

Природно-математички факултет

Радна заједница заједничких послова

НОВИ САД

Датум:	13. 1. 1982		
Орг. јед.	Број	Број лог	Вредност
03	10 / 1		

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

INSTITUT ZA FIZIKU

VLASTIMIR ZELJAJIĆ

OPTIMALIZACIJA USLOVA RAZBLAŽENJA KRISTALNIH
KOMPLEKSA SA S - METILTIOSEMIKARBAZONIMA U
CILJU PRIMENE TEORIJE KUBELKA I MUNKA

(DIPLOMSKI RAD)

NOVI SAD

1982

Zahvaljujem se Dr. Dragoslavu Petroviću,
koji je bio mentor ovog rada, na pomoći
i veoma korisnim sugestijama koji su dop-
rineli uspešnoj realizaciji ovog rada.

SADRŽAJ

I	UVOD	1
I.1.	OSNOVNI PRINCIPI SPEKTROSKOPIJE ČVRSTOG TELA	1
I.2.	SNIMANJE SPEKTARA DIFUZNE REFLEKSIJE	2
II	TEORIJSKI DEO	8
	OSNOVE TEORIJE KUBELKA I MUNKA	8
II.1.	EKSPONENCIJALNO REŠENJE PO KUBELKA I MUNKU	9
II.2.	HIPERBOLIČNO REŠENJE PO KUBELKA I MUNKU	18
II.3.	EKSPEIMENTALNO ISPITIVANJE KUBELKA-MUNKOVE TEORIJE	22
	OPTIČKA GEOMETRIJA MERNOG UREDJAJA	22
	ZAVISNOST KUBELKA-MUNKOVE FUNKCIJE OD VELIČINE ZRNA	24
II.4.	BELI STANDARDI	26
II.5.	RAZBLAŽIVANJE	27
II.6.	ZAVISNOST KUBELKA-MUNKOVE FUNKCIJE OD KONCENTRACIJE	30
III	EKSPEIMENTALNI DEO	36
III.1.	OSNOVNA POSTAVKA UREDJAJA	36
III.2.	PRIPREMANJE UZORAKA, SNIMANJE	

I	OBRADA SPEKTARA	39
2.1.	ODABRANI OSNOVNI UZORCI	
I	STANDARD	40
2.2.	SPEKTRI I NJIHOVA OBRADA	41
2.3.	DISKUSIJA	42
IV	ZAKLJUČAK	70
V	LITERATURA	71

I

UVOD

I.1. OSNOVNI PRINCIPI SPEKTROSKOPIJE ČVRSTOG TELA

Metodom refleksione spektroskopije se mogu ispitivati kristalne supstance u datom stanju bez potrebe za bilo kakvim destruktivnim tretiranjem u postupku pripreme uzorka. Varijanta difuzne refleksije ima posebne prednosti jer ne zahteva nikakve teško ostvarljive preduslove u pogledu stepena monokristaličnosti i oblika ispitivanih površina.

U interakciji elektromagnetskog zračenja sa nekom supstancom, pored transmisionog i apsorbovanog dela upadnog intenziteta, javlja se reflektovani deo (I_R), koji u svom odnosu sa upadnim intenzitetom (I_0) definiše reflektancu (R).

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Refleksija prema svom karakteru može biti:

1. ogledalsko-regularna refleksija
2. difuzna refleksija

Ogledalska komponenta je rezultat odbijanja od površine kristala i reflektanca je data izrazom/1/

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2 \gamma^2}{(n + 1)^2 + n^2 \gamma^2}$$

gde su n i γ indeksi prelamanja i apsorpcije datog uzorka, a u funkcionalnoj su zavisnosti od talasne dužine.

I

UVOD

I.1. OSNOVNI PRINCIPI SPEKTROSKOPIJE ČVRSTOG TELA

Metodom refleksione spektroskopije se mogu ispitivati kristalne supstance u datom stanju bez potrebe za bilo kakvim destruktivnim tretiranjem u postupku pripreme uzorka. Varijanta difuzne refleksije ima posebne prednosti jer ne zahteva nikakve teško ostvarljive preduslove u pogledu stepena monokristaličnosti i oblika ispitivanih površina.

U interakciji elektromagnetskog zračenja sa nekom supstancom, pored transmisionog i apsorbovanog dela upadnog intenziteta, javlja se reflektovani deo (I_R), koji u svom odnosu sa upadnim intenzitetom (I_0) definiše reflektancu (R).

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Refleksija prema svom karakteru može biti:

1. ogledalsko-regularna refleksija
2. difuzna refleksija

Ogledalska komponenta je rezultat odbijanja od površine kristala i reflektanca je data izrazom/**1/**

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2 \gamma^2}{(n + 1)^2 + n^2 \gamma^2}$$

gde su n i γ indeksi prelamanja i apsorpcije datog uzorka, a u funkcionalnoj su zavisnosti od talasne dužine.

