0			
463	5,5			∞	16,8			5,1	9,4			11,35
194	5,1			*	31,7			3,8	23,4			6,95
93	5,1	491	550	*	40,8	6,41	6,3	4,3	31,3	12,26	11,5	8,00
35,5	4,4			*	54,0			6,3	45,7			8,25
21,8	5,5			∞	61,5			5,5	54,8			8,00
12,4	8,0			550	72,2			4,9	65,3			7,70
5,5	16,3			450	77,2			7,6	71,6			11,50

- 1 - transzmissziómérésből számított
 2 - R_{∞} -ből, BODÓ által megadott
 3 - R_{∞} -ből, (97) alapján számított
 * - $R_{\infty} < r$ miatt nem értelmezhető

LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiens (cm^{-1} -ben)

latai szerint elmélete a törésmutatótól függően a 0,1, ill. a 0,3-0,9 reflexiófok-tartományban jelenthet jó közelítést. BODÓ-hoz hasonlóan azonban JOHNSON is olyan folyamatnak vetette alá az ellenőrző mintákat, amely maradandó változásokat eredményezett, s így az általa kapott eredmények hitelességét is fenntartással kell fogadnunk. Vizsgálatait igen nagy méretű szemcsékből álló mintákon végezte, ezért következtetései is korlátozott érvényűek.

ANTONOV-ROMANOVSZKIJ elméletének közvetlen igazolásáról nem tudunk, csupán a /25/ közlemény mérési eredményeinek felhasználásával végzett becslések nyújtanak tájékoztatást, amelyeket ANTONOV-ROMANOVSZKIJ eredeti /23/ közleményében megadott.

MELAMED kísérleti vizsgálatait szintén didimiumüvegen végezte, és az általa vizsgált abszorpciótartományban többé-kevésbé jó egyezést kapott a transzmisszióból és a diffúz reflexiófokból számított LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiens között.

Végezetül meg kell jegyezni, hogy a szerzők többsége igen vázlatosan vagy egyáltalán nem ismertetett körülmények mellett végezte méréseit, ami az eredmények megbízhatóságát és az összehasonlítások jogosságát csökkenti.

III. A BG 35-ös szinszűrő LAMBERT-BEER-féle abszorpciós
és a diffúz reflexiós spektruma közötti kapcsolat
ra vonatkozó kísérleti vizsgálatok

Az 5.§-ban ismertetett, a poralaku szilárd anyag LAMBERT-BEER-féle abszorpciós és diffúz reflexiós szinképének kapcsolatára vonatkozó elméletek – a közelítő feltevések következtében – általában csak korlátozott érvényességgel bírnak. Az alkalmazhatósági határok ki-derítése azonban tisztán elméleti úton márcsak azért sem lehetséges, mert az egyszerűsítő feltevések révén egyrészt igen sok véletlen paraméter hatásától eleve eltekintünk, másrészt egyes további tényezők figyelembevétele az elméletek gondolatmenetében olyan alapvető változásokat eredményezne, amelyek következtében inkább egy újabb, javasolt közelítésről, mint a vizsgálat tárgyává választott elmélet érvényességi körének meghatározásáról lehet szó (ezt a BODÓ- és ANTONOV-ROMANOVSZKIJ-féle elméletek /18, 23/ rokonsága és mégis alapvető különbözősége is példázza). Nem elhanyagolható szempontot jelent az is, hogy a fellépő véletlenszerű körülmények és ezek kölcsönös összefüggéseinek matematikai megfogalmazása még statisztikus vonatkozásban is csak ritkán lehetséges, és ezért kvantitatív figyelembevételükről többnyire szükségképpen le kell mondanunk. Ennek egyenes követ-

kezménye, hogy az elméleti megállapításokhoz kapcsolódó kísérleti vizsgálatoknak nem szabad csupán – mint az általában történt – a becslés pontosságára vonatkozó eredményekre korlátozódniok, hanem szisztematikusan tisztázni kell az egyes rejtett paraméterek szerepét is, és ki kell jelölni ezek hatásának tendenciáját is.

A tárgykörrel kapcsolatos eddigi eredmények alapján néhány olyan körülményre szeretnénk a figyelmet ráirányítani, amelyek körültekintő vizsgálata ezidáig nem történt meg, bár a diszperz közegekben lejátszódó optikai folyamatok megismeréséhez feltétlenül hasznos segítséget nyújtanának.

Mint már korábban is említettük, a pormintába bejutó fény olyan folyamatokban is részt vesz, amelyek a geometriai optika törvényszerűségeivel nem tárgyalhatók, hanem kizárólag hullámoptikai alapokon értelmezhetők. E folyamatok viszonyát nemcsak a minta anyaga, szemcsemérete, hanem a minta alakja, felületi sajátosságai, a belépő fény irány szerinti eloszlása (a diffúz és irányított rész aránya) és polarizációs állapota is befolyásolják. Abból a célból, hogy egy minta reflexiós sajátosságait kimerítően megismerjük, pontos – hullámhosszfüggésben végzett – szög-korrelációs vizsgálatokat is kell végezni, mind a reflexió, mind a transzmisszió vonatkozásában. A szabad paraméterek számának csökkentése, az egyes mérési eredmények megítélése és az egymással való összehasonlíthatóság

érdekében kényszerítő erővel merül fel a kísérleti feltételek standardizálásának szükségessége.

A legtöbb esetben csupán a diffúz reflexiófok meghatározását végezték el, amely igen csekély információ közlését biztosítja, mivel semmiféle adatot nem tartalmaz a mintán belül és a minta felületén lejátszódó szórási és egyéb folyamatokra vonatkozólag. A reflektált fényáram irányított (reguláris) és szórt (diffúz) részre való felbontása is – amelyet KORTÜM és VOGEL /38/ végzett – csak a fényszórás integrális értelmű tanulmányozását teszi lehetővé, a szögtől való függésre vonatkozóan nem mond semmit. A szórókéesség elméleti számításának lehetőségei jelenleg csak diszkrét – a szóródó fény hullámhosszához képest nagy távolságban lévő –, geometriailag definiált (pl. gömb, korong, pálcika stb.) részecskék esetében adottak; tömören elhelyezkedő, nagyszámú részecskére vonatkozó, a fény többszörös szóródását és kölcsönhatását figyelembe vevő általános elméletet nem ismerünk.

Adott esetben a ferde beeső félynél mutatózó reflexiók sajátosságok is fontosak lehetnek, egyrészt mivel a fényeloszlás ekkor már nem forgásszimmetrikus, hanem általános esetben a fény beesési síkjára szimmetrikus; másrészt mert a felület strukturája a reflektált fénynek kitüntetett irányt adhat.

További metodikai kérdéseket jelentenek - a már említett geometriai vonatkozásokon túlmenően - a szükséges korrekciók elvégzésének lehetősége, a pontossági határok megállapítása és a pontosság fokozása, valamint - a távolabbi céljainkkal kapcsolatban, a fényporok optikai vizsgálatát illetően - a nemlineáris effektusok vizsgálata.

A vázolt kérdések és a problémakör ismeretében kísérleti vizsgálataink csupán tájékoztató, előkészítő jellegűek lehettek, amelyek során a preparatív munka célszerűnek mutatózó módozatának elhatárolása, a rendelkezésre álló mérési feltételek tisztázása, továbbfejlesztési lehetőségük és szükségességüknek felmérése történt meg. Ezen a munkán belül az 5.§-ban ismertetett elméletek azonos körülmények között történő összehasonlító vizsgálatát végeztük el, amelynek eredményeiről a következőkben számolunk be.

8.§. Az ellenőrző vizsgálatok előkészítése

8.1. A vizsgálati anyag kiválasztásának szempontjai

A poralaku szilárd anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójának becslésére vonatkozó elméletek összehasonlító vizsgálatához BG 35-ös (Schott u. Gen.) szinszűrő üveget használtunk. Az üvegen történő

kontrollvizsgálatokat több tényező indokolta, annak ellenére, hogy bizonyos szempontok ellene szólnak. Amint az ismertetett elméletekből kitűnik, alapfeltevésünk, hogy a porminta jó közelítésben homodiszperz, gömbszerű vagy téglatest alakú, optikailag izotrop szemcsék halmaza. A kristályos szerkezet egyik elméletben sem volt kifejezetten feltétel, csupán a BODÓ-féle /18/ és részben az ANTONOV-ROMANOVSKIJ-féle /23/ elméletben feltételezett paralelepipedon alak tekinthető erre vonatkozóan burkolt utalásnak. (Általában az amorf és az aprítással készült poralaku szilárd anyagok szabálytalan, bizonyos esetekben a gömbszerűhöz közel álló alakú szemcsékből állnak, de főleg a szabályos rendszerben kristályosodó anyagból készült porszemcsék, a kristályosodás és az aprítás körülményeitől függően, nagy gyakorisággal közel paralelepipedon jellegűek. Ennek egyrészt az a magyarázata, hogy a kristályképződés, ill. növekedés szempontjából egy szabályos rendszerben kristályosodó anyag esetében kitüntetett irányról nem beszélhetünk, másrésztől az aprítás folyamán a szemcse hasadási síkja általában megegyezik valamelyik kristálytani lap síkjával.)

Az üveg, közismert térhálós szerkezete miatt, optikai szempontból tökéletesen izotrop. Makroszkopikus méretekben kielégítő pontossággal párhuzamos síkokkal határolt, jól definiált vastagságú minta készíthető, és

így transzmissziómérésből a LAMBERT-BEER-féle abszorpció együttható nagy pontossággal meghatározható. (Megfelelő mérési eljárás esetén az esetlegesen fellépő feszültségoptikai effektusoktól eltekinthetünk). Viszonylag rideg volta miatt az üveg jól aprítható, nagy disperzitásfoku (finomszemcsés) minta előállítására alkalmas. Spektrális tulajdonságai időben igen lassan változnak, makroszkopikus értelemben nem higroszkópos.

A BG 35-ös típusu, didimiumsávokban gazdag színszűrő üveg kiválasztásánál lényeges szempontnak tekintettük egyrészt azt a tényt, hogy több szerző is hasonló spektrális tulajdonságu üvegen végzett ellenőrző méréseket, másrészt azt, hogy az erősen strukturált abszorpciós spektrum többirányú következtetések levonására ad lehetőséget (sávszélesség szerepe, a sávok alakja és viszonylagos magassága, a maximum-minimum-helyek spektrális helyzete stb.).

További szempontot jelentett az, hogy a preparátumkészítés megfelelő módszerének kidolgozása viszonylag anyag- és időigényes munkát kívánt meg, ezért gazdasági okokból is célszerű volt előbb a közönséges, majd később a színszűrő üveg vizsgálata. Célszerűnek látszott az üvegor használata abból az okból is, hogy egyes szerzők – mint pl. BODÓ /18/ és JOHNSON /22/ – a mintakészítés során olyan eljárásokkal dolgoztak, amelyek a perminta optikai tulajdonságaiban igen valószínű változásokat ered-

ményeztek. Noha az általunk alkalmazott módszer sem tekinthető minden szempontból kifogástalannak, igyekeztünk a várható torzító tényezők egy részét kiküszöbölni. Munkánk során kialakult egy elvileg lényegesen helyesebbnek tekinthető, igen sok hibalehetőség elkerülésére alkalmas eljárás, ennek realizálásától azonban jelenlegi munkánk keretében technikai nehézségek miatt el kellett tekinteni.

Mínthogy az egyes szerzők által használt üvegek összetételét nem ismerjük, és az üvegpor készítésére vonatkozóan sincsenek pontos adataink, részletesebben kell foglalkoznunk mindazokkal a hibaforrásokkal, amelyek a mintakészítés folyamatában előadódhatnak, és a mérési eredmények megbízhatósága szempontjából számottevők lehetnek. Továbbá, rá kell mutatni a témától ugyan távolabb eső, de a preparatív munkával kapcsolatban lévő irodalmi tapasztalatainkra is. Ezek több szerző olyan, igen figyelemre méltó felismeréseinek összegezését jelentik, amelyek az üvegporos ellenőrző vizsgálatok elvi korlátaira is rámutatnak. A részletezés előtt meg kell jegyeznünk, hogy az üveg aprítása során effektív felülete nagyságrendekkel megnövekszik és így az egyes folyamatok hatványozottan léphetnek fel.

Az üvegfelületet érő külső hatások – így az aprítás folyamán fellépő mechanikai, hőmérsékleti, a levegő-

vel és annak gőz, valamint gáz halmazállapotú alkotórészeivel kapcsolatos kémiai jellegű effektusok - az üveg felületén különböző morfológiai változásokat eredményezhetnek, amelyek a felületi tulajdonságok lényeges megváltozását vonják maguk után. Ezeknek a változásoknak az időbeli lefolyása igen különböző, nagyságrendjükre vonatkozóan többnyire azt mondhatjuk, hogy viszonylag rövid idő alatt lejátszódó folyamatokról van szó. Ezeknek az időtartama a preparátumkészítés időtartamánál általában lényegesen kisebb, és így kifejlődésükkel - mint elkerülhetetlen tényezőkkel - számolnunk kell.

A leggondosabb üvegekészítési eljárások esetén is az üveg felületén különböző karcolatok, hibahelyek lépnek fel. Az üveg lassu törése esetén az eredeti hibahelyek indukáló hatást fejtenek ki, és így a törésfelület minőségéből a törőhatás jellege megítélhető. KORÁNYI /53/ szerint a törésfelületen mutatkozó tagoltság (éles, hegyes, kagylós törésű stb. felület) annál kifejezettebb, minél erősebb a törést eredményező hatás. Ebből arra következtettünk, hogy a golyósmalomban való őrlés után igen tagolt, sok felületi szabálytalansággal, hibahellyel rendelkező szemcsét kapunk. Ennek a feltevésnek a helyességét mikroszkópi megfigyeléseink teljes egészükben alátámasztották. (Az ellenőrzéshez egy ZEISS gyárt-

mányu NgpK fáziskontraszt mikroszkópot használtunk, amellyel sötét látóterés megvilágításánál jóminőségű képet kaptunk. A legkisebb jól felismerhető részlet kb. 2μ nagyságrendű volt.) A mikroszkóp által biztosított lehetőségeken belül pontosabban a következőket mondhatjuk:

1. Folyadékokban szuszpendált üvegpór őrlése esetén a legdurvább ($80-100\mu$) szemcsék alakja tömör, lemezes jellegű, és a lemezek széle szabálytalan, szakadozott rajzolatú. Kagylós törési felületekkel ritkán találkoztunk. Gyakoriak voltak a tüalaku szilánkok és az orsószerű szemcsék. A finomabb frakciók fokozatosan növekvő tagoltságot mutattak, megnövekedett a kagylós törésfelületek mennyisége, és a szemcsék alakja általában lencseszerű volt. Minél finomabb volt a szemcseméret, annál inkább fokozódott a részecskék felületének fényszóróképesége, és az $5-10\mu$ -os szemcseméret alatt a részecskék általában gömbszimmetrikus képződmények voltak. Az utóbbi esetben már jelentős aggregációt is tapasztaltunk.
2. Száraz őrlés esetén nagy általánosságban - a szemcsemérettől függetlenül - gömbszimmetrikus jellegű szemcsék jöttek létre. A szemcsék felülete, az egyenletesebb fényszórás után ítélve, optikai szempontból finomabb felületi szabálytalanságokkal rendelkezett, mint nedves őrlés esetében. Az aggregátumképződés -

érthető okokból - sokkal kifejezettebb volt.

3. Ugyanazon szemcseméretű, száraz és nedves őrléssel készült frakció, butanolban szuszpendálva, szemmel is észrevehető szinkülönbséget mutat.

Régi tapasztalat, hogy az alkáli oxidokat tartalmazó üvegfelületen nedvesség hatására szabad szemmel is észrevehető fehér rajzolatok keletkeznek, amelyek az üvegből kioldott alkálioxidok karbonátszármazékainak tulajdoníthatók. OBERLIES /50/ kimutatta, hogy a nedvesség lokálisan lép kölcsönhatásba az üvegfelszínnel, és fokozatosan növekvő átmérőjű kráterek képződnek. K. BEYERSDORFER /51/ vizsgálatai szerint - amelyeket speciális üvegfajtákon végzett - friss törési felületen nagymértékű kristálykiválás léphet fel. P. BEYERSDORFER /52/ színes üvegfelületeken fénymikroszkóppal kimutatható kristályképződésről számol be. Adott esetben ez az effektus a mi preparatív munkánk során is felléphet, kiküszöbölése kizártnak tűnik. A tapasztalatok azt mutatják, hogy az előbbi folyamatok létrejötte, előrehaladásuk mértéke erősen függ a környezet relatív páratartalmától, a hőmérséklettől és az üveg felületi állapotától.

Arról sem szabad megfeledkeznünk, hogy új üvegfelület keletkezésekor - így a golyósmalomban történő őrléskor is - az üveg finomszerkezeti kötési felszakadnak, szabad SiO és fémoxid kötések jönnek létre, és a friss törésfelületek tulajdonságai lényegesen különböz-

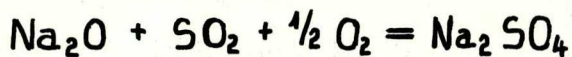
nek az üveganyag vagy az előregedett üvegfelület tulajdonságaitól. Az új üvegfelület élettartama igen rövid, és még nagy vákuum alatt sem tartható fenn. Részben ennek tulajdonítható, hogy az előzőkben említett folyamatokon kívül még egyéb, az üveg szilíciumdioxid-állományát is érintő reakciók fellépésével is számolni kell. A szilikátüvegek felületén az adszorbeált vízgőz hatására gél képződik, amely az üvegben lévő alkáliák kioldásában is részt vesz. A kioldás sebességét az alkáli-koncentráción kívül a hőmérsékletviszonyok, az üvegfelület nagysága, poralaku mintánál pedig a szemcseméret is befolyásolja. E folyamat jelentőségére mutat rá az a tény is, hogy néhány cm^3 nátronüveg-por 200 ml kétszer desztillált vizet mintegy fél óra alatt, indikátorpapírral kimutatható mértékben ellugosít, és 1-2 óra állás után pedig 10-es pH-érték tapasztalható.

Az adszorbeált víz mennyiségéről KORÁNYI /53/ vizsgálatai szolgáltatnak tájékoztató jellegű adatokat: $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ fajlagos felületű táblaüvegőrlemény, 3 órás, 550°C -os hevítés után 1,8 %-os súlyvesztést mutat, amely az üvegpor felületére adszorbeálódott víz eltávolításának tulajdonítható.

Az aprítás módjának megfelelő kiválasztása szempontjából lényeges körülmény, hogy ha az üvegfelület

nedvesség jelenlétében fémvassal érintkeznek, Fe^{3+} ionok diffundálnak az üvegfelületen lévő gélrétegbe, amelyben a képződő Fe-hidroszilikát elszineződést is eredményező vasokiddá oxidálódik. Ezen túlmenően rá kell mutatni arra is, hogy általában a fémek, a finomszemcsés anyagokkal való rövid idejű érintkezés esetén is a (pl. fémapatulával történő mintakészítésnél) reflexiómérésekben erősen megmutatkozó szennyezést okoznak /16/.

A levegőből a nedvességen kívül különböző gázok is (CO_2 , SO_2 , NH_3 stb.) adszorbeálódhatnak az üveg felszínén, amelyek a gélréteg víztartalmával igen reakcióképes vegyületeket képeznek, s ezek jelentős változásokat eredményeznek. Az egyik leggyakrabban – a levegőben is, szennyezésként – jelenlevő gáz a kéndioxid, amely az alkáliákat tartalmazó üvegekkel, ill. azok alkáli-tartalmával az igen kézenfekvő



tipusu reakcióba léphet. Különösen lényeges az a körülmény, hogy a reakcióhoz szükséges oxigént az üveg oxigéntartalma is fedezheti /53/. Ebben a vonatkozásban nemcsak a kémiai reakció következtében fellépő alkáli-tartalom megváltozással, a keletkező új vegyületek következményével és esetleges kikristályosodásával kell

számolnunk, hanem tekintettel kell arra is lenni, hogy az oxigéntartalomban létrejövő változás további, az optikai paraméterekben is jelentkező módosulásokat von maga után /54/.

Egyes szerzők /18, 22/ az acél golyósmalomban megőrölt üvegport, a fém és szerves szennyezések eltávolítása céljából forró tömény só- és salétromsavval kezelték. KORÁNYI /53/ hívta fel a figyelmet arra, hogy az említett savakkal való kezelés hatására - az alkáli-mentes szilikátüvegeknél is (!) - az üvegen reflexió-csökkenés mutatkozik, amely arra enged következtetni, hogy a felületi gélrétegben maradandó változások játszódnak le. Bizonyos esetekben, a fény hullámhosszával azonos nagyságrendű vastagságban, interferenciát eredményező filmbevonat képződik. Továbbá, a savas kezelést követően a felületi rétegben visszamaradó pórusok a felület tulajdonságait, - közöttük az optikaiakat is - lényegesen megváltoztatják.

Az említett tények a preparátumkészítés folyamán fellépő hibalehetőségek számát jelentősen és bizonytalan jelleggel megnövelik, ami egyúttal azt is jelenti, hogy az üvegnek mint modellanyagnak a kiválasztása nem tekinthető a legszerencsésebbnek.

8.2. Az üvegpor-preparátumok készítése

Az előző pontban részletezett problémák miatt a

preparátumkészítés során gondosan ügyeltünk arra, hogy a hibalehetőségek számát a minimálisra csökkentsük.

a) Az aprítás

Az aprítandó üveglemez felületét peroxi-kénsavban történő, 15 perces áztatással a szerves és esetleg fémes szennyeződéstől megtisztítottuk, majd a peroxi-kénsav maradékát disztillált, majd kétszer desztillált vízben való többszörös és tartós áztatással távolítottuk el, végül a lemezeket szárítószekrényben -150°C -on - szárítottuk ki. (A peroxi-kénsavas áztatásnál ugyan fennáll az üvegfelület megváltozásának veszélye, az aprítás révén azonban a szabad üvegfelület nagyságrendekkel megnő, s így a peroxi-kénsavval kezelt felület az összfelületnek elhanyagolható hányadát teszi ki.) A megszáritott üveglemezt achát tégelyben összezuztuk, majd a 100μ -nál nagyobb szemcséket szitálással eltávolítottuk. A 100μ -nál kisebb szemcséket egy GRINDOMAT S 1 típusu (F.K. Retsch gyártmányu) golyósmalom gondosan megtisztított achát őrlőserlegébe helyeztük, és az őrlés hatásfokának és hatásságának növelése céljából kb. 100 ml pro analýsi tisztaságu izobutil alkohollal elkevertük. Az izobutil alkoholnak mint diszpergáló közegnek használatát alacsony víztartalma és az üveggel szembeni csekély reakcióképessége indokolta. Az őrlést 4 óra hosszáig, kb.

900 fordulat/perc fordulatszám mellett végeztük (a 250 ml űrtartalmu órlóserleg és a 40 mm átmérőjű órlótest a gyári adatok szerint 7,0 n Mohs keménységi fokú volt). Az achát órlórendszer használatát a konvencionális acél golyósmalommal szemben a fém-szennyezéseknek és az ezek eltávolítását szolgáló savas utókezelésnek az elkerülése tették indokolttá, ill. szükségessé. Így a BODÓ és JOHNSON által elkövetett hibát el tudtuk kerülni.

b) A frakcionálás

Az órlás folyamán elméletileg lognormális¹ szemcseméreteloszlásu, polidiszperz rendszert kaptunk, amelyet különböző szemcseméretű frakciókra bontottunk. A frakcionálást izobutil alkohol diszperziós közegben történő ülepitéssel végeztük. A diszperziós közeg ki-

¹ Lognormális szemcseméret-eloszlásról beszélünk akkor, ha a szemcseméret logaritmusát mutat normális eloszlást, azaz, ha a halmaz

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \int_{-\infty}^{\ln x} e^{-\frac{(u-\ln m)^2}{2\sigma^2}} du$$

alaku eloszlásfüggvénnyel jellemezhető, amelyben x a szemcseméretet, m az eloszlás módusát, σ pedig a szórást jelöli /66/.

választásánál a következő szempontokat tartottuk szem előtt:

1. A 8.1. pontban említett, a víznek tulajdonítható kioldási és gélképződési folyamatok kialakulásának minimálisra való csökkentése céljából a diszperziós közegnek alacsony víztartalommal kell rendelkeznie. Az izobutil alkohol víztartalma 0,02 %-nál nem volt nagyobb, ezért ebből a szempontból igen megfelelő.
2. A diszperziós közegnek poláros folyadéknak kell lennie az aggregátumképződés valószínűségének csökkentése céljából (ez indokolta részben a nedves őrlést is).
3. A közeg viszonylag alacsony forráspontu legyen, hogy az adszorbeált diszperziós közeget alacsonyabb hőmérsékleten jó hatásfokkal el lehessen távolítani.
4. A folyadék sűrűsége az üveg sűrűségénél kisebb legyen.
5. A belső surlódási együttható ne legyen túlságosan kicsiny, hogy a frakcionálást ne kelljen nagyon sokszor elvégezni; ugyanakkor ne legyen túl nagy sem, mivel ez az ülepités idejét igen megnövelné. (Ez részben a munka amúgy is igen időigényes volta miatt, másrészt az esetleg fellépő kioldási folyamatok csökkentése miatt lényeges szempont. Noha a preparátumkészítés folyamán, színes üveg esetében, izobutanol használ-

lata mellett festékioldást kimutatható mértékben nem észleltünk, hosszadalmas műveletek esetén fellépésével feltétlenül számolni kell. Molekulárisan festett kék jelzőüveg-port az ülepitésre használt izobutanolban 5 hónapig állni hagyunk, és szemmel is igen jól megfigyelhető festékioldást tapasztaltunk.)

6. Mivel viszonylag nagy mennyiségű diszpergáló közegre van szükség, ezért annak olcsónak és könnyen visszanyerhetőnek kell lennie. (Megfelelő munkaszervezéssel 20 l izobutanol egy teljes frakcionálási folyamathoz elegendő; a visszanyerésnél fellépő desztillációs és egyéb veszteségek kb. 20 %-ot tettek ki.)

Az általunk használt izobutanol szükséges fizikai jellemzőit a rendelkezésre álló irodalmi adatok /64, 65/ szolgáltatták, amelyek szerint:

relativ dielektromos állandó ($T=298^{\circ}\text{K}$)	15,8 ;
forráspont ($p=760 \text{ Hgmm}$)	$99,5^{\circ}\text{C}$;
viszkozitás, η ($T=293^{\circ}\text{K}$)	2,95 cp ;
sűrűség ρ_f ($T=293^{\circ}\text{K}$)	$0,808 \text{ gcm}^{-3}$.

Az ülepitési idők arányát, ideális határesetre, gömbszerű részecskék feltételezésével a STOKES-féle ellenállástörvényből kapott

$$\pm r^2 = \frac{g_2 h}{2g(\epsilon_s - \epsilon_f)}$$

összefüggés alapján becsültük, amelyben $\pm$ az ülepedés ideje

sec-ban, a részecske "sugara" cm-ben, továbbá

$h = 12 \text{ cm}$ a szuszpenzió magassága;

$g = 981 \text{ cm sec}^{-2}$ a gravitációs gyorsulás;

$\rho_u = 2,54 \text{ g cm}^{-3}$ az üveg sűrűsége .

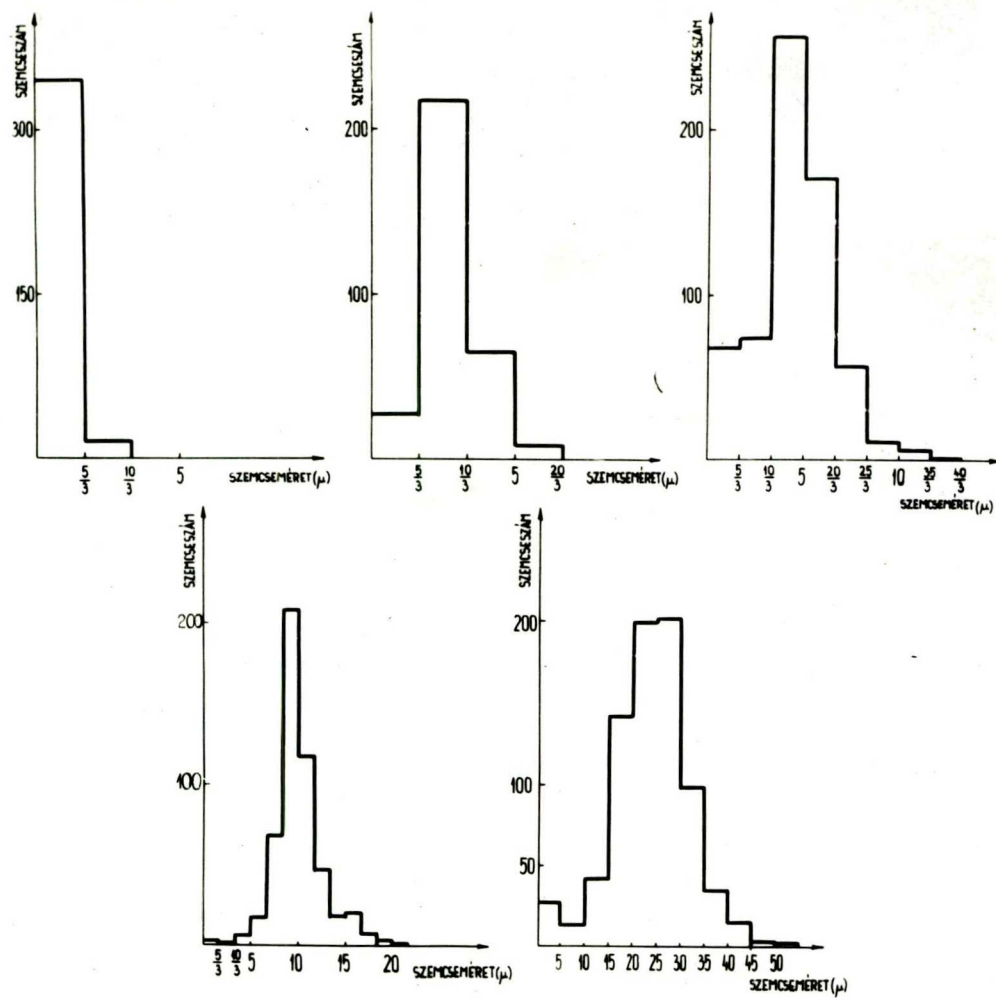
A fenti összefüggés szerint számított ülepedési idők azonban túlzottan kicsinyek voltak, mivel az egyenlet szabadon mozgó gömbszerű részecskékre vonatkozik; így azt csak a szétválasztandó frakciók ülepedési idejeinek arányára vonatkozóan használtuk. A szuszpenzió tényleges viszkozitása ugyanis - a lefelé eső szemcsére nézve - lényegesen nagyobb, mint az izobutanolé, mivel az első részecske a többi szuszpendált szemcsével ütközik, és ez egy effektív viszkozitásnövekedést eredményez. Az ülepedési időt növeli még a szuszpendált részecskék vízszintes, ill. felfelé irányuló, a felrázásból eredő kezdeti sebessége is; így a folyamatos munkát - a fenti körülmények és a frakciók számának figyelembevételével - 6, 17, 33, 66, 102, 182, 400 és 1600 perces ülepitések mellett lehetett biztosítani.

Az ülepités menete a következő volt:

Az órleményt 10 cm átmérőjű, 15 cm magasságú porüvegbe öntöttük és 12 cm magasságig izobutanollal feltöltve, felráztuk. 1 perces előzetes derítéssel a legdurvább szemcséket eltávolítottuk, majd a szuszpenziót ismét felrázva, 6 percig ülepitettük. A felső szuszpenzióréteget mintegy 10 cm magasságban leöntöttük, és az üledéket ismét tiszta

izobutanollal felhigitva, felrázás után 6 percig állni hagytuk. A leöntött frakciót szintén 12 cm-es magasságig feltöltöttük, és felráztuk, majd 17 percig ülepedni hagytuk Ezt a folyamatot mindenegyik frakciónál mindaddig ismételtük, amíg az üledék éles határvonalat alkotva, az előírt derítési idő alatt teljesen le nem ülepedett. Az egyes frakciók átmosásának a száma a szemcseméret csökkenésével nőtt. (Frakciónként általában 20-30 ülepitést végeztünk.) A diszpergáló közeg hőmérséklete a teljes ülepitési folyamat során $\pm 2^{\circ}\text{C}$ -on belül állandó volt. A kapott frakciókat bepároltuk, és szárítószekrényben 24 óráig kb. 200°C hőmérséklet mellett szárítottuk.

5 nátronüveg mintán, mikroszkopikus uton megvizsgáltuk a szeparálási eljárás hatásosságát. A 19. ábrán feltüntettük a kapott frakciók szemcseméret-hisztogramjait (lépcsős eloszlási függvényét), amelyekből látható, hogy az elválasztás szelektivitása annál jobb, minél kisebb a szemcseméret (a szemcseméretet nem gömbszerű részecskék esetében a domináns szemcsemérettel azonosítottuk). Ez a tapasztalat nem meglepő, ha figyelembe vesszük a szemcsealakra vonatkozóan tett észrevételeinket. Ezek alapján ugyanis azt mondhatjuk, hogy a durvaszemcsés frakciók esetén, mivel a szemcsealak erősen definiálatlan, az ülepedés nem annyira az azonos szemcseméret szerint, hanem a részecskemozgást meghatározó, azonos



19. ábra

REYNOLDS-szám szerint történik. Mivel szabálytalan alakú részecske esetén semmiféle elméleti összefüggés sincs a REYNOLDS-féle szám és a szemcse geometriai adatai között (az utóbbiak határozatlansága miatt), így a legkülönbözőbb méretű, de áramlástani szempontból azonos viselkedésű részecskék képeznek egy frakciót (az áramlások hasonlósági törvénye /67/). A kisebb szemcsék alakja - a szemcseméret csökkenésével - egyre inkább gömbszerű, és ezért ezeknél, a REYNOLDS-szám és a gömbrádiusz közötti egyértelmű összefüggés miatt, az azonos REYNOLDS-szám szerinti szeparálódás megfelel az azonos szemcseméret szerinti frakcionálódásnak.

Összegezve a tapasztaltakat: a kisebb (10μ és az alatti) szemcseméretek esetén várhatunk jól definiált, homodiszperz szemcsehalmazokat az ülepitési eljárás alkalmazása esetén.

Csak megemlítjük, hogy a szedimentációs frakcionálásból eredő hibák elkerülése végett, valamint a nedvesre és különböző oldószerekre érzékeny fényporok szemcseméret szerinti szétválasztásának céljából számításokat végeztünk száraz indifferens gázáramban történő szeparálásra vonatkozólag. A számítások azt mutatták, hogy erre a szeparálási módra lehetőség van; időben és megbízhatóságban lényegesen kedvezőbb feltételek biztosíthatók. Technikai okokból azonban ennek megvalósításától a disszertáció keretén belül el kellett tekinteni.

c) A mérőminták készítése

A leírt módon frakcionált és előkészített üvegport CaCl_2 -ről és fém nátriumról ledesztillált etilalkoholba szuszpendáltuk, és a reflexiómérő berendezés mintatartójába ülepitettük. Az ülepitéshez 7 cm magasságu, belül kissé ($\approx 1,5^\circ$) kónikus kiképzésű sárgaréz ülepitő hengert készítettünk, amelynek oldalán - egy, a minta felszínének magasságában lévő nyíláson - a diszpergáló közeg leereszthető volt. A mintákat először infralámpával bepároltuk, és 24 órán keresztül, 200°C -on szárítószekrényben szárítottuk. Ezt követően 3-szor 3,5 óráig - a spektrális állandóságig - vákuumszáritószekrényben kezeltük, és végül a kész mintákat exszikkátorban P_2O_5 felett tároltuk. A mintakészítés végső fázisában az abszolút alkohol használatát egy részről a mérőminta készítésének meggyorsítása (az etanol viszkozitása 293°K -on 1,9 cp), más részről alacsony forráspontja ($78,4^\circ\text{C}$) is indokolta. Alkalmazásának leglényegesebb oka az volt, hogy az üvegporból az achátszennyezéseket eltávolítsuk. Az őrlés folyamán ugyanis az üveg észrevehető mennyiségű achátot ledörzsölt az őrlőserleg és az őrlőtest felületéről, s ez butanolban való ülepitéssel nem volt elválasztható a kisebb szemcséjű frakcióktól. Észrevettük, hogy etilalkoholos szuszpenzió lassu forgatásával elérhető, hogy az achátmorzsalék az üvegpor felett koncentrálódjék. Így kevés etilalkohollal - amely visszanyerhető volt - az achát-

szennyezéseket és egyéb idegen anyagokat (feltehetően üvegzárványokat) kissé hosszadalmas uton, de eltávolíthattuk.

9.§. A vizsgálatokhoz használt mérőberendezések rövid ismertetése

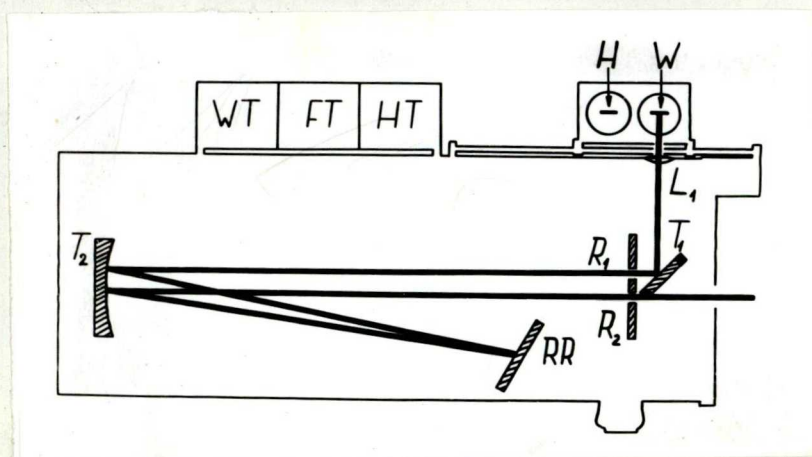
A didimiumüveg LAMBERT-BEER-féle abszorpció és a poralakban mérhető diffúz reflexió szinképének vizsgálatához, valamint az 5.§-ban ismertetett elméletek összehasonlító méréseihez egy OPTICA MILANO CF4DR regisztráló spektrofotométert és egy alkalmasan átalakított SPEKTROMOM 201-es típusu spektrofotométert használtunk. A didimiumüveg spektrális tulajdonságai miatt igen kedvezőnek és előnyösnek mutatkozott a regisztráló spektrofotométer alkalmazása, de a megfelelő üzemi körülmények (érzékenység, időállandó, regisztrálási sebesség) tisztázása érdekében szükségessé váltak összehasonlító vizsgálatok is.