Karakteristično je da su regularna refleksija i apsorpcija direktno proporcionalne.

Difuzna refleksija odlikuje se izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine upadnog zračenja. Ovde izotropija raspodele rezultira iz višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja.

Difuzna komponenta je data izrazom /2/

$$R_{\infty} = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K + 2S}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K - 2S}}}$$

gde je R_{∞} difuzna refleksiona moć dovoljno debelog uzorka, K - koeficijent apsorpcije a S - koeficijent rasjemanja.

Treba napomenuti da izotropna raspodela može nastati i kao posledica refleksije u sredinama kod kojih je veličina delića mnogo veća od talasne dužine zračenja. Ova refleksija se naziva pseudodifuznom i nije pogodna za spektroskopska istraživanja.

Počeci primene difuzne refleksione spektroskopije datiraju još iz dvadesetih godina ovog veka i vezani su za industriju boja, papira i tekstila /3/.

I.2. SNIMANJE SPEKTARA DIFUZNE REFLEKSIJE

Merenje apsolutne reflektance je praktično neizvodljivo. Zato se refleksioni spektri određuju relativnom metodom u odnosu na supstance koje se mogu

smatrati belim standardima, odnosno da im je reflektanca približno jednaka jedinici.

U praksi se reflektovano zračenje kvantitativno karakteriše intenzitetom struje za ispitivanu supstancu (I_u) i za beli standard (I_s), odnosno iz njihovog odnosa može se naći veličina koja karakteriše difuznu reflektancu uzorka. Može se smatrati da (I_s) odgovara inicijalnom zračenju (I_0). Ovo je aproksimativno u istom smislu koliko je opravdano smatrati izabrane standarde za bela tela. Tako se dobija veličina

$$r_\infty = \frac{R_{\infty u}}{R_{\infty s}} \sim \frac{I_u/I_0}{I_s/I_0} = \frac{I_u}{I_s}$$

Remisiona funkcija praktično se izračunava kao:

$$F(r_\infty) = \frac{(1 - r_\infty)^2}{2r_\infty}$$

Da bi iz remisione funkcije korektno moglo da se analizira ponašanje apsorpcionog koeficijenta, eksperimenti moraju ispunjavati uslove koji slede iz osnovnih pretpostavki fenomenološke teorije Kubelka i Munka.

a) Prvi problem se odnosi na obezbeđivanje izrazite dominacije difuzne refleksije nad ogledalskom. Ovde se značajnim javlja pravilo da ukoliko je koeficijent apsorpcije veći, regularna refleksija je relativno jača.

Povećanje udela difuzne refleksije kod slabijih apsorbera se može postići smanjivanjem dimenzija čestica. Naime, sa smanjenjem dimenzija čestica, jača višestruko rasejanje, što kod slabijih apsorbera dovodi do povećanja intenziteta zračenja rasejanog unazad,

što pozitivno utiče na udeo difuznog zračenja.

Kod jakih apsorbera, debljina prostiranja je relativno mala, pa se i smanjenjem dimenzije postižu slabiji efekti. Ovde se situacija popravlja razblaženjem uzorka sa belim standardima koji se u određenom odnosu mešaju ili se adsorpcijom spajaju. Uticaj bele komponente se uvek relativno jednostavno može oduzeti pri kvantitativnim procenama refleksije, odnosno apsorpcije, a na položaj ekstrema razblaživanja praktično ne utiče.

Pri procenjivanju tipa apsorbera uzorka treba voditi računa da on može biti različit u zavisnosti od posmatranog intervala talasnih dužina.

b) Sva tri standardna postupka ozračavanja i detekcije daju uglavnom identične rezultate.

1. Uzorak se fotometričnom (Ulbricht-ovom) kuglom difuzno ozračuje, a detekcija se vrši u pravcu koji je normalan na površinu uzorka (dR_o).

2. Uzorak se ozračuje pod uglom od 45° , a detekcija se vrši u pravcu normalnom na površinu uzorka ($45R_o$).

3. Uzorak se ozračuje iz pravca normale na površinu a difuzno preuzima.

Treba ipak istaći da u slučajevima slabije reflektance geometrija dR_o daje bolje rezultate zbog povoljnije medjusobne distribucije difuzne i ogledalske refleksije u slučaju ako je inicijalno zračenje već difuzne prirode.

c) Posebnu pažnju treba obratiti na debljinu preparata. Ona treba da obezbedi uslov za ostvarenje odsustva transparencije, $R = R_{\infty}$. Potrebna debljina zavisi od apsorpcionih osobina, ali je praksa pokazala da minimalna vrednost po pravilu nije manja od 2mm.

d) Presovanje uzorka treba izvesti tako da se dobije ravna površina, ali bez sjaja. Sjajna površina povećava udio ogledalske refleksije, a sa druge strane neravnine bi negativno uticale na prinos difuzne refleksije, jer bi prividno pojačale apsorpciju.