9.1. Az OPTICA MILANO CF4DR regisztráló spektrofotométerről

A készülék öt alapvető szerkezeti egységből áll: a monokromátor a hozzáépített (fotoelektronsokszorozó- és lámpa-) tápegységekkel; a regisztrálóegység és a vele egybe épített elektronikus vezérlőberendezések; az egysugaras és kétsugaras spektrofotométer-toldal, valamint a kétsugaras reflexiómérő feltét. Az utóbbi három az első két (alap-)

egységgel tetszés szerint kombinálható.

A készülék monokromátoregységét egy LITTROW-rendszerű, az autokollimáció elvén működő síkrács-monokromátor képezi. Az egység optikai sugármenetét felülnézetben a 20. ábrán szemléltetjük.



20. ábra

A (H vagy W) fényforrásból a monokromátor belépő nyílásán bejutó fényt az L_1 kvarclencse kis kupszögű nyaláb formájában a T_1 siktükörre vetíti, amelyről a fénynyaláb az R_1 belépő réskapun keresztül a T_2 kollimátortükörre esik. T_2 egy 8 cm átmérőjű, 80 cm fókusztávolságú homorú tükör, amely az R_1 -en keresztül ráeső fényt párhuzamos fénynyaláb formájában az RR elfordítható reflexiós rácsra vetíti. RR a ráeső fényt a hullámhossz szerint, a geometriai viszonyok által meghatározott különböző irányokba elhajlítva, T_2 -re reflektálja, amely a külön-

bőző szögek mellett érkező, különböző hullámhosszu sugarakat a fókuszsjkjában egymás mellé leképezi. A fókuszsjkban elhelyezkedő, 20 mm magasságu, szabályozható szélességű R_2 kilépő résen átjutó fény spektrális eloszlását a rács mindenkori helyzete és az R_2 rés szélessége együttesen határozzák meg. A hullámhosszváltoztatás, azaz a rács forgatása, két (egy finom és egy durva) beállító segítségével eszközölhető; az R_2 -n kilépő fény sulyponi hullámhossza egy spirális elrendezésű, 0,5 nm osztáspontosságu lineáris skálán olvasható le. A monokromátoregység a 185-1000 nm spektrális tartományban használható, lineáris diszperziója 1,6 nm/mm; így R_2 teljes - 3,6 mm-es - résszélessége mellett ez 5,76 nm sáv szélességet jelent. A készülék valódi felbontóképessége 0,2 nm; fényereje $\approx 1:10$.

A monokromátoregységhez van rögzítve a stabilizált wolframlámpa-, ill. hidrogénlámpa-tápegység (WT, ill. HT), továbbá a fotoelektron sokszorozó stabilizált tápegysége (FT) is. Ez utóbbival van egybe építve az egysugaras abszorpciómérő feltéthez használatos mérőerősítő. A multiplier-tápfeszültség 530-830 V feszültségtartományban, 7 fokozatban szakaszosan változtatható. A monokromátor-rész felett helyezkedik el a regisztrálásnál használatos vezérlőpult, amellyel a spektrumfelvétel sebessége 5 fokozatban szabályozható. Ezen egységhez tartozik még az elmozditható hidrogén- és wolframlámpa-ház (H és W). A hidrogénlámpa a 185-400 nm, a wolframlámpa (50 W) a 320-1000 nm spektrumtartományban használható. A lámpaházak a belépő nyílástól teljesen el-

távolíthatók, így egyéb fényforrás is a készülékhez illeszthető. A lámpa után közvetlenül színszűrők helyezhetők el, amelyeket a wolframlámpa használata esetén a 320-400 nm-es színtartományban a szórt fény, a 620-1000 nm-es spektrumtartományban pedig a magasabbrendű rácsspektrumok eliminálására használunk.

A regisztráló- és elektronikus vezérlőegység egy, a monokromátortól független műszerszekrényben nyert elhelyezést. Működését beépített stabilizált hálózati tápegység biztosítja. A regisztrálóberendezés - amely egy SPEEDOMAX G (Model S) kompenzográf - egy lineáris és egy logaritmikus körpotenciométert tartalmaz; így közvetlen extinkcióregisztrálás is eszközölhető. (A kívánt potenciométer funkciókapcsolóval iktatható be.) Referencia-feszültségforrásként - az eredeti normálelem helyett - beépített, kis feszültségű stabilizátor szolgál; a kétsugaras feltétek használatánál pedig a végfokozatból kijövő, a referencia-jel egyenirányításával kapott egyenfeszültség jut a potenciométer végpontjaira, így hányados regisztrálására alkalmas. A kompenzográfegység érzékenysége végkitérésben 2 mV. A regisztrálópapír 25 cm hasznos méretű, lineáris vagy logaritmikus osztású lehet. A hullámhossz-azonosítást egy elektromechanikus szerkezet által a regisztrálópapír szélére 10 nm-enként rajzolt jel teszi lehetővé.

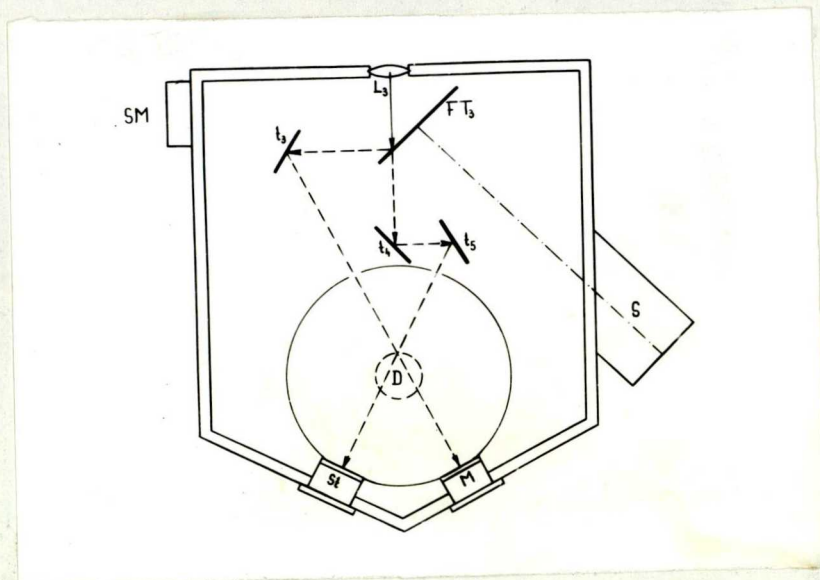
Az elektronikus segédberendezéseket - a már említettekén kívül - többfokozatu szelektív erősítő egészíti ki, amely-

nek kimenetén a mérő- és referencia-jel kommutálását egy relé végzi. A relét egy - a kétsugaras feltétben használt forgótükör tengelyéhez kapcsolt - generátor vezérli. A referencia-jel segítségével történik a réskapuk (R_1 és R_2) szélességének automatikus szabályozását végző szervomotor vezérlése, amellyel a lámpa spektrális fényeloszlásának és a fotoelektronsokszorozó spektrális érzékenységének kompenzációja biztosítható. Tapasztalataink szerint szűk résnyílásnál ($< 0,2$ mm) - azaz nagy multiplier-katódérzékenységnél, ill. nagy fényintenzitásnál - a kompenzáció tulságosan érzékeny, aminek következtében a réskapuk periodikus mozgást végeznek, és ez egy nem kívánatos zajt eredményez.

A LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrum felvétele céljából a monokromátoregységhez illeszthető kétsugaras transzmissziómérő feltétet használtuk. A feltétben kialakított optikai sugármenet a 21. ábrán látható.

Az L_2 kvarclencse ($d = 2,5$ cm; $f = 25$ cm) a kollimátortüköröt a detektorra (D) képezi le, amely egy, a 185-700 nm szinképtartományban érzékeny 1 P 28-as, ill. az 500-1000 nm-es szinképtartományban használható Philips 50 CVP fotoelektronsokszorozó. FT_1 és FT_2 két - az S szervomotorral flexibilisen meghajtott - forgótükör; FT_1 a mérő és a referencia-jel szétválasztását, FT_2 pedig ezek frekvencia-transzponálását végzi. K_0 a referencia-mintát, K_m a mérendő mintát, t_1 és t_2 két siktükör, SM pedig a résszabályozó szervomotort jelöli. A detektorból jövő 700 Hz-es jel

A diffúz reflexió (pontosabban, konstrukciós okokból, a parciális reflexiófok) mérésére a monokromátorhoz illeszthető, kétsugaras reflexiómérő-feltétet használtuk, amelyet a 23. ábrán vázolunk.



23. ábra

Az L_3 kvarc-lencse ($d = 2,5$ cm; $f = 25$ cm) a kollimátortükröt az $FT_3 \rightarrow t_3$ tükörrendszeren keresztül az M mintára, ill. a $t_4 \rightarrow t_5$ tükörrendszer segítségével az St összehasonlító standardra – váltakozva – képezi le. A minta is és a standard is egy 15 cm átmérőjű ULBRICHT-gömbben szimmetrikusan elhelyezkedő, a beeső fénysugárra merőleges, 24 mm átmérőjű sík felület. A fénysugarak két – ugyancsak szimmetrikus helyzetű – 5 mm x 20 mm-es nyíláson keresztül jutnak a mintára, ill. az összehasonlító standardra. A gömb

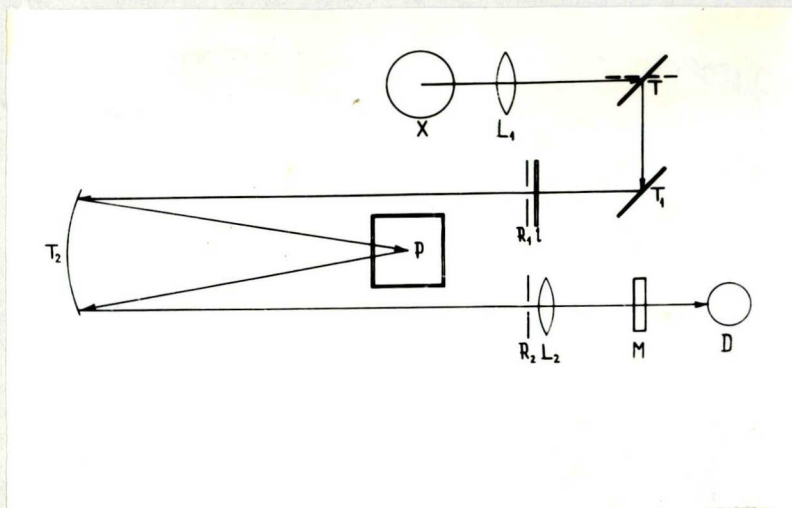
felett középpontosan nyert elhelyezést a fotoelektron-sokszorozó (D), amely (1 P 28-as lévén) a 185-700 nm-es spektrumtartományban történő méréseket tesz lehetővé. Az FT_3 forgótükör kiképzése FT_2 -ével (22. ábra) megegyezik, s mind a mérő és referencia-jel szétválasztását, mind azok modulálását végzi. A feltét turbidimetriás mérésekre (zavarosságmérésekre) is alkalmas. A detektáló elem által szolgáltatott elektromos jelek a kétsugaras abszorpciómérő feltét esetében vázolt elektronikus egységeken haladnak keresztül.

Mivel az előzőekben ismertetett OPTICA MILANO CF 4 DR spektrofotométer kétsugaras reflexiómérő feltétje eredeti felépítésében bizonyos korlátokkal rendelkezik, a módosítások elkerülése céljából egy SPEKTROMOM 201 típusu spektrofotométerrel végeztünk kiegészítő megfigyeléseket.

9.2. A SPEKTROMOM 201 spektrofotométerről

A kiegészítő vizsgálatokhoz használt, módosított SPEKTROMOM 201-es spektrofotométer optikai elrendezését a 24. ábrán szemléltetjük. Az X fényforrás (XBO 500-as, Osram gyártmányu, 500 W-os xenonlámpa) és a spektrofotométer belépő rése közé egy keresztezett tükröppárat (T) helyeztünk el. Ennek segítségével elértük, hogy a xenoniv vízszintes irányu – a belépő rés hosszanti irányára merőleges – mozgása a réssel párhuzamos mozgássá transzformá-

lódjék; így az iv mozgásából eredő bizonytalanságot nagymértékben sikerült kiküszöbölni. Az X fényforrás fényét

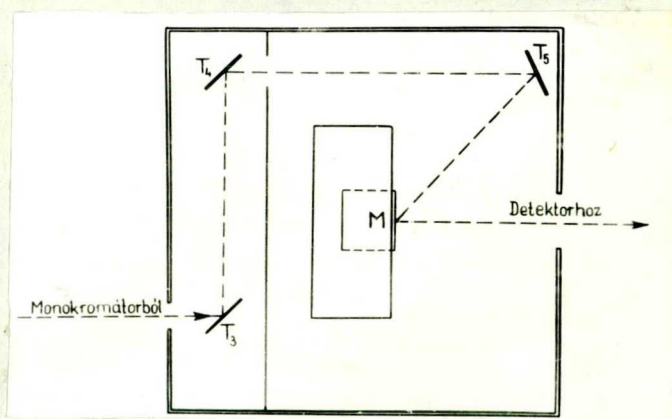


24. ábra

az L_1 ($d = 4$ cm; $f = 5$ cm) ömlesztett kvarc lencsével úgy vetítettük a T tükörpárra, hogy a T-ről reflektált fény a monokromátort kitöltse. T a fénysugarat a T_1 sík tükörré vetíti, amelyről a fény 90° -os irányváltozás után az 1 ömlesztett kvarclemezzel védett R_1 belépő réskapura jut. Az R_1 belépő rés a T_2 homorú tükör (fényerő 1:10; $f = 500$ mm) fókuszpontjában helyezkedik el, így az R_1 -en keresztül T_2 -re eső fény párhuzamos fénynyalábként jut a P szóróprizmára. A bontóelem (P) egy 30 mm bázisu, 54 mm magasságu, 30° -os törőszögű, autokollimációs, ömlesztett kvarcprizma, amely konstans deviációval működik. Így a szóróprizma forgatásával a T_2 tükör c spektrálisan bontott fény kívánt komponensét az R_2 - változtatható szélességű - kilépő résre vetíti. A monokromatikus fény az L_2 ($d = 15$ mm; $f = 221$ mm) kvarclencsén és a mintán, ill. az etalonon (M)

áthaladva, a D érzékelő elemre jut. Detektálásra az érzékenység növelése céljából egy ZEISS gyártmányu, M 12 FQS 35-ös típusu, kvarc-végablakos fotoelektronsokszorozót használtunk (katódátmérő 34 mm; katódérzékenység $40-60 \mu\text{A/lm}$; katód-sötétáram 10^{-15} A ; sokszorozási tényező 10^6 ; linearitás: $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ anódáramig; spektrális érzékenységi intervallum: 220-700 nm). Tápegységként ZEISS gyártmányu, stabilizált, nagyfeszültségű anódpótló, az anódáram mérésére ugyancsak ZEISS gyártmányu Skallengalvanométer szolgált.

Tájékoztató jellegű reflexiós vizsgálatokra a SPEKTROMOM-hoz illeszthető, SHIBATA-rendszerű /55/ reflexiós feltétet építettünk, amelynek a vázlata a 25. ábrán látható. A monokromátoregységből érkező fénynyaláb a $T_3 \rightarrow T_4 \rightarrow T_5$ tükörrendszeren keresztül jut a mintára, ill. a standardra



25. ábra

(M), és az erről reflektált fényt merőleges irányban az

előbbi megfigyelőrendszerrel észleltük. Későbbi vizsgálatok céljából a küvettaházat fűthetőre készítettük. A fotoelektron sokszorozó elé színszűrő helyezhető, így a feltét fényporok reflexiós vizsgálataihoz is alkalmas.

10.§. A kísérleti eredmények és a kiértékelési eljárás ismertetése

10.1. A valódi abszorpciós spektrumok felvétele és kiértékelése

Az összehasonlító vizsgálatokhoz szükséges LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrum meghatározása transzmissziófok-mérésből történt.

Mint ismeretes, a didimiumüveg igen tagolt abszorpciós spektrummal rendelkezik, s ezért a transzmissziós mérésekre különös gondot kellett fordítani. Méréseinket az OPTICA MILANO CF 4 DR spektrofotométeren végeztük, amelynek optimális működési feltételeit a SPEKTROMOM 201-es, egysugaras spektrofotométerrel határoztuk meg. Az utóbbi készüléket a 9-§-ban leírt, a megvilágítás és detektálási viszonyokra vonatkozó módosítással használtuk. A jelentős érzékenységnövelés igen csekély sáv szélesség mellett végezhető méréseket tett lehetővé. A rés szélesség a mérési tartományban 0,01 nm-nél nem volt nagyobb, ezért a sáv szélesség a legkedvezőtlenebb esetben is - a spektrum vörös tartományában - legfeljebb 0,4 nm-t tett ki. A sáv szélességet a lineáris diszperzióra vonatkozó

$$x = \frac{2 \cdot \sin \varphi/2}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \varphi/2}} \frac{dn}{d\lambda}$$

összefüggés szerint számítottuk ki /58/; x a lineáris diszperzió nm/nm-ben, f a kollimátortükör fókusztávolsága mm-ben, n a prizma törésmutatója /59/, φ pedig a prizma törőszöge. A méréseket a 300-550 nm spektrumtartományban 1 nm-enként, az 550-600 nm spektrumtartományban 2 nm-enként, levegőre vonatkoztatva végeztük. A fényforrás fényáramingadozásából és az elektronikus zajokból eredő bizonytalanság kiküszöbölése céljából minden egyes mérési ponton három mérést végeztünk. Az egyes mérési sorozatokban a minta helyzetét változtattuk, hogy az esetleges helyi hibákból eredő eltérések kiátlagolódjanak. Az egyes mérési sorozatokban kapott transzmisszióértékek relatív eltérése 1 %-nál általában nem volt nagyobb még az igen alacsony transzmissziófokok tartományában sem.

A mérések előtt az üveg felületét - az üvegpor készítésével kapcsolatban említettekhez hasonlóan - peroxi-kénsavval és desztillált vízzel tisztítottuk meg. (Tapasztalataink szerint az üveg a kénsavas kezelés háromszori megismétlése után sem mutatott spektrofotometriai mérésekkel kimutatható változást.) A leírt módon kapott transzmisszióértékeket közepeltük, és az átlagértékeket fogadtuk el

iránytadónak. A mérések alatt a helyiségben a hőmérséklet 22°C , a relatív páratartalom 80 % volt.

A SPEKTROMOM 201-gyel kapott eredményeink segítségével meghatároztuk a regisztráló spektrofotométer optimális működési paramétereit is. A regisztrátum és a - SPEKTROMOM-mal végzett - pontonkénti mérések 1 %-os maximális eltérését véve alapul, az OPTICA MILANO CF 4 DR spektrofotométer üzemi paraméterei a következők voltak:

<u>multiplier-tápfeszültség</u>	kb. 710 V
(fokozatkapcsoló 4. állás; érzékenység középállás)	
<u>erősítés</u> (4. fokozat)	közepes
<u>időállandó</u>	1 sec
<u>regisztrálási sebesség</u> (4. sebességfokozat)	6,4 $\text{\AA}/\text{sec}$.

Szisztematikus eltéréseket az egyes abszorpciós sávok erősen változó részénél tapasztaltunk; ezek az eltérések valószínűleg a viszonylag nagy - maximálisan 3,2 nm - sáv-szélességre vezethetők vissza. A méréseket 28°C szobahőmérséklet és 65 % relatív páratartalom mellett végeztük.

A mért transzmisszió-fok-adatokból a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficienszt a következőképpen számítottuk ki.

Jelöljük τ_{m} -mel a mért transzmisszió-fokot, r -rel a FRESNEL-formulából a merőleges fénybeesésnél kapott reflexiós koefficienszt, amely az n törésmutatóval

$$r = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (I)$$

szerint függ össze; legyen továbbá $\tau = \exp(-kl)$, ahol l az üveglemez vastagsága cm-ben, k a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koeficiens cm^{-1} egységben. Ekkor, a többszörös belső visszaverődések figyelembevételével, a BODÓ által is levezetett (99) összefüggésnek megfelelően τ és τ_n között a

$$\tau_n = \frac{(1-r)^2 \tau}{1-r^2 \tau}$$

kapcsolat áll fenn, amelyből τ -t mint τ_n és r fizikai szempontból reális függvényét a következő alakban kapjuk:

$$\tau = \frac{1}{2\tau_n} \left(\frac{1-r}{r} \right)^2 \left\{ -1 + \sqrt{1 + \left[\frac{2\tau_n r}{(1-r)^2} \right]^2} \right\}. \quad (\text{II})$$

(I)-ből következik, hogy - az általunk használt üveg esetében az átlagos törésmutatót $\bar{n} = 1,5$ -nek véve - $r = 0,04$; ugyanakkor $\tau_n \leq 0,93$, ezért

$$\left[\frac{2\tau_n r}{(1-r)^2} \right]^2 \ll 1$$

Igy a (II) jobb oldalán szereplő gyökös kifejezést hatványsorba fejtve, a másod- és magasabb rendű tagok elhanyagolásával igen jó közelítésben kapjuk, hogy

$$\tau = \frac{\tau_n}{(1-r)^2} \quad (\text{III})$$

Amint (III)-ból látható, a kiértékelés folyamán figyelembe kellene venni a törésmutató hullámhosszfüggését is, de ettől $n(\lambda)$ ismeretének hiányában eltekintettünk. (III) alapján tehát a k LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficientet a következőképpen számíthatjuk ki:

$$k = \frac{1}{l} \ln \frac{(1-r)^2}{\tau_{w2}} \quad (IV)$$

l -et az üveglemez vastagságát csavarmikrométerrel mértük meg, és 10 mérés átlagértékeként $l = (2,08 \pm 0,01)$ cm-t kaptunk. k értékének Δk hibáját a

$$\Delta k = \pm \frac{1}{l} \sqrt{(kl \cdot \Delta l)^2 + \left(\frac{2\tau_{w2}}{1-r} \Delta r \right)^2 + (\Delta \tau_{w2})^2} \quad (V)$$

összefüggés alapján becsülhetjük meg, amelyben Δl , Δr , $\Delta \tau_{w2}$ rendre l , r és τ_{w2} százalékos hibáját jelöli. (V)-ből látható, hogy a gyökjel alatt álló első és harmadik tagból – tehát az üveglemez vastagságának meghatározásából és a transzmissziófok méréséből – eredő hiba különösen a nagyobb abszorpciósértékeknél válhat jelentőssé; alacsonyabb abszorpciónál viszont a második tag miatt a törésmutató bizonytalanságából adódó hiba dominál. Esetünkben $l = 2,08 \text{ cm} \pm 0,5 \%$, $k_{\max} = 16,66 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\min} = 0,52 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{m,\max} = 0,90$ és $\tau_{m,\min} = 0,03$ volt. τ_{w2} -et a regisztrátumok alapján, a kis transzmissziófokok

tartományában $\pm 10\%$ -nak, a nagyobb transzmissziófokok tartományában pedig $\pm 2\%$ -nak vettük. δr -t a

$$\delta r = \frac{4n}{n^2-1} \delta n$$

összefüggés alapján becsültük (δn a törésmutató feltételezett relatív hibája). δn -et az ümlesztett kvarcra vonatkozó diszperzióadatokból /59/ $\delta n = \pm 2,5\%$ -nak találtuk, így $\delta r = \pm 3\%$ reális értéknek mutatkozik. A fenti adatok birtokában k hibájára (V) alapján a következő becsléseket adhatjuk:

$$k = k_{\max} \quad \text{esetében:} \quad (\delta k)_1 = \pm 0,5\% ; (\Delta \bar{k})_1 = \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$k = k_{\min} \quad \text{esetében:} \quad (\delta k)_2 = \pm 30\% ; (\Delta \bar{k})_2 = \pm 0,15 \text{ cm}^{-1}$$

Az előzők értelmében azt mondhatjuk, hogy mérési tartományunkban (a $0,52 - 16,7 \text{ cm}^{-1}$ abszorpció-intervallumban) minden bizonnyal $\Delta k \leq \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

A (IV) összefüggés szerint számított abszorpció spektrumot a 30. és 33. ábrákon fekete pontokkal (—●—●—●) rajzoltuk fel.

A transzmissziófok- és reflexiós mérésekből kapott abszorpció spektrumokat mind az abszolút érték, mind a spektrális hűség szempontjából összehasonlítottuk. Az utóbbi célból a legmegfelelőbb ábrázolásmódnak a maximális ab-

szorpciós koeficienssel elosztott spektrum, azaz a $k/k_{\max}$ normált abszorpciós spektrum felrajzolása mutatkozott (l. a 28., 29., 31., 32. ábrákat, amelyeken a transzmisszióból számított $k/k_{\max}$ relativ abszorpciós spektrumokat ugyancsak fekete pontokkal jelöltük).

10.2. A szemcseméret-meghatározás

A 8.2.c pontban leírt módon készített és a 8.2.b pontban ismertetett eljárással szétválasztott, három különböző méretű üvegporfrakció szemcseméret-eloszlását mikroszkóp segítségével határoztuk meg. Eme mérésekhez Zeiss gyártmányu, NfpK típusu binokuláris, fáziskontraszt mikroszkópot használtunk. Az objektív 63-szoros névleges nagyításu, 0,8-as numerikus aperturájú, planachromat lencserendszer volt. Okulárként 16-szoros névleges nagyításu lupét használtunk. Az okulárlencse elé egy 100 beosztással rendelkező okulármikrométert helyeztünk. A mikroszkópot, ill. az okulármikrométert közvetett úton hitelesítettük.

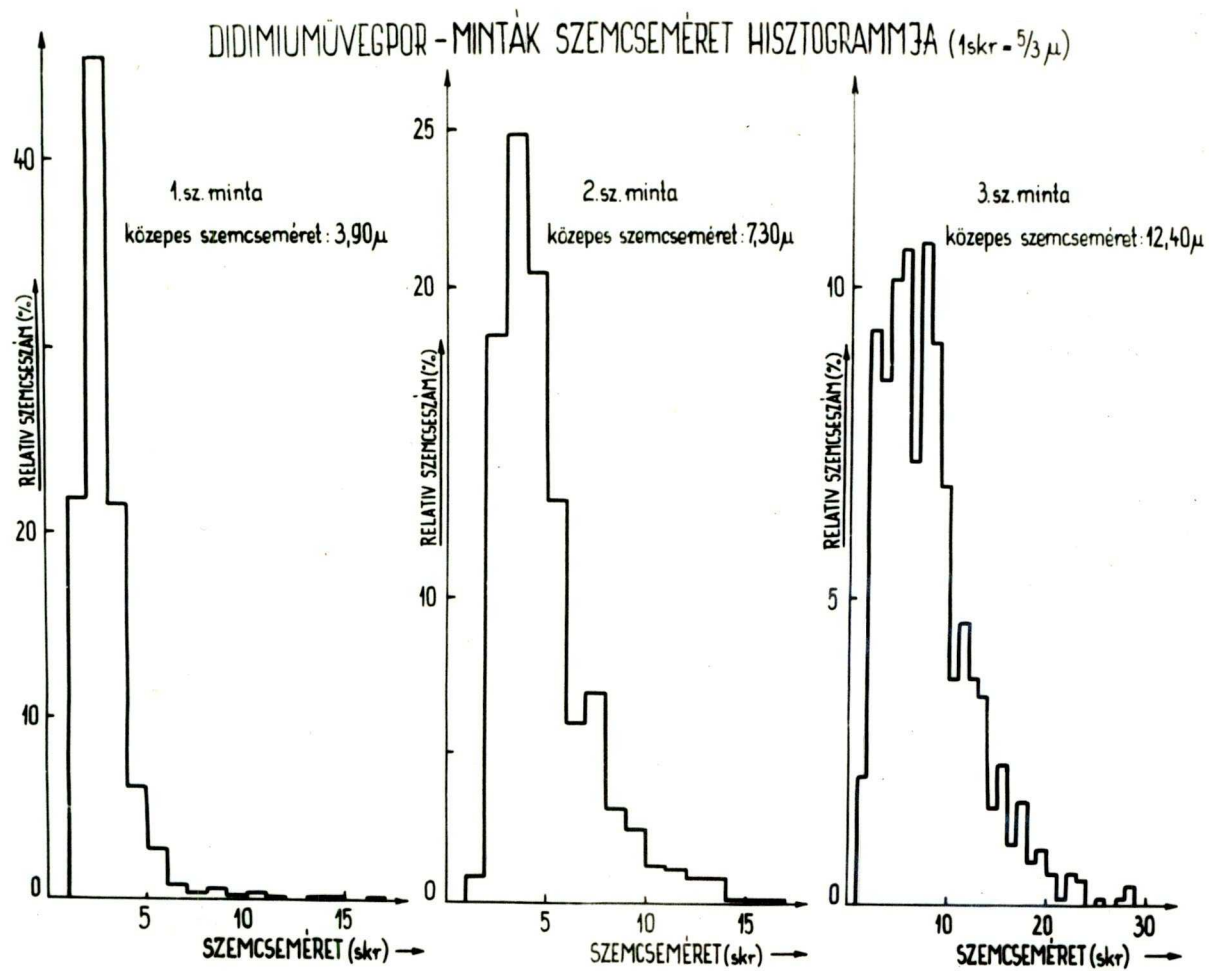
A hitelesítés a következőképpen történt:

Egy párhuzamos karcolatokkal ellátott üveglemez karcolatainak távolságát egy ugyancsak Zeiss gyártmányu, 1μ közvetlen leolvasási pontosságú, monokuláris mérőmikroskóppal határoztuk meg, és a távolságot 25μ -nak találtuk.

Ezt az eredményt hitelesnek tekintettük, és az általunk használt okulármikrométert ennek a segítségével hitelesítettük. A mérési eredmények szerint az okulármikrométer egy egysége $5/3 \mu$ -nak felel meg. Az eljárás ellenőrzése céljából a névleges nagyítás és az okulármikrométer osztáspontosságának más úton történő becslése segítségével kiszámítottuk a karcolatok távolságát, és a mérőmikroszkóppal kapott eredménytől mintegy 5 %-kal eltérő, $23,8 \mu$ -os értéket kaptunk. Ezért az általunk végzett hitelesítési eljárás és a hitelesítési eredmény minden bizonnyal reális.

A szemcseméret-eloszlás meghatározásához a vizsgálandó mintából igen hig alkoholos szuszpenziót készítettünk, amelyet üveglemezre öntöttünk. Az alkohol elpárolgása után az üveglemezen igen finom eloszlású, többnyire diszkrét szemcsékből álló pormintát kaptunk. Elegendően hig szuszpenzió esetén az üvegfelület lefedettsége igen csekély, s így a szemcseméret-meghatározás elvégezhető volt. A nagyobb méretű szemcséknél problémát jelentett a szemcseméret definiálása. Az egyes szerzők ugyanis nem közölték az általuk használt terminológiát, és ez a körülmény mérési eredményeink összehasonlításában egy bizonytalansági tényezőt rejt magában. A szemcseméret meghatározásánál JÁKY /68/ munkáját tekintettük alapként, amely szerint egy szabálytalan alakú szemcse méretén an-

nak az egyenesnek a hosszúságát értjük, amely a szemcse vetületének két kerületi pontját legrövidebben egykötí össze, hogy a vetületnek az egyenes alatt és felett lévő területe egyenlő legyen. Természetesen ez is kissé önkényes felfogás, de az az előnye, hogy gömbszerű részecske esetén az így definiált szemcseméret megegyezik az átmérővel, kocka esetén pedig az élhosszal. Eme két alakzattól eltekintve, a többi részecskealak esetében – még ha a részecskék (nem az ANTONOV-ROMANOV-SZKIJ-féle értelemben!) szabályosak is – teljesen véletlenszerű értékek adódnak. E felfogás ellen szól még az a körülmény is, hogy az így definiált szemcseméret semmiféle kapcsolatban nincs a fény által a szemcsében megtett közepes uthosszal. Mindezen ellenérvek jogosságát mérlegelve, mégis a szóban forgó felfogás tűnt a legelfogadhatóbbnak. (A domináns méret vagy a maximális méret, vagy pedig az ekvivalens STOKES-rádusz legalább annyi önkényességet tartalmaz, mint az általunk használt, és közel sem olyan egyértelmű.) A mérési eredményeket a 26. ábrán tüntettük fel. A mikroszkóp adottságai miatt a szemcseméretet csak $5/3 \mu$ -os egységekben tudtuk mérni, ezért a vízszintes tengely egységét az okulármikrométer egy osztásrészével ($5/3 \mu$ -nal) vettük egyenlőnek. Az ordinátatengelyre az egyes szemcseméretekhez tartozó relatív gyakoriságot mértük fel, így a szemcsefrakciók lépcsős sűrűségfüggvényét kaptuk meg. Az átlagos szemcseméretet az



$$\bar{l} = \frac{5}{3} \frac{\sum_i p_i n_i}{\sum_i n_i}$$

összefüggés szerint számítottuk ki; itt $\bar{l}$ az átlagos szemcseméret μ -ban, p_i a szemcseméret (okulármikrométer-) skálarészben, n_i azoknak a szemcséknek a száma, amelyek mérete p_i -nél nem, de p_{i-1} -nél nagyobb.

Frakciónként 1000 szemcse méretét határoztuk meg, és így módon a három mintánál az átlagos szemcseméretre rendre $3,9\mu$, $7,3\mu$ és $12,2\mu$ értéket kaptunk.

10.3. A reflexiós spektrumok felvétele és kiértékelése

A 8.§-ban leírt módon készült, 3 mm vastag üvegporminták reflexiós spektrumát az OPTICA MILANO CP 4 DR regisztráló spektrafotométerrel vettük fel. A mérésekhez a gyári kétsugaras reflexiómérő feltétet használtuk (23. ábra). Mivel előzetes irodalmi tájékozódásunk szerint a reflexiós görbe várhatóan nem tartalmaz olyan kifejezett strukturát, mint a transzmissziós, ezért a készülék optimális működési feltételei megegyeztek az abszorpciómérésnél alkalmazottakkal. A kétsugaras reflexiómérő feltét felépítéséből következik, hogy ideális esetben is legfeljebb csak a magnéziumoxidra vonatkoztatott, relatív parciális reflexiófok mérésére alkalmas, és ezért - az elméleti megfontolásoknak megfelelően - legjobb egyezést a

BODÓ-, JOHNSON-, és ANTONOV-ROMANOVSZKIJ-féle elméletek alkalmazása esetében kell várnunk.

A mérési sorozat előtt a reflexiómérő feltét ULBRICHT-gömbjét MgO-val frissen, kb. 1 mm vastagságban befüstöltük, hogy a készülék érzékenységét fokozzuk.

Összehasonlító mintaként MgO-réteget használtunk. A lehető legnagyobb reflektálóképesség biztosítása érdekében a 3 mm mélységű mintatartóba kb. 1,5 mm vastagságú, nagy tisztaságú MgO-port (Fa. MERCK) préseltünk, majd ennek felületére kb. 1,5 mm vastag hibamentes, friss MgO-réteget füstöltünk. A minta készítésénél ügyelni kellett arra, hogy az összehasonlító és a mérőminta síkja az ULBRICHT-gömbnek a minták számára biztosított nyílásától ugyanolyan távolságban helyezkedjék el. Megfigyeléseink szerint ugyanis két, azonosan készített MgO-minta esetében 3-4 % reflexióképesség-eltérés léphet fel, ha a minták valamelyikét 0,5-1 mm-rel kifelé húzzuk. Ezért az összehasonlító mintákat (amelyeket a 100 % vonatkoztatási érték beállításánál is használtunk), akkor tekintettük megfelelőnek, ha a 100 %-beállítás a két összehasonlító minta felcserélésével sem változott meg.

A mérőminták helyzetének elbírálása körülményesebb volt. Mivel ezek felületének a belépési síktól való változtatására nincs mód, az összehasonlító mintákat a mérőmintáknak megfelelően kellett készíteni, és az előzőekben leírtakon túlmenően - de azokkal egyidejűleg - tovább-

bi összehasonlításokat kellett végezni. A spektrofotométer hullámhosszdobját olyan hullámhosszértékhez állítottuk be, amelynél a mérőminta 90-95 % reflexióképességgel rendelkezett. Ha mármost az összehasonlító és a mérőmintát felcseréltük, 100 %-nál nagyobb reflexióértéket kaptunk. Az összehasonlító standard felszínének helyzetét a mérőminta felszínének helyzetéhez képest akkor tekintettük megfelelőnek, ha a két minta felcserélésével a felcserélés előtti reflexiófok (R_0) reciprok értékének (R_0^{-1}) megfelelő kitérést kaptunk.

A reflexiófokot az előbbiakban leírt előkészítés után mértük meg. A bonyolult és időigényes beállítás miatt az egyes sorozatméréseket egybefüggően végeztük el. Ellenőrzésképpen az eljárást többször megismételtük, és ± 1 %-on belüli megegyezést tapasztaltunk. (Az előzetes méréseket és a beállítási eljárás kidolgozását egyszerű spektrummal rendelkező üvegpor-preparátumokon végeztük.) Méréseink időtartama alatt a helyiségben a hőmérséklet 29°C , a relatív páratartalom 65 % volt.

A LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható kiszámításához az abszolút reflexióképességre van szükség, ezért a mérési eredményeinket megszoroztuk az MgO abszolút reflexióképességével. Az összehasonlító MgO -mintánk abszolút reflexióképességének meghatározására nem volt lehetőségünk, ezért ebben a vonatkozásban BENFORD, LLOYD és SCHWARZ

/56, 57/ közleményeire támaszkodtunk. Az MgO-nak a számításainkban felhasznált abszolút reflexiófok-értékeit az V. táblázatban tüntettük fel.

V. táblázat

Hullám- hossz nm	MgO reflexió- fok %	Hullám- hossz nm	MgO reflexió- fok %	Hullám- hossz nm	MgO reflexió- fok %
350	0,95	450	0,985	550	0,99
360	0,95	460	0,985	560	0,99
370	0,96	470	0,985	570	0,99
380	0,965	480	0,99	580	0,99
390	0,97	490	0,99	590	0,99
400	0,97	500	0,99	600	0,995
410	0,975	510	0,99	610	0,995
420	0,98	520	0,99	620	0,995
430	0,98	530	0,99	630	0,995
440	0,98	540	0,99	640	0,995

A fenti adatok segítségével a didimiumüvegre vonatkozólag kapott abszolút diffúz reflexióképesség-értékeket használtuk fel az egyes elméletek alapján számítható abszorpciós együttható meghatározásához. A számításokat a (94), (97), (105), (116), (133) és (141) összefüggések szerint végeztük.

A továbbiakban röviden át kell tekintenünk a reflexiómérések folyamán előforduló hibaforrásokat is. A mérőberendezés saját zajából és instabilitásából eredő

hibák az érzékenység, az erősítés és az időállandó megfelelő megválasztásával többnyire kiszűrhetők, a további statisztikus ingadozások pedig a spektrum többszöri felvételével és a mérési eredmények közepelésével küszöbölhetők ki; így az ezekből származó hiba 1 % alá könnyen lecsorítható. Sokkal lényegesebbnek és ellenőrizhetlenebbnek látszik az az abszolút reflexiófok meghatározásánál fellépő hiba, amelyet az irodalmi adatok felhasználásakor követünk el. Mindenek előtt arra a jól ismert körülményre kell utalnunk /55, 56, 57, 60, 61/, hogy az MgO abszolút reflexióképességére vonatkozó kvantitatív ismereteink a kívánatos pontossági igényeknek nem minden szempontból felelnek meg. Általában a különböző eljárásokkal kapott abszolút diffúz reflexiófok-értékek $\pm 1-2$ %-kal eltérnek egymástól, ami többek között a következő okokra vezethető vissza:

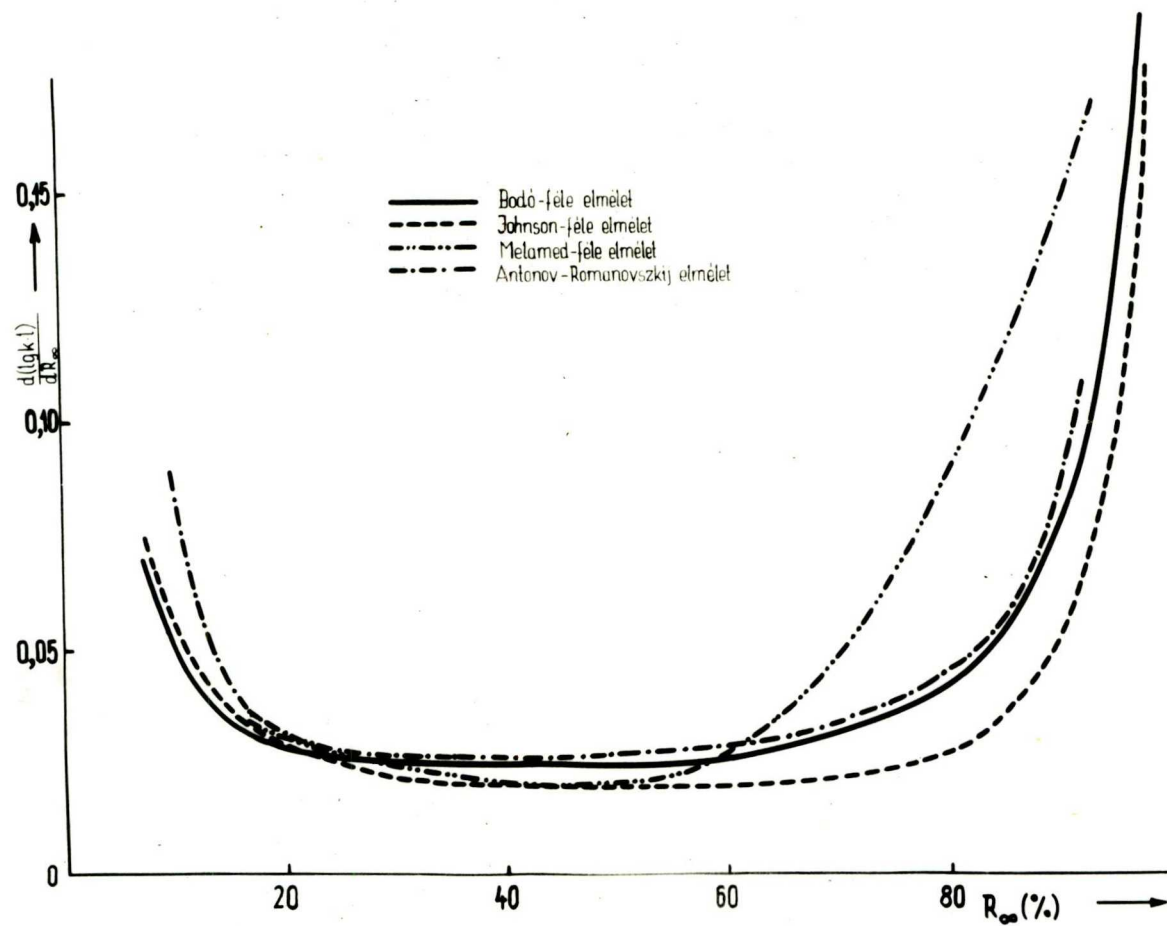
1. A mérőberendezések különböző geometriai felépítése és pontossága.
2. A mérőminta készítésénél előforduló hibák.
3. A kiértékelési eljárások közelítő jellege.

Ezeknek a nehézségeknek a következményeit csak akkor tudjuk igazán felmérni, ha figyelembe vesszük, hogy valamely R_m mért relatív diffúz reflexiófokértékhez tartozó R_∞ abszolút diffúz reflexiófok relatív hibáját

(δR_{∞}) a

$$\delta R_{\infty} = \sqrt{(\delta R_m)^2 + (\delta R_{st})^2}$$

összefüggés szerint számíthatjuk (ahol δR_m a mérési eredmény, δR_{st} pedig az összehasonlító standard relatív hibája); ez azt jelenti, hogy ha R értékét 1 %-on belüli pontossággal kívánjuk ismerni, akkor a mérési eredmény és a standard vonatkozásában egyaránt kb. 0,5 % pontosságu megadott adatokkal kell rendelkezünk. Az 1 %-os pontossági igény nem is tekinthető túlzott követelménynek, ha figyelembe vesszük, hogy a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együttható és a diffúz reflexió kapcsolatára vonatkozó egyes elméletek mennyire érzékenyek a diffúz reflexióra. Ennek megbecsülése érdekében kiszámítottuk különböző elméletek szerint a $\lg(k_L)$ értéket mint az R diffúz reflexiófok függvényét, és az így kapott $\lg(k_L) = f(R_{\infty})$ függvényt grafikusan differenciáltuk. A 27. ábrán rajzoltuk fel eme számítások eredményeit, amelyekből egyértelműen kitűnik, hogy a reflexiómérésből adódó pontatlanság a k , ill. k_L értéket a reflexiófoktól (vagy, ami ugyanazt jelenti, az abszorpciós együtthatótól) függő mértékben terheli. Látható továbbá, hogy minden egyes elmélet esetén van olyan, többé-kevésbé széles reflexiófok-tartomány, amelyen belül k_L -re (és így k -ra is) a mért R_{∞} reflexiófoktól, ill. tényleges abszorpcióképességtől függetlenül, az abszolút hibát tekintve azonos pontosságu becslést adhatunk, az ezen a tarto-



27. ábra

mányon kívül eső reflexiófok-értékekből számítható értékek bizonytalansága viszont a reflexiófok konstans hibája esetén is erősen nő.

A KUBELKA-MUNK-elmélet esetében a fentiek megfelelőjt analitikusan is megadhatjuk; nevezetesen a (94) összefüggés R szerinti differenciálásával adódik

$$\frac{d\left(\frac{k^*}{s}\right)}{dR_\infty} = - \frac{1-R_\infty^2}{2R_\infty^2}$$

Az előzőkből egyértelműen kitűnik, hogy - mindegyik elmélet esetében - k_L , ill. k elfogadható becsléséhez

pontosságára vonatkozólag igen szigorú követelményeket kell előírni. Ez különösen az éppen kritikus, kis ($k < 3 \text{ cm}^{-1}$) és nagy ($k > 20 \text{ cm}^{-1}$) abszorpciós koeficiensekre, azaz az ezeknek megfelelő nagy és kicsiny reflexiófokok tartományaira vonatkozik.

Hozzávetőleges becslések szerint, a leglényegesebb hibaforrásokat (a mintakészítés bizonytalanságát, az effektív mérési hibát, az összehasonlító standard hibáját, az integráló gömb nyílásaiból és a bevonat hullámhosszfüggő reflektálóképességéből eredő bizonytalanságokat, a minta szélén fellépő peremeffektusokat stb.) tekintve, az abszolút reflexiófokra vonatkozó abszolút hiba legrosszabb esetben mintegy 3-4 %-ra tehető, amely adott esetben a mért abszolút reflexiófok 10-20, esetleg még több száza-

lékát is jelentheti. Ennek a megállapításnak a jogosságát alátámasztja az a tény is, hogy a KUBELKA-MUNK- és a MELAMED-elmélet feltevései csak diffúz megvilágítás és megfigyelés esetén érvényesek, és így a minta felületi rétegéről regulárisan reflektált fényáram - amely 2-3 %-ot is kitesz - a diffúz reflexiófok látszólagos növekedését eredményezi. Ennek eliminálására mérőberendezésünk esetében nem volt lehetőség. A reguláris reflexió tényleges jelenlétét a SPEKTROMOM 201-es spektrofotométerhez készített feltét segítségével egyszerűen ki lehetett mutatni. Ugyanazon összehasonlító mintára vonatkoztatva kimértük egy különböző szemcseméretű mintasorozat reflektálóképességét mindkét készüléken, és azt találtuk, hogy a két, azonos szemcseméretű mintához tartozó reflexiós spektrum szisztematikus eltérése a diszperzitásfok növekedésével kifejezetten és egyértelműen csökkent. A megfigyelés úgy értelmezhető, hogy - a SPEKTROMOM reflexiós feltétjének elrendezése miatt - a regulárisan reflektált fényáramnak csak elhanyagolható része jut a fotoelektronsovsorozóra, s így gyakorlatilag a diffúz fényárammal arányos fényenergiát mérünk. Az OPTICA MILANO integrálógömbje ezzel szemben az összes reflektált fényáram egy részét vetíti a fotoelektronsovsorozóra, és ily módon a regulárisan reflektált hányadot is tartalmazza.

Összefoglalásként tehát ki kell emelnünk, hogy az esetleges eltérésekben, amelyek a valódi és a diffúz reflexiós spektrumból számított abszorpciós spektrum között fellépnek, nem csupán az elméletek közelítő jellegének, hanem a reflexiómérés nem kielégítő pontosságának része van.

11.§. Kísérleti eredményeink diszkussziója

Az előző paragrafusban ismertetett mérési eljárással és kiértékelési módszerrel kapott eredményeink részletesebb diszkussziójával kapcsolatban először emlékeztetünk arra, hogy mindenegyes ismertetett elmélet szerint kiszámítottuk a diffúz reflexiós spektrumból a LAMBERT-BEER-féle (vagy azzal arányosnak vélt) abszorpciós spektrumot, és ezt $k_{\max}$ -mal elosztva, mint relatív abszorpciós spektrumot ábrázoltuk. Ez az ábrázolásmód több előnyös tulajdonsággal rendelkezik:

1. Könnyen áttekinthető és összehasonlítható a valódi és a diffúz reflexióból számított abszorpciós spektrumok spektrális menete, az abszorpciós maximumok és minimumok aránya, a sávok alakja és elhelyezkedése stb.
2. Közvetlenül leolvasható az az abszorpcióérték-tartomány, amelyben a diffúz reflexióból számított abszorpciós koefficiens arányos a valódi, LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficienssel.

3. Az egyrészecske-modellek a szemcsemérettől függetlenül összehasonlíthatók egymással és a KUBELKA-MUNK-el-mélettel.

A transzmissziómérésekből és a diffúz reflexiós mérésekből kapott relatív abszorpciós spektrumoknak a $k_{\max}$ - azaz a $k/k_{\max} = 1$ - helyen történő összeillesztését az indokolja, hogy a transzmissziós és reflexiós mérések egyaránt itt tekinthetők elvileg legpontosabbaknak (l. 10. §).

A reflexiós spektrumok vonatkozásában azt a tényt kell kiemelnünk, hogy a spektrumok magassága - az egyes hullámhosszakhoz tartozó reflexiófokok abszolút értéke - kifejezetten és egyértelműen függ a porminta diszperzitásfokától, nevezetesen a diszperzitásfok növekedésével (azaz a szemcseméret csökkenésével) $R_{\infty}(\lambda)$ értéke is emelkedik; továbbá a spektrum tagoltsága a magasabb diszperzitásfok esetén fokozódik. (Az utóbbi effektus hatása természetesen a diffúz reflexióból számított abszorpciós spektrumban is jelentkezik.)

Mindegyik eredményünkre kihatással van a porszemcséken lévő, maradék adszorbeált butanol és etanol, valamint a levegőből adszorbeálódott vizgőz stb. Hatásuk a teljes vizsgált spektrumtartományban az adszorbeálóképesség látványosan növekedését eredményezi. A 27. ábra alapján belátható, hogy a 85 % feletti reflexiófokok tartományában (tehát a $2-3 \text{ cm}^{-1}$ abszorpciós koeficiens értékek alatt)

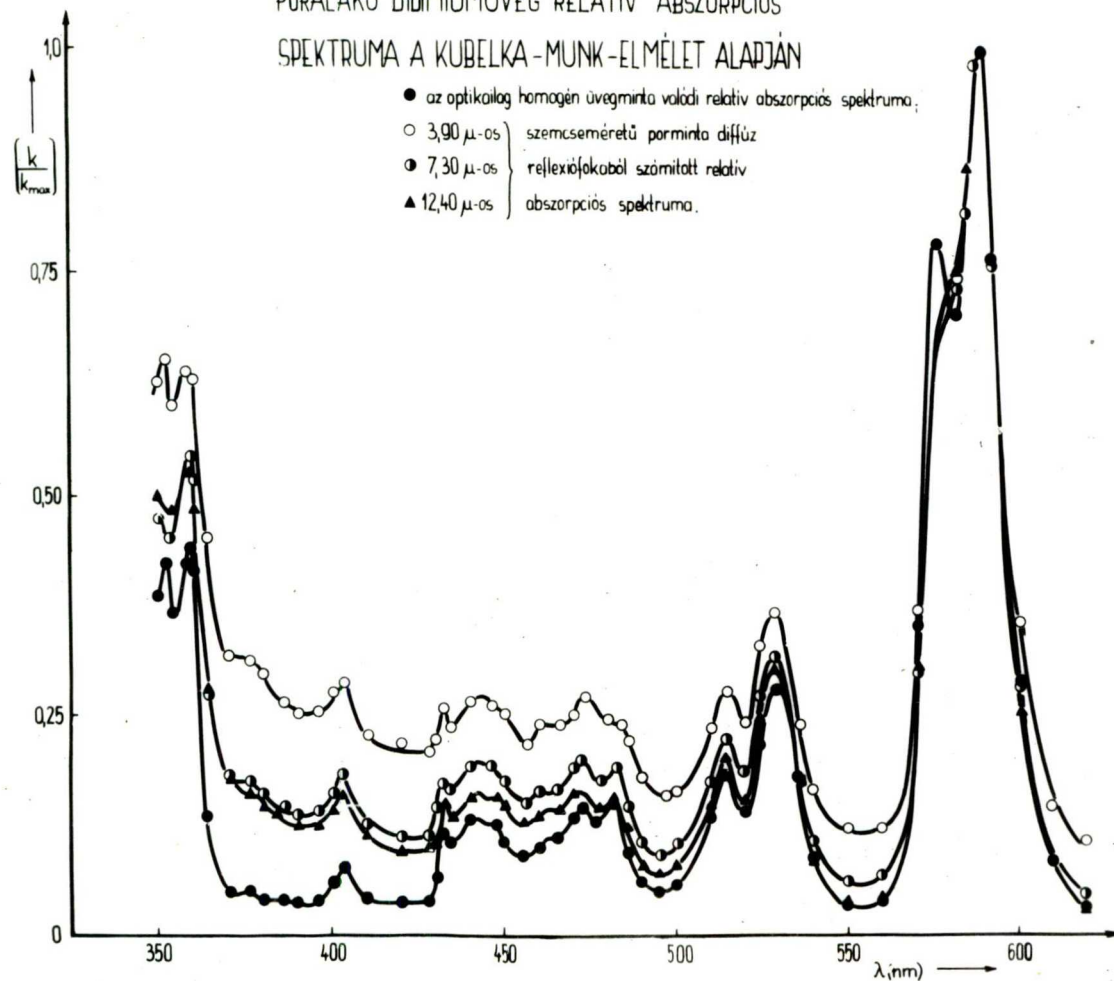
az adszorpció szerepe, a számított abszorpcióértékekre gyakorolt hatása lényegesen megnő. Ezt a továbbiakban az ismétlések elkerülése céljából nem hangsúlyozzuk, annak ellenére, hogy következményei az egyes elméletek alapján kapott eredményeinkben nem azonos mértékben jelentkeznek. Az adszorpció hatásának kvantitatív becslésére egyelőre nem volt módunk, de demonstrálása céljából a legkisebb szemcseméretű frakciónál, amelynél az adszorpció a legnagyobb mértékű - a további hőkezeléstől eltekintettünk - kiszámítottuk az abszorpciós spektrumokat, és ezeket az egyes elméletekre vonatkozó grafikonjainkon - üres körökkel jelölve - feltüntettük. Az ábrákról látható, hogy az adszorbeált anyagok hatása a legjelentősebb mértékben a viszonylag alacsony (néhány cm^{-1}) abszorpcióértékeknél jelentkezik, de lényeges befolyással bír a magasabb abszorpciós spektrumtartományokban is.

11.1. A KUBELKA-MUNK-elmélet alapján kapott eredményeinkről

A (94) kifejezésből számított $\left(\frac{k^*}{S}\right) / \left(\frac{k^*}{S}\right)_{\text{max}}$ hányados mint a hullámhossz függvényét három különböző szemcseméretű minta esetében a 28. ábrán tüntettük fel. Az ábráról a következőket olvashatjuk le:

a) A diffúz reflexióból számított relatív abszorpcióértékek viszonylag jól illeszkednek a transzmissziós adatokhoz.

PORALAKU DIDIMIUMÜVEG RELATIV ABSZORPCIÓS
SPEKTRUMA A KUBELKA-MUNK-ELMÉLET ALAPJÁN



b) A relatív abszorpciós spektrumok között határozott szemcseméret-függés mutatkozik. Ez, amint arra KORTÜM és SCHREYER /35/, valamint KORTÜM és VOGEL /38/ rámutatott, a porminta felületéről regulárisan reflektált fény jelenlétével részben értelmezhető.

c) Az elmélet alapján a sávokban gazdag, erősen differenciált relatív abszorpciós spektrumot kvalitatíve szépen visszakapjuk. Jelentős eltérést az 570-580 nm-es hullámhosszintervallumban találunk. Itt a reflexiómérések során a készülékkel nem tudtuk a két, egymáshoz igen közel fekvő sávot a kívánatos mértékben feloldani, ezért azok összeolvadtak.

d) A $\left(\frac{h^*}{s}\right) / \left(\frac{h^*}{s}\right)$ hányados spektrális menete a hullámhossz csökkenésével mind erősebben eltér a valódi relatív abszorpciós spektrumétól, ami feltételezhetően - az elmélet hiányosságain tulmenően - a következőkre vezethető vissza:

1. A viszonylag nagy sáv szélesség.
2. A maradék adszorbeált diszpergáló közeg, ill. a levegőből adszorbeálódott szennyezések reflexiócsökkentő hatása, amely a hullámhossz csökkenésével egyre fokozottabban jelentkezik.
3. A kritikus mérési tartományban - a kis abszorpció miatt - a reflexiófok viszonylag nagy (85-95 %) volt, és így

az R_{∞} értékében fellépő minden 1 % hiba a k^*/s értéket kb. 20 % hibával terheli.

4. s hullámhosszfüggése is valószínű /45/, amely a spektrum rövidhullámu részét megemeli, és egyuttal annak részleges ellaposodását is eredményezi.
5. A kis abszorpcióértékeknél a viszonylag kis valószínűséggel fellépő belső, teljes visszaverődés is az abszorbeálóképesség látszólagos növekedését okozza.

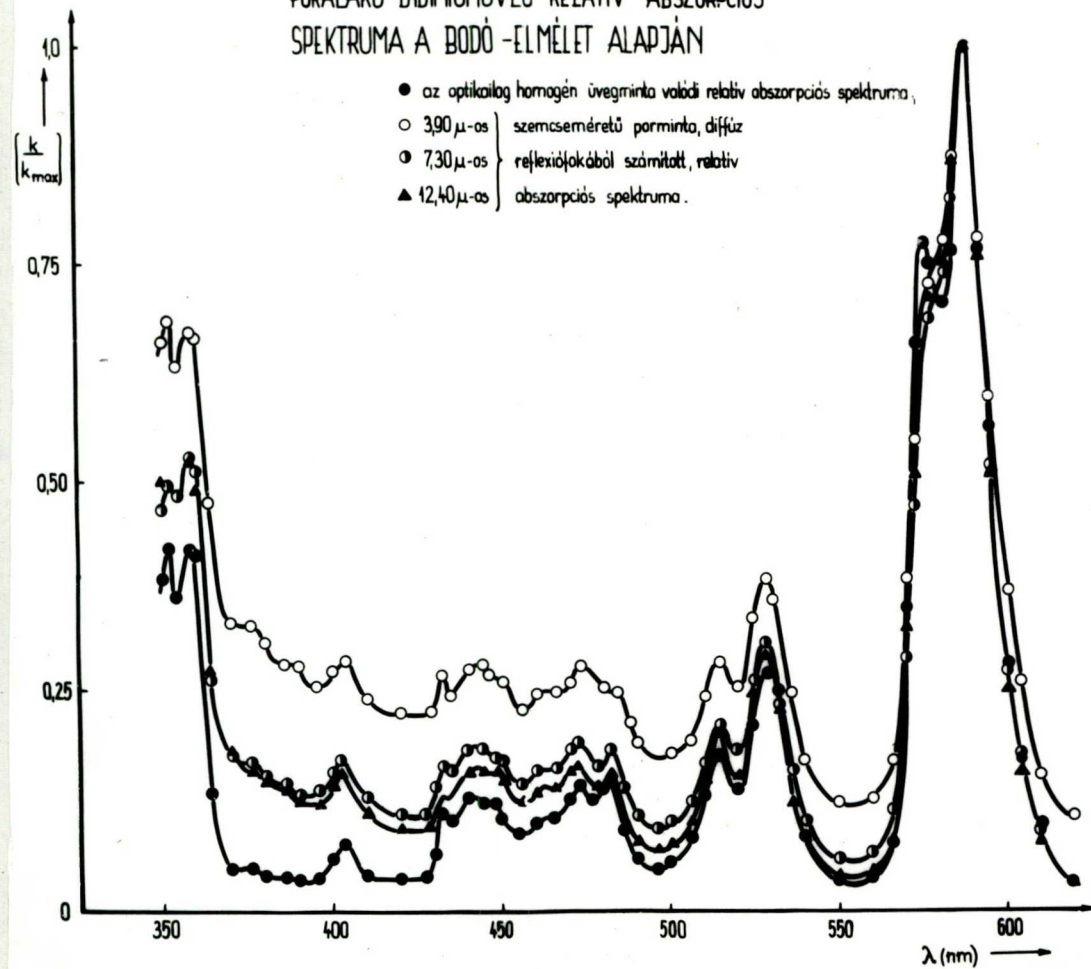
e) Egyes szerzők /34, 35/ megfigyelésével ellentétben, a spektrumnak a kék tartományra vonatkozó jellegzetes ellaposodását és a sávok vörös-eltolódását egyértelműen nem észleltük.

A mérési eredmények, valamint az előző megjegyzések figyelembevételével azt mondhatjuk, hogy a KUBELKA-MUNK-elmélet – a k és k^* közötti arányossági tényező, valamint s értékének meghatározatlan voltától eltekintve – jó becslést adhat a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koeficiensre. Az elmélet alkalmazhatóságának feltételei és körülményei még további vizsgálatokat igényelnek.

11.2. A BODÓ-féle elmélet alapján kapott eredményeinkről

A (97), (98) és (99) összefüggések segítségével számított értékekből képeztük a $k/k_{\max}$ relatív abszorpciós spektrumokat, amelyeket a 29. ábrán rajzoltunk fel.

PORALAKÚ DIDIMIUMÜVEG RELATÍV ABSZORPCIÓS
SPEKTRUMA A BODÓ-ELMÉLET ALAPJÁN



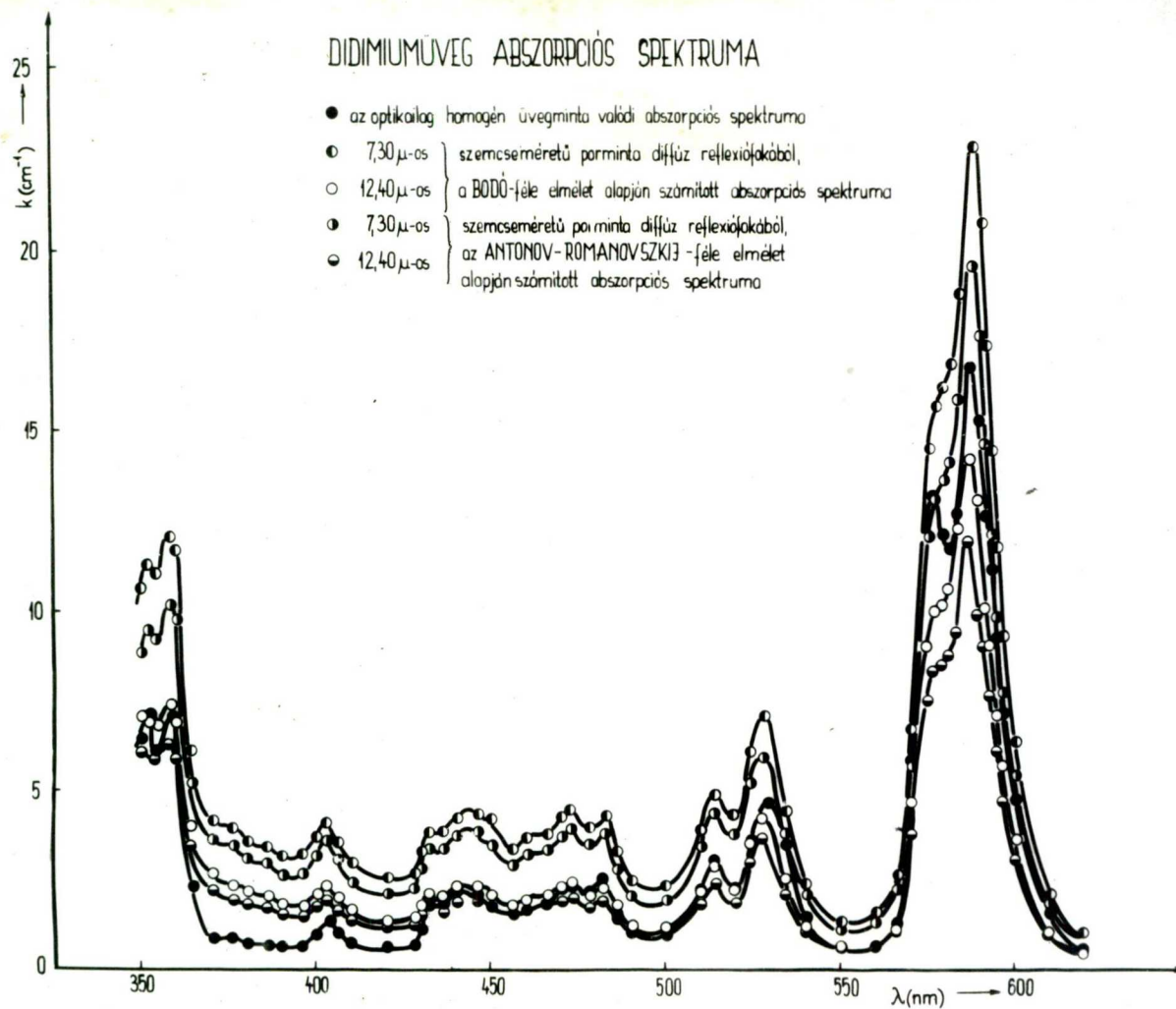
Ismételten ki kell emelnünk, hogy egyrészt a reflexiómérő feltét (23. ábra) geometriai elrendezése megfelel az elméleti meggondolásoknál feltételezett geometriának (irányított megvilágítás, diffúz fényáram megfigyelése), másrészt a regulárisan reflektált fényáram a (98) összefüggéssel megadott reflexiófokban bennfoglaltatik, s így a reguláris reflexió ebben az esetben nem jelent hibaforrást.

A 29. ábrával kapcsolatban a következőket mondhatjuk:

a) Szembetűnő tény, hogy a transzmisszióból és a diffúz reflexióból számított abszorpciós spektrumok spektrális menete kvalitatíve megegyezik, e szinképek struktúrája hasonló. A szemcsemérettől való függés azonban nem olyan kifejezett, mint a KUBELKA-MUNK-elmélet esetében.

b) A reflexiómérés sáv szélesség-problémái az 570-580 nm-es szinképtartományban természetesen jelentkeznek; a két sáv átfedése nem az elmélet hiányosságainak eredménye.

c) A kis abszorpcióértékeknél ($k < 3 \text{ cm}^{-1}$, $k/k_{\max} < 0,2$) mutatkozó nagyobb eltérés a (97) és (98) összefüggések -val szembeni viszonylagos érzéketlenségének, ill. a reflexiómérés nem kielégítő pontosságának tulajdonítható. Ebben az esetben ugyanis az abszolút reflexiófok meghatározásánál kedvező esetben fellépő 1-2 %-os hiba igen könnyen eredményezhet az abszorpciós koefficiens értékében 100-200 %-os eltérést (l. a 27. ábrát).



30. ábra

d) A pontosság és megbízhatóság egyik sarkpontja r értékének megválasztása is. Az r bizonytalanságából eredő hiba különösen a kis és a nagy abszorpciósértékekre válik jelentőssé, úgyhogy az ibolya spektrumtartományban ennek hatása is várható.

e) Ha nem is kiemelkedő mértékben, de a törésmutató hullámhosszfüggése feltétlenül további eltéréseket von maga után. Nem valószínű, hogy az előzőekben említett hibaforrások teljesen értelmezik a tapasztalható eltéréseket. Kézenfekvőbbnek tűnik, hogy a túlzottan egyszerűsített modell következményeivel találkozunk. Ezt látszik megerősíteni a k/k_{max} görbék szemcseméretfüggése is.

A módszer kvantitatív teljesítőképességének elbírálására a 30. ábrán felrajzolt, a transzmisszióból és a különböző szemcseméretű porminták diffúz reflexiófokából számított LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrumok adnak lehetőséget. Látható, hogy a $0-4 \text{ cm}^{-1}$ abszorpciósérték tartományban 100-200 % körüli eltérés is észlelhető, míg a nagyobb, $4-17 \text{ cm}^{-1}$ abszorpciósértékek esetén 25-35 % eltérés mutatkozik a kétféle módon mért abszorpciós együtthatók között. Ez lényegében azt jelenti, hogy a látható szinképtartományban mintegy 4 cm^{-1} abszorpciósérték felett az abszorpciós együttható a BODÓ-féle elmélet alapján, a diffúz reflexió mérésével kb. 40 % bizonytalansággal becsülhető.

11.3. A JOHNSON-féle elmélet alapján kapott eredményeinkről

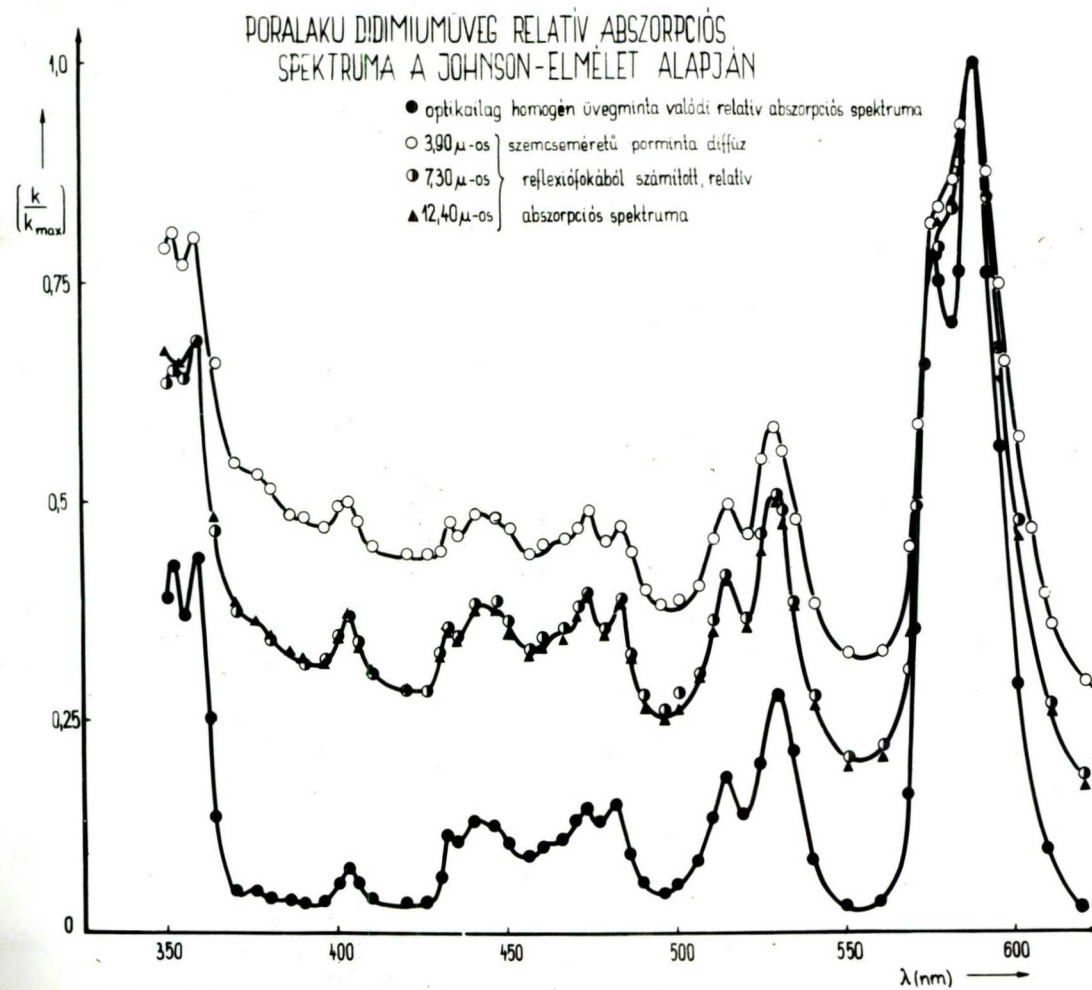
Kiszámítottuk a JOHNSON által is felhasznált (105) kifejezés alapján adódó, valamint a sorfejtést nem tartalmazó (104) összefüggésből származtatható, a

$$k = \frac{1}{2L} \ln \frac{R_{\infty} + r}{R_{\infty} - r} \cdot \frac{1-r}{1+r} \quad (141)$$

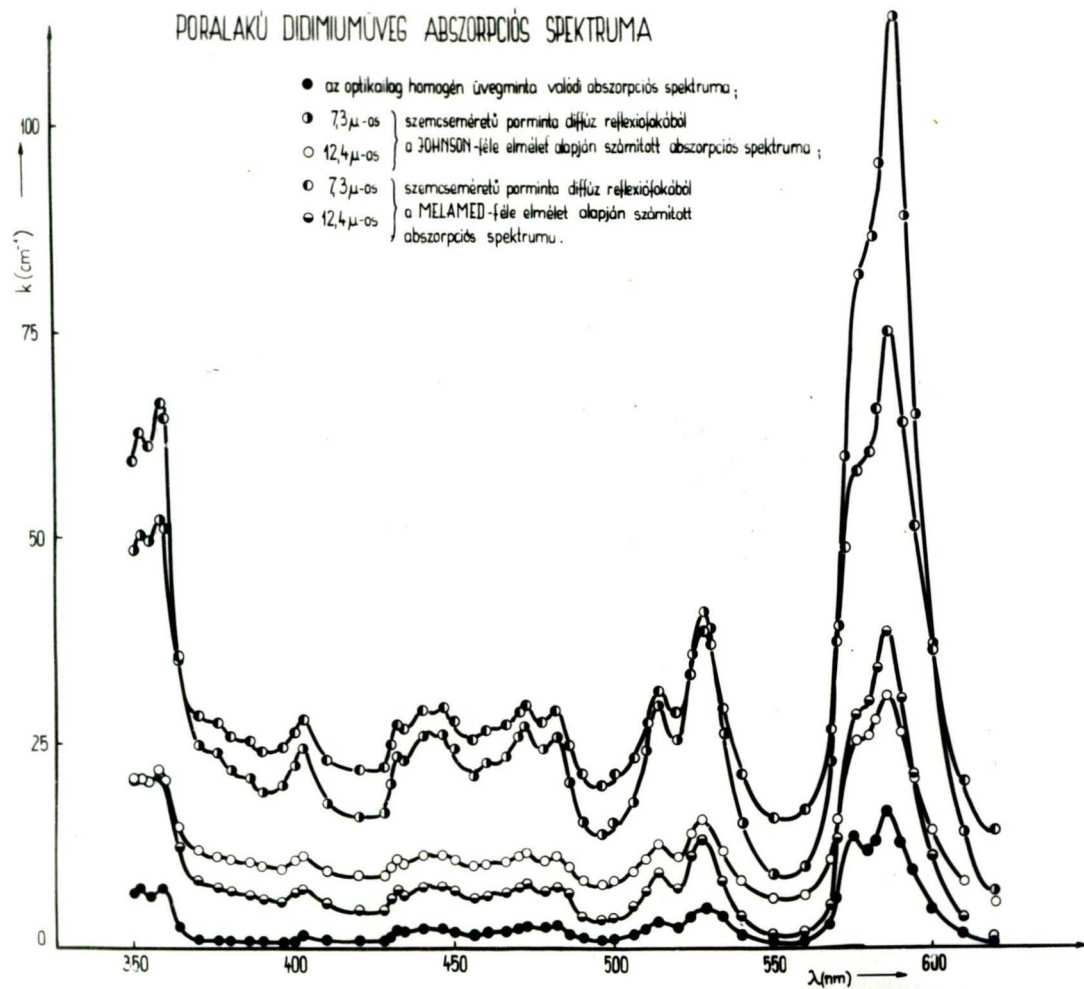
reláció segítségével adódó abszolút és relatív abszorpciós spektrumokat. A (105) és a (141) összefüggésekből kapott abszolút és relatív abszorpciós spektrumok lényeges eltérést nem mutatnak, és így - legalábbis üveg esetében - a jóval egyszerűbb (141) összefüggés használata célszerűbb. Ennek megfelelően a 31. ábrán a (141) kifejezés alapján nyert, de a (105)-ből kapottal lényegében megegyező relatív abszorpciós spektrumokat rajzoltuk fel három különböző szemcseméretű didimium üvegporra vonatkozólag. Az előzőekben említett körülmény egyuttal alátámasztja azt a 6.2. pontban tett megállapításunkat, hogy a (104) kifejezés nevezőjének sorbafejtése nem indokolt.

A 31. (és a 32.) ábrából az alábbi következtetések vonhatók le:

a) A valódi - azaz a transzmissziómérésekből kapott - és a diffúz reflexiófokból számított relatív abszorpciós spektrum igen jelentősen eltérnek egymástól. Az eltérés feltűnően nagy a kicsiny ($k < 4 \text{ cm}^{-1}$, $k/k_{\max} < 0,25$) abszorp-



31. ábra



32. ábra

cióértékeknél.

b) A diffuz reflexiófokból számított relativ abszorpciós spektrum helyzete, kvalitatív menete a transzmisszió-mérésekből kapott relativ abszorpciós spektrum helyzetéhez és menetéhez hasonló, de a maximum-minimum viszonyokat illetően torzult.

c) Feltűnő, hogy a szemcseméret viszonylag csekély szerepet játszik az eredmények kialakításában; ez közvetve azt jelenti, hogy az elmélet a kicsiny abszorpcióváltozásokat nem tudja leírni.

c) Az elmélet alapján számítható abszorpciós együtthatók számszerű értékeire a 32. ábra nyújt felvilágosítást. Az ábrából kitűnik, hogy a diffuz reflexióból számított abszorpcióértékek az egész vizsgált spektrumtartományban csaknem nagyságrendben különböznek a valódi értéktől.

e) A kisebb szemcseméretű minta esetében kapott eredményeink lényegesen nagyobb eltérést mutatnak, mint a nagyobb szemcseméretű frakciók esetében. Ez a tapasztalat igen figyelemreméltó, mert ennek értelmezésével a JOHNSON-féle elmélet alkalmazhatóságának feltételeit is meg tudjuk adni. Az effektus vizsgálata során ugyanis arra az eredményre jutottunk, hogy a JOHNSON-féle elmélet a BODÓ-féle elmélet nagy szemcseméretre, ill. nagy abszorpcióértékekre vonatkozó speciális esetének tekinthető. Könnyen belátható, hogy $2r \exp(-2kl) \ll 1$ esetén, BODÓ gondolat-

menetét követve, egy végtelen vastagságu, l méretű szemcsékből álló porréteg diffúz reflexióját az

$$R_{\infty} = r + (1-r)^2 [r + (1-r)^2 R_{\infty}] e^{-2kl}$$

összefüggés szerint számíthatjuk ki, amelyből az

$$e^{-2kl} = \frac{R_{\infty} - r}{(1-r)^2 [r + (1-r)^2 R_{\infty}]} \quad (142)$$

kifejezést kapjuk. Ha most $r < 0,1$ (ami általában teljesül) és $r + R_{\infty} \gg 2rR_{\infty}$ (ami annál inkább igaz, minél nagyobb a kl), akkor (142-ből

$$k = \frac{1}{2l} \ln \frac{R_{\infty} + r}{R_{\infty} - r} \cdot \frac{1-r}{1+r}$$

adódik, ez pedig a (141) kifejezéssel megegyezik. Ez az eredmény egyuttal arra is rámutat, hogy r -nek a (101) kifejezés szerinti értelmezése egyáltalán nem reális (még akkor sem, ha a BODÓ-féle felfogás sem tekinthető kifogástalannak).

f) Az előző pontban tett észrevételek alapján a BODÓ-féle elmélettel kapcsolatos megjegyzéseink (11.2. pont) részben a JOHNSON-modell alapján kapott eredményeinkre is vonatkoznak.

A JOHNSON-féle elmélettel kapcsolatos legfontosabb eredményeinket röviden úgy foglalhatjuk össze, hogy a

/22/ közleményben megadott (105) összefüggés helyett a (141) kifejezés használható a porszerű szilárd anyagok valódi abszorpciós együtthatójának durva becslésére, amennyiben a minta szemcsemérete és abszorbeáló képessége elegendő nagy ($\ell > 100$; $k > 20 \text{ cm}^{-1}$). Ebben az esetben ugyanis a JOHNSON-féle gondolatmenetben elhanyagolt maradék fényáram (amely a belső, többszörös reflexiók eredménye) valóban olyan csekély, hogy az eredményeket jelentősen nem befolyásolja.

11.4. AZ ANTONOV-ROMANOVSZKIJ-féle elmélet alapján kapott eredményeinkről

A (117) kifejezés szerint adódó relatív abszorpciós spektrum teljes egészében megegyezik a KUBELKA-MUNK elméletből kapottal, amelyet a 28. ábrán rajzoltunk fel. Ezért ebben a vonatkozásban a 11.1. pontban mondottakra utalunk.

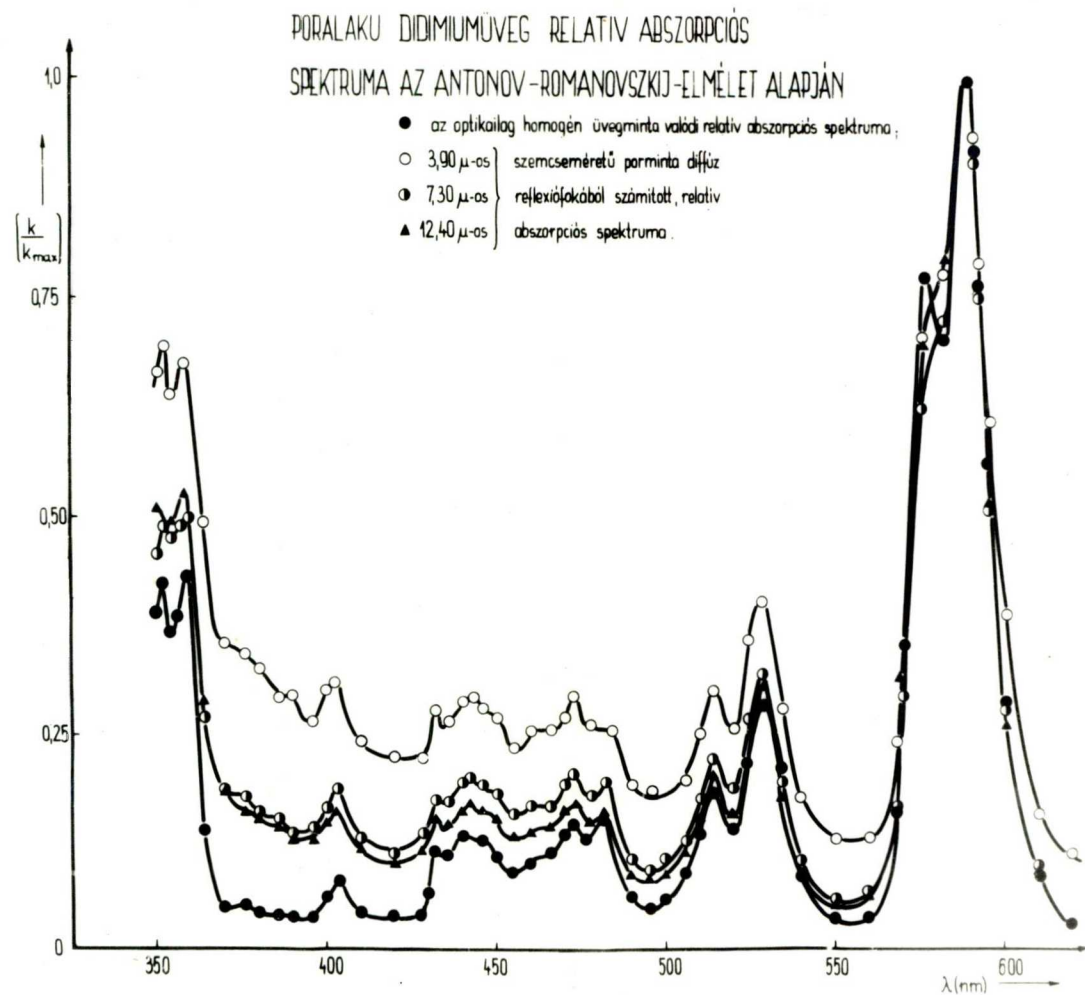
Amint arra ANTONOV-ROMANOVSZKIJ rámutatott, kis ($n < 1,9$) törésmutató esetében a (124) összefüggés – és így a (125) is – aligha felel meg realitásának, mivel a belső teljes visszaverődés feltételei nemigen valósulnak meg; ezért elegendőnek tartottuk a (116) kifejezés vizsgálatát. A (116) összefüggésből számítható relatív abszorpciós spektrumokat a 33. ábrán rajzoltuk fel, és ezekről a következőket mondhatjuk:

a) A (116) kifejezésből nyert relativ abszorpciós spektrum igen jól illeszkedik a transzmissziómérések-ből kapott eredményeinkhez: teljes egészében visszaadja a valódi abszorpciós spektrum strukturáját. (Az 570-580 nm-es tartományban mutatkozó anomáliára már az előzőekben utaltunk.)

b) A spektrum ibolya tartományában tapasztalható jelentősebb eltérésben feltétlenül fontos szerepe van a reflexiómérés viszonylag kisebb pontosságának és mindazoknak az effektusoknak, amelyekről a BODÓ-elmélet alapján nyert eredményeink diszkussziójában (11.2) szó volt.

c) Az észlelhető eltérések okának egyértelmű eldöntéséhez egyelőre nem áll elegendő kísérleti eredmény rendelkezésre; az egyes tényezők hatásának elkülönítése ugyanis - az elmélet szintetikus jellege miatt -, nem lehetséges.

d) A kvantitativ egyezést illetően (1.30. ábra), a BODÓ-elmélet vonatkozásában említettekhez hasonló megállapításokat tehetünk. Eme elmélet alapján sem adható lényegesen jobb becslés a poralaku szilárd anyagok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójára, mint a BODÓ-féle elmélet szerint; a 4 cm^{-1} -nél kisebb abszorpcióértékek esetében az abszorpciós koeficiens legfeljebb nagyságrendben, míg a nagyobb ($k > 4 \text{ cm}^{-1}$) abszorpcióértékek számszerűleg kb. 35 % relatív hibával becsülhetők.



Mérési eredményeink alapján lehetőség mutatkozott az elmélet egyes feltevéseinek, közbenső eredményeinek ellenőrzésére is. A (118) összefüggés szerint - szabályos szemcsealak esetén - a szórási koefficiensre az

$$s_0 \cong \frac{1}{l} \cdot \frac{2r}{1+r},$$

(119)ből pedig a k^*/k hányadosra a

$$\frac{k^*}{k} = \frac{1-r}{1+r}.$$

kifejezés adódik; szabálytalan szemcsealakra vonatkozóan az előzőkkel analóg mennyiségeket a (120) és (126) összefüggésekből nyerjük, nevezetesen:

$$s = \frac{1}{l} \cdot \frac{1+\bar{r}}{1-\bar{r}}$$

$$\frac{k^*}{k} = \frac{1-\bar{r}}{2(1+\bar{r})}$$

A KUBELKA-MUNK-elméletben bevezetett k^* és a valódi, LAMBERT-BEER-féle k abszorpciós koefficiens hányadosának közvetlen vizsgálatára a S ismeretének hiányában nem volt lehetőségünk, ezért a különböző abszorpciósértékekénél a

$$A \equiv \frac{\frac{k^*}{k_{\max}}}{\frac{k}{k_{\max}}} = \frac{k^*}{k} \cdot \frac{k_{\max}}{k_{\max}^*}$$

hányadost számítottuk ki, amelynek elvileg a hullámhossztól függetlenül 1-nek kell lennie. Amint az a VI. táblázatban felüntetett eredményekből kitűnik, a fenti hányados értéke mindkét szemcseméret esetében, néhány százalékos eltéréstől eltekintve, valóban 1. Ez az eredmény azt mutatja, hogy az s szórási tényezőt első közelítésben a hullámhossztól függetlennek tekinthetjük, továbbá a k^*/k hányados értéke is jó közelítésben állandó.

Az $n = 1,5$, $\bar{r} = 0,6$, $r = 0,04$ szám adatok felhasználásával az $\lambda_1 = 7,3 \mu$ -os szemcseméret esetében - szabályos szemcsealak feltételezésével - az $s_{01} = 131 \text{ cm}^{-1}$, az $\lambda_2 = 12,24 \mu$ -os szemcseméret esetén pedig az $s_{02} = 77 \text{ cm}^{-1}$ eredmény adódik. Szabálytalan szemcsealak esetén a megfelelő szórási koefфициensek értéke rendre: $s_{11} = 1479 \text{ cm}^{-1}$ és $s_{12} = 882 \text{ cm}^{-1}$. Az eddigi irodalmi adatokkal összehasonlítva az előző eredményeket, csupán s_{12} értéke tekinthető nagyságrendben elfogadhatónak, de a szórási koefфициensnek a szemcsemérettől való igen erős függése miatt (l. a (126) összefüggést) a viszonylagos egyezés véletlennek tekinthető /45/. Ezt a megállapítást alátámasztja az a tény is, hogy a fentiekben kapott szórási koefфициens-értékekkel kiszámított k^* abszorpciós koefфициensek és a tényleges k abszorpciós koefфициensek hányadosa (l. a VI. táblázat k_{01}^*/k , k_{02}^*/k ,

IV. táblázat

k	k_{01}	k_{02}	k_{11}	k_{12}	Λ_1	Λ_2	$\frac{k_{01}}{k}$	$\frac{k_{02}}{k}$	$\frac{k_{11}}{k}$	$\frac{k_{12}}{k}$
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	-	-	-	-	-	-
0,52	0,97	0,19	10,95	2,16	1,03	0,71	1,86	0,36	21,05	4,16
1,00	2,24	0,52	25,29	5,91	0,98	0,90	2,24	0,52	25,29	5,91
2,00	3,82	0,98	43,19	11,20	0,98	0,98	1,91	0,49	21,60	5,60
2,98	3,88	1,04	43,78	11,91	1,01	0,99	1,30	0,35	14,70	4,00
4,17	4,91	2,65	55,46	30,34	1,04	0,97	1,18	0,64	13,30	7,28
5,90	6,30	2,02	71,00	23,11	1,02	0,97	1,07	0,34	12,03	3,92
7,04	11,20	3,45	126,45	39,54	1,04	1,02	1,59	0,49	17,96	5,61
9,40	11,03	3,36	124,53	38,45	1,03	0,99	1,17	0,36	13,25	4,09
11,00	10,10	3,33	113,88	38,10	1,02	1,00	0,92	0,30	10,35	3,46
12,90	13,41	4,21	151,45	48,25	1,01	0,97	1,04	0,33	11,74	3,74
15,60	20,70	6,50	233,68	74,44	1,00	0,98	1,37	0,42	14,98	4,77
16,70	20,96	6,60	236,64	75,50	1,00	1,00	1,25	0,40	14,17	4,52

k_{11}^*/k és k_{12}^*/k oszlopait) igen nagy szórást mutat, ez pedig ellentmondásban van KORTUM és OELKRUG /45/ legújabb eredményeivel, amelyek szerint a hányados értéke – szintén üveg esetében – a hullámhossztól függetlenül 2,7-2,9 között van. Mindezek arra utalnak, hogy az ANTONOV-ROMANOVSKIJ elmélet a szórási koefficiensre és a k^*/k hányadosra vonatkozólag nem tud kielégítő információt szolgáltatni.

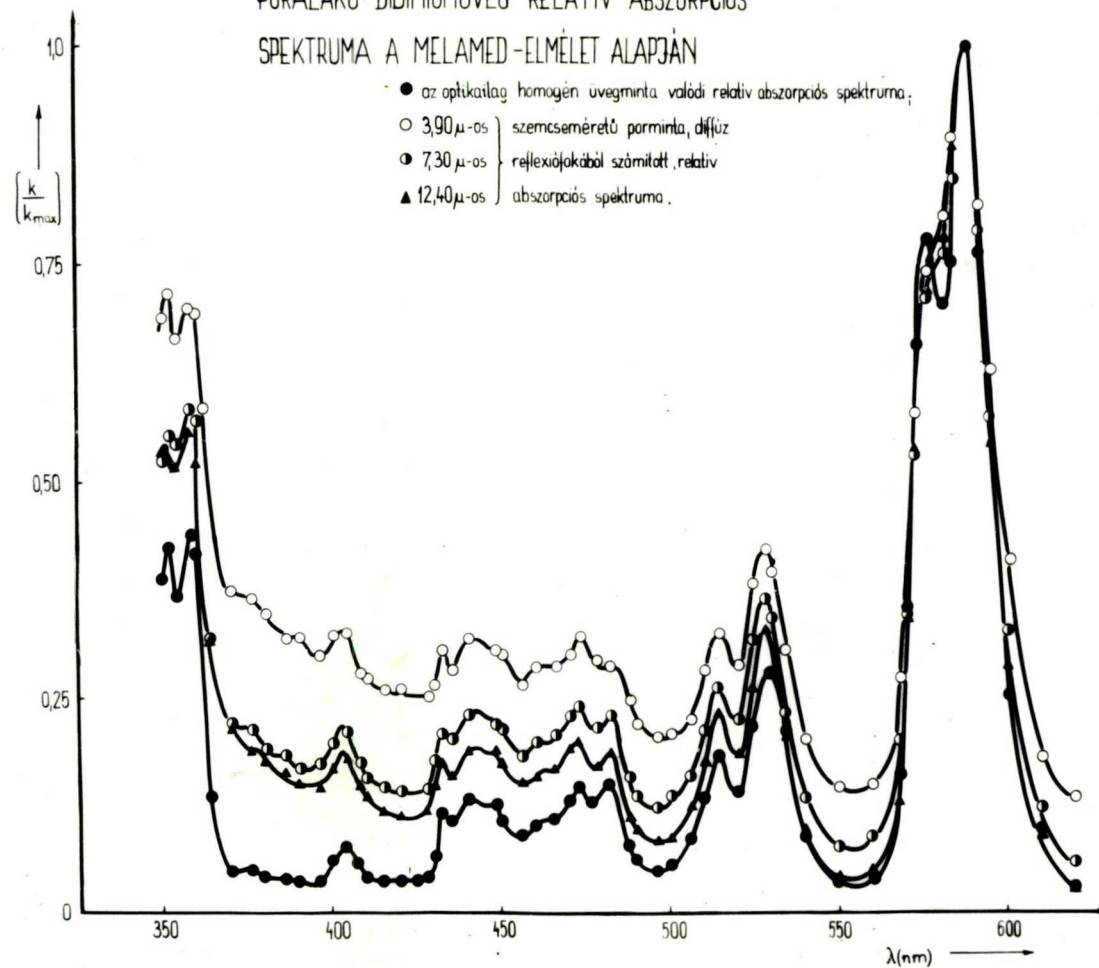
11.5. A MELAMED-féle elmélet alapján kapott eredményeinkről

A (133) összefüggés segítségével kiszámított relatív abszorpciós spektrumot és a tényleges relatív abszorpciós spektrumot a 34. ábra alapján hasonlíthatjuk össze. Az ábra alapján a következőket mondhatjuk:

a) A MELAMED-elmélet is képes a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós spektrum kvalitatív visszaadására. Az abszorpciós maximumok relatív nagysága is viszonylag jól egyezik. Az elmélet teljesítőképessége nem haladja meg a KUBELKA-MUNK, BODÓ- és ANTONOV-ROMANOVSKIJ-elméletét.

b) A kék spektrumtartományban jelentkező eltérések az elvi fogyatékokon kívül a mérési pontatlanság számlájára írhatók. Figyelembe kell azonban vennünk azt is, hogy a számított abszorpciós koefficiens pontatlansága igen erősen függ a mért reflexiófok értékétől (l. 27. ábra), és ezért az egyes tényezők hatásának megítélése nehéz.

PORALAKÚ DIDIMIUMÜVEG RELATÍV ABSZORPCIÓS
SPEKTRUMA A MELAMED-ELMÉLET ALAPJÁN



c) A kvantitativ eredmények (32. ábra) általában 4-5-ször nagyobbak, mint a transzmissziómérésből kapott adataink. Az eltérés valószínűleg a viszonylag kis szemcseméretre vezethető vissza. Ezt a feltevést egyrészt az a meggondolás teszi indokolttá, amely szerint az elmélet ~~ti~~ igen hangsúlyozottan veszi figyelembe a lehetséges belső teljes visszaverődést - l. a (132) kifejezést -, másrészt az a tény is figyelemreméltó, hogy MELAMED /26/ ellenőrző méréseihez viszonylag nagy, 34 és 128 -os szemcseméretű mintákat használt. Az említett feltevést látszik megerősíteni az a körülmény is, hogy a diffúz reflexióból számított abszorpciós koefficiensnak a csökkenő szemcsemérettel növekvő eltérést mutatnak egymástól és a transzmissziófokból számított abszorpcióértéktől egyaránt.

Az elmondottak értelmében végkövetkeztetésként azt mondhatjuk, hogy a MELAMED-féle elmélet finomszemcsés porok LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatójának becslésére további vizsgálatok nélkül nem használható. Ennek következtében fenntartással kell fogadnunk POOLE és ITZEL /62/, valamint POOLE /63/ vizsgálatainak megbízhatóságát is, mivel a mérési körülményeik - különösen a szemcseméretet illetően - nem ismertek. Ez a megjegyzés különösen POOLE /63/ közleményére vonatkozik, amely a KUBELKA-MUNK- és a MELAMED-elmélet kísérleti eredmények alapján történő összehasonlítása révén olyan következtetésekre jutott, hogy

a nagy törésmutatójú anyagok esetében a MELAMED elmélettel lehet jobb becslést adni a LAMBERT-BEER-féle abszorpciós koefficiensre. Figyelembe kell vennünk ugyanis azt a tényt, hogy - MELAMED kísérleti eredményeit tekintve alapként - MELAMED durvaszemcsés porok esetében kapott elfogadható egyezést; ezzel azonban a KUBELKA-MUNK-elmélet várhatóan - és ezt kísérleti vizsgálatok is megerősítették /38/ - finomszemcsés minták esetében szolgáltat jobb eredményt. A KUBELKA-MUNK-elméletnek a szemcsemérettel szemben mutatott rendkívüli érzékenysége miatt /38/ a két elmélet azonos mérési eljárás esetén nézetünk szerint közvetlenül nem hasonlítható össze.

12.§. Összefoglalás

A disszertáció a Lambert-Beer-féle abszorpciós és a diffúz reflexiós spektrum kapcsolatára vonatkozó elméletek kísérleti ellenőrzésével foglalkozik. A tárgykörrel kapcsolatos elméleti és kísérleti vizsgálatok fontosabb eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A jelenleg elfogadott fotometriai alapfogalmak alapján nem volt lehetséges a diffúz reflexió és transzmisszió fotometriai jellemzőinek egyértelmű rendszerezése. Megfelelő matematikai formalizmus segítségével, egy olyan, fizikai szempontból is helyesebbnek tekinthető alapfogalom-rendszer képezhető, amely módot nyújt a diffúz sugárzás egzaktabb jellemzésére is.
2. A javasolt fogalomrendszer alapján átdolgoztuk G. BAUER-nek a diffúz reflexió jellemzésére vonatkozó elméleti összefoglalását /4/, és ezáltal annak belső ellentmondásait kiküszöböltük.
3. A diffúz reflexió jellemzőihez hasonlóan a diffúz és szórt transzmisszióra vonatkozólag olyan karakterisztikus mennyiségeket értelmeztünk, amelyek a fényszóró közegek optikai tulajdonságainak egzaktabb leírását is lehetővé teszik.
4. Röviden áttekintettük a poralaku szilárd anyagok dif-

fuz reflexiós és Lambert-Beer-féle abszorpciós spektruma közötti kapcsolatra vonatkozó legfontosabb elméleteket, majd részletesen elemeztük azok fogyatékosságait. Rámutattunk az igen gyakran használt Kubelka-Munk-elmélet egy olyan általánosítási lehetőségére, amelynek alapján - a diffuz reflexió és transzmisszió jellemzőire vonatkozó eredményeink segítségével - lehetővé válik a fényszóró közegek optikai tulajdonságainak behatóbb vizsgálata.

5. A porszerű szilárd anyagok diffuz reflexiós és Lambert-Beer-féle abszorpciós spektruma közötti kapcsolat kísérleti tanulmányozása céljából didimiumüvegen végeztünk vizsgálatokat. Az abszorpciós és diffuz reflexiós spektrum felvételére OPTICA MILANO CF 4 DR típusu, regisztráló spektrofotométert, kiegészítő vizsgálatok céljára pedig egy módosított SPEKTROMOM 201 típusu spektrofotométert használtunk.
6. A preparátumkészítés során szerzett tapasztalataink egyes korábbi ellenőrző vizsgálatok eredményeinek megbízhatóságát erősen kétségessé teszik. Ezért részletesen foglalkoztunk a preparátumkészítés folyamán előadódó hibalehetőségekkel, amelyek közül többet munkánk során sikerült kiküszöbölni.
7. Mérési eredményeink alapján összehasonlítottuk a porszerű szilárd anyagok diffuz reflexiós és Lambert-Beer-

-féle abszorpciós spektrumának kapcsolatára vonatkozó Kubelka-Munk-, Bodó-, Johnson-, Antonov-Romanovszkij- és Melamed-féle elméleteket. Az összehasonlításból az alábbi következtetések vonhatók le:

a) A poralaku szilárd anyagok Lambert-Beer-féle abszorpciós és diffuz reflexiós spektruma között szoros kapcsolat van, nevezetesen alkalmas lépték választásával a transzmissziós és a diffuz reflexiós spektrum fedésbe hozható egymással.

b) A porminta szemcsemérete egyértelmű és kifejezett hatással van a diffuz reflexiós spektrumra, nevezetesen minél kisebb a szemcseméret, annál differenciáltabb a reflexiós spektrum, annál inkább követi a kis abszorpcióváltozásokat.

c) Több elmélet szempontjából igen fontos a regulárisan reflektált fényáram eliminálása, némely esetben ugyanis a regulárisan reflektált fényáram méréséből származó hiba az abszorpciós koefficiens értékében 50-100 %-os eltérést is eredményezhet.

d) A megvizsgált elméletek többségükben a Lambert-Beer-féle abszorpciós együtthatóra legfeljebb elfogadható becslést adnak (finomszemcsés porok esetében), a Johnson- és Melamed-féle elméletről azonban még ez sem mondható el. Ez az eredmény annál is inkább meglepő, mert az

egyes szerzők elméleteiket viszonylag jónak mondható egyezéssel támasztották alá.

e) A Johnson- és a Melamad-féle elmélet alapján a diffuz reflexiós koefficiensből számított abszorpciós spektrumok csaknem nagyságrendi eltérést mutatnak a valódi abszorpciós spektrumoktól. Az eltérés értelmezésével kapcsolatban kimutattuk, hogy a Johnson-elmélet a Bodó-féle elmélet nagy szemcseméretre, ill. nagy abszorpcióértékekre vonatkozó speciális esetének tekinthető. Ez a körülmény a két elmélet alapján kapott eredmények viszonylag nagy eltérését kvantitativ is értelmezi. A Melamad-elmélet esetében kapott nagy eltérést csak kvalitatív értelmeztük, a kvantitativ megállapításokhoz további kísérleti vizsgálatok szükségesek.

f) Nézetünk szerint a szemcseméretnek lényegesen nagyobb és bonyolultabb szerepe van a diffuz reflexió és az abszorpció kapcsolatának kialakításában, mint ahogyan azt az elméletek figyelembe veszik.

g) Az f) pontban mondottakhoz hasonlóan, az egyes elméletek nem tükrözik hűen a törésmutatónak és a törésmutató hullámhosszfüggésének következményeit sem.

h) Főleg a kicsiny ($1-5 \text{ cm}^{-1}$) abszorpcióértékeknél igen erősen megnő a belső teljes visszaverődés és a felületi szennyeződésekkel adódó reflexiócsökkenés szerepe, amelyek az abszorpció jelentékeny látszólagos növekedését

eredményezik. Ebből egyébként arra is következtethetünk, hogy a kicsiny abszorpcióértékek tartományában – egyes szerzők /20/ nézetével ellentétben – a jelentőssé váló belső teljes visszaverődés miatt a reabszorpció következményei nem elhanyagolhatók.

1) Az ibolya spektrumtartomány felé haladva, más szerzőkhöz hasonlóan, egyre jelentősebb eltéréseket tapasztaltunk a transzmisszióból és a diffúz reflexióból számított Lambert-Beer-féle abszorpciós spektrum között. Ennek okára a vizsgálatok során nem derült fény, ezen a spektrumterületen az előzőkön túlmenő, további vizsgálatok lennének szükségesek.

I R O D A L O M

- /1/ Budó, Á.: Magy. Fiz. Folyóirat 2, 269 (1961).
- /2/ Ketskeméty, I.: Doktori értekezés, Szeged, 1963.
- /3/ Planck, M.: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 4. Auflage; Leipzig, 1921.
- /4/ Bauer, G.: Optik 7, 315 (1960).
- /5/ Magyar Szabvány (MSz) 9620.
Deutsche Industrienormen (DIN) 5031, 5036.
- /6/ Walsh, J.W.T., Photometry Constable and Company Ltd., London, 1921.
- /7/ Bauer, G.: Measurement of Optical Radiations, The Focal Press, London and New York, 1965.
- /8/ Brumberg, E.M., F.M. Pekerman: DAN SzSzSzR 61, 43 (1948).
- /9/ Gergely, Gy.: Acta Phys. Hung. 7, 1 (1957).
- /10/ Gergely, Gy.: Magy. Fiz. Folyóirat 4, 77 (1956).
- /11/ Zsidkova, E.V.: ZsETF 27, 458 (1954).
- /12/ Duychaerts, G.: Spectrochim. Acta 7, 25 (1955).
- /13/ Otvos, J.W., H. Stone, W.R. Harp: Spectrochim. Acta 8, 148 (1957).
- /14/ Gledhill, R.J., D.B. Julian: JOSA 53, 239 (1963).
- /15/ Felder, B.: Helv. Chim. Acta 47, 488 (1964).
- /16/ Kubelka, P., F. Munka Z. Techn. Phys. 12, 593 (1931).
- /17/ Kubelka, P.: JOSA 38, 448, 1067 (1948).
- /18/ Bodó, Z.: Acta Phys. Hung. 1, 135 (1951).

- /19/ Bodó, Z.: MTA III. Oszt. Közl. 2, 239 (1952).
- /20/ Bodó, Z.: Acta Phys. Hung. 1, 135 (1951).
- /21/ Bodó, Z.: MTA III. Oszt. Közl. 2, 253 (1952).
- /22/ Johnson, P.D.: JOSA 42, 978 (1952).
- /23/ Antonov-Romanovszkij, V.V.: ZsETF 26, 459 (1954).
- /24/ Antonov-Romanovszkij, V.V.: Magy. Fiz. Polyóirat 3,
87 (1955).
- /25/ Girin, O.P., B.I. Sztyepanov: ZsETF 27, 467 (1954).
- /26/ Melamed, N.T.: J. Appl. Phys. 34, 560 (1963).
- /27/ Schultz, G.: Dissertation, Berlin, 1959.
- /28/ Schultz, G.: Ann. Phys. 7.F. 6, 345 (1960).
- /29/ Judd, D.B.: J. Res. N.B.S. 29, 329 (1942).
- /30/ Schuster, A.: Astrophys. J. 21, 1 (1905).
- /31/ Kortüm, G., M. Kortüm-Seiler: Z. Naturforschg. 7a, 652 (1952).
- /32/ Kortüm, G., H. Schöttler: Z. Elektrochem. 57, 353 (1953).
- /33/ Kortüm, G., P. Haug: Z. Naturforschg. 8a, 372 (1953).
- /34/ Kortüm, G., G. Schreyer: Angew. Chem. 67, 694 (1955).
- /35/ Kortüm, G., G. Schreyer: Z. Naturforschg. 11a, 1018
(1956).
- /36/ Kortüm, G.: Spectrochim. Acta, VI. Coll. spectrosc.
internat. 534 (1957).
- /37/ Kortüm, G., J. Vogel: Z. phys. Chem. N.F. 18, 110 (1958).
- /38/ Kortüm, G., J. Vogel: Z. phys. Chem. N.F. 18, 230 (1958).
- /39/ Kortüm, G.: Rev. Univ. Mines 9, 1 (1959).
(VII. Coll. spectrosc. internat.)
- /40/ Kortüm, G., W. Braun: Liebigs Ann. Chem. 632, 104 (1960).

- /41/ Kortüm, G.: Ullmanns Encyklopädie der techn. Chem.
Bd. II/1. 3. Auflage, p. 315-325, Urban
und Schwarzenberg, München - Berlin, 1961.
- /42/ Kortüm, G., G. Herzog: Z. anal. Chem. 190, 239 (1962).
- /43/ Kortüm, G., W. Braun, G. Herzog: Angew. Chem. 75, 653
(1963).
- /44/ Kortüm, G., D. Oelkrug: Z. Naturforschg. 19a, 28 (1964).
- /45/ Kortüm, G., D. Oelkrug: Naturwissenschaften 53, 600
(1966).
- /46/ Schreyer, G.: Z. phys. Chem. N.F. 12, 359 (1957).
- /47/ Schreyer, G.: Z. phys. Chem. N.F. 12, 375 (1957).
- /48/ Schreyer, G.: Z. phys. Chem. N.F. 18 123 (1958).
- /49/ von Stenius, A.: JOSA 45, 727 (1955).
- /50/ Oberlies, F.: Glastechn. Ber. 29, 109 (1956).
- /51/ Beyersdorfer, K.: Silikattechnik 3, 119 (1952).
- /52/ Beyersdorfer, P.: Glastechn. Ber. 30, 319 (1957).
- /53/ Korányi, I.: A szilikátüvegek felületi tulajdonságai,
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961.
- /54/ Náray-Szabó, I.: A szilikátüvegek fizikai tulajdonságai,
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962.
- /55/ Shibata, K.: JOSA 47, 172 (1957).
- /56/ Benford, F., S. Schwarz, G.P. Lloyd: JOSA 38, 445 (1948).
- /57/ Benford, F., S. Schwarz, G.P. Lloyd: JOSA 38, 964 (1948).
- /58/ Sislovskij, A.A.: Prikladnaja fiziceseskaja optika,
Goszudarsztvennoe izdatyelsztvo fiziko-mate-
maticszeszkoj literaturü, Moszkva, 1961.

- /59/ Mátrai, T.: Gyakorlati spektroszkópia, Műszaki Kiadó, Budapest, 1963.
- /60/ Gordon-Smith, G.W.: Proc. Phys. Soc. 65B, 275 (1952).
- /61/ Tellex, P.A., J.R. Waldron: JOSA 45, 19 (1955).
- /62/ Poole, Ch. P. Jr., J.F. Itzel Jr.: JChem. Phys. 39, 3445 (1963).
- /63/ Poole, Ch. P. Jr.: Z. Naturforschg. 19a, 394 (1964).
- /64/ American Institute of Physics Handbook, Gray, D.E. ed.; McGraw-Hill Book Comp. Inc. N.Y., Toronto, London, 1957.
- /65/ Fodor, G.: Szerves kémia 1. és 2. köt. Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1960.
- /66/ Prékopa, A.: Valószínűségelmélet, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962.
- /67/ Budó, Á.: Mechanika, Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1964.
- /68/ Jáky, J.: Talajmechanika, Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1965.

Függelék

A.

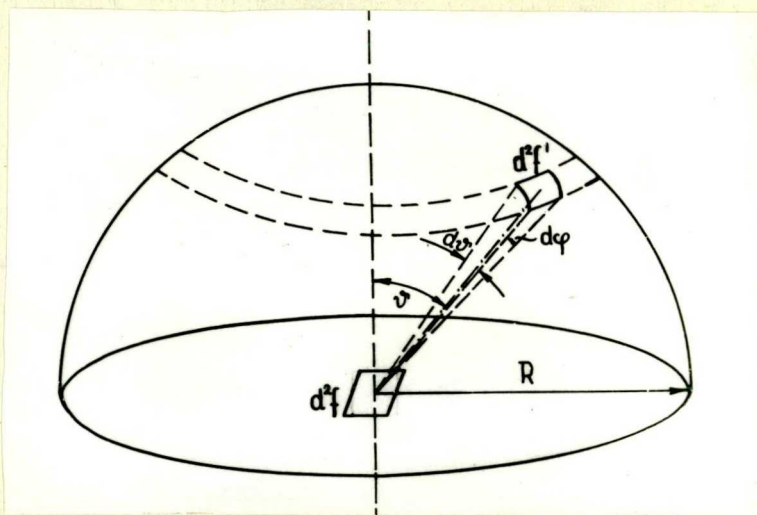
Tekintsünk a d^2f Lambert-sugárzó felületelem (1. 10. old.) sugárzási terében egy olyan d^2f' elemi felületet, amely merőleges a d^2f -hez rögzített (ϑ, φ) irányban fekvő egyenesre, és d^2f -től R távolságban van.

A d^2f felületelem által d^2f' -re kibocsátott sugárzási áram a 2.§-ban mondottak alapján

$$d^4\Phi = L_0 \cos \vartheta \, d^2f \, \frac{d^2f'}{R^2} \quad (*)$$

alakban vehető fel, amelyben L_0 a d^2f felületelem konstans felületi fényességét jelöli.

d^2f' -et felfoghatjuk úgy is, mint egy R sugaru gömb



35. ábra

felületelemét (35. ábra); ezért

$$d^2f' = R \sin \vartheta' R d\vartheta' d\varphi = R^2 d^2\omega$$

miatt

$$d^2\omega = \frac{d^2f'}{R},$$

és így (*)-ból

$$d^4\Phi = \frac{1}{2} L_0 \sin 2\vartheta' d\vartheta' d\varphi d^2f$$

adódik. A φ -re való integrálás és a $dJ \equiv d^3\Phi$, valamint az $J_0 \equiv \pi \cdot L_0 \cdot d^2f$ jelölés bevezetése után a

$$dJ = J_0 \sin 2\vartheta' d\vartheta' \quad \text{ill.} \quad \frac{dJ}{d\vartheta'} = J_0 \sin 2\vartheta'$$

azaz lényegében a (82) és (83) kifejezéseknek megfelelő összefüggést kapjuk.

B.

Jusson egy izolált, gömbalakunak feltételezett por-szemcse belsejébe egységnyi, tökéletesen diffúz fényáram. Ha a szemcse átmérője l , és a szemcse anyagának LAMBERT-BEER-féle abszorpciós együtthatója k , akkor a szemcsébe bejutott egységnyi fényáramból a részecskén történő egy-

szeri áthaladás esetén (131) szerint M éri el a szemcse belső falát. Ebből az M maradék fénysugárból $M(1-r_1)$ a részecskéből kilép, $M r_1$ pedig ismét diffuzan átjárja a szemcsét. Így az első reflexió után $M^2 r_1 (1-r_1)$ ismét elhagyja a részecskét, $M^2 r_1^2$ pedig a szemcse belsejébe reflektálódik, és a második belső reflexió után a szemcséből $M^3 r_1^2 (1-r_1)$ fénysugár jut ki. A gondolatmenet hasonló értelmű folytatásával a szemcséből kilépő fénysugárat a

$$T = M(1-r_1) + M^2 r_1 (1-r_1) + M^3 r_1^2 (1-r_1) + \dots$$

geometriai sorral állíthatjuk elő, és ebből a már ismert

$$T = \frac{(1-r_1)M}{1-r_1 M} \quad (132)$$

kifejezést kapjuk.