Obezbedjivanje navedenih uslova (a,b,c,d) po pravilu osigurava eksperimentalne rezultate koji se preko teorije K-M mogu iskoristiti za uspešnu analizu apsorpcionih karakteristika.

I.3. PRIMENLJIVOST REFLEKSIONE SPEKTROSKOPIJE

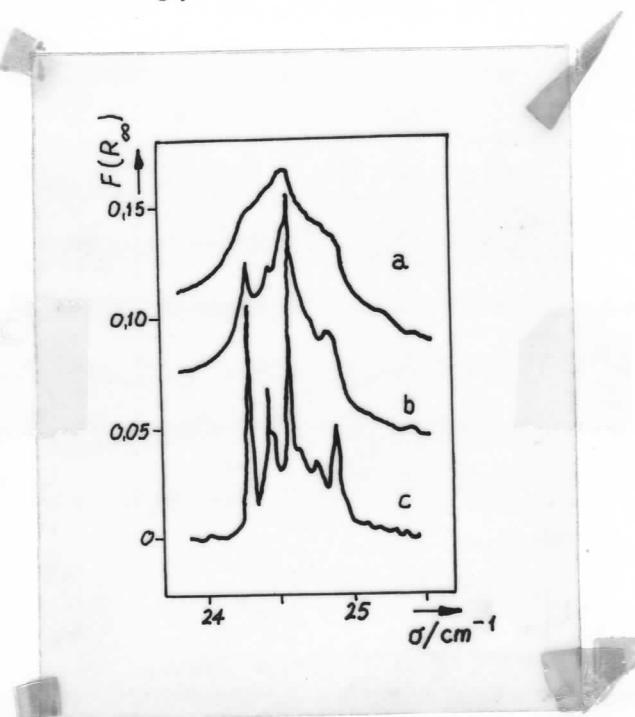
Poslednjih godina naglo se povećala primena refleksione spektroskopije. Zaostajanje u korišćenju ove metode bilo je uslovljeno time što je relativno kasno stala u red pouzdanih metoda, a što je bilo posledica teškoće u formiranju bar fenomenoloških teorija i tehničkih teškoća vezanih za detekciju.

Danas ona ima široku primenu u industriji keramičkih materijala, stakla, tekstila, analitičkoj hemiji, ispitivanju hrane i veštačkih djubriva, tehnologiji i kalibraciji boja, kinetici hemijskih reakcija, a posebno u spektroskopiji fizike čvrstog stanja.

Ova metoda se izrazito mnogo koristi pri pročavanju infracrvenih spektara poluprovodnika, optičkih

spektera čistih jonskih kristala i jonskih kristala sa primesnim centrima. Veoma je pogodna i za proučavanje efekata dejstva kristalnog polja u kompleksnim jedinjenjima.

Refleksioni spektri pružaju mogućnost za izučavanje fine strukture kristalnih kompleksa jer tretiraju supstancu sa nenarušenim razmacima metal-ligand. Treba istaći da su ovakva ispitivanja daleko instruktivnija na niskim temperaturama, gde je deformisanost spektralnih linija određenija. Kao ilustracija definisanih spektralnih linija u rastvoru i refleksionom spektru na različitim temperaturama, date su tri krive na sl.1. Kriva a) je spektar apsorpcije $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ u vodenom rastvoru, kriva b) predstavlja spektar $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ na sobnoj, a c) na temperaturi tečnog azota.



Sl.1.: Spektri $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ /4/

a) apsorpcioni spektar u vodenom rastvoru

- b) korespondirana reemisiona funkcija refleksionom spektru uzorka na sobnoj temperaturi
- c) korespondirana reemisiona funkcija refleksionom spektru uzorka na temperaturi tečnog azota.

Može se izvesti zaključak da se refleksionom spektroskopijom dolazi do definisanijeg spektra nego iz snimanja apsorpcije u neutralnom rastvaraču.

II TEORIJSKI DEO

OSNOVE TEORIJE KUBELKA I MUNKA

Strogo teorijsko rešenje problema difuzne refleksione spektroskopije ne postoji, ali su još 1931. godine Kubelka i Munk dali fenomenološku teoriju koja do danas nije prevazidjena i koja predstavlja izvanrednu osnovu za čvršće povezivanje karakteristika sredine i difuzno-refleksionih spektara.

Teorija Kubelka i Munka zasniva se na sledećim pretpostavkama:

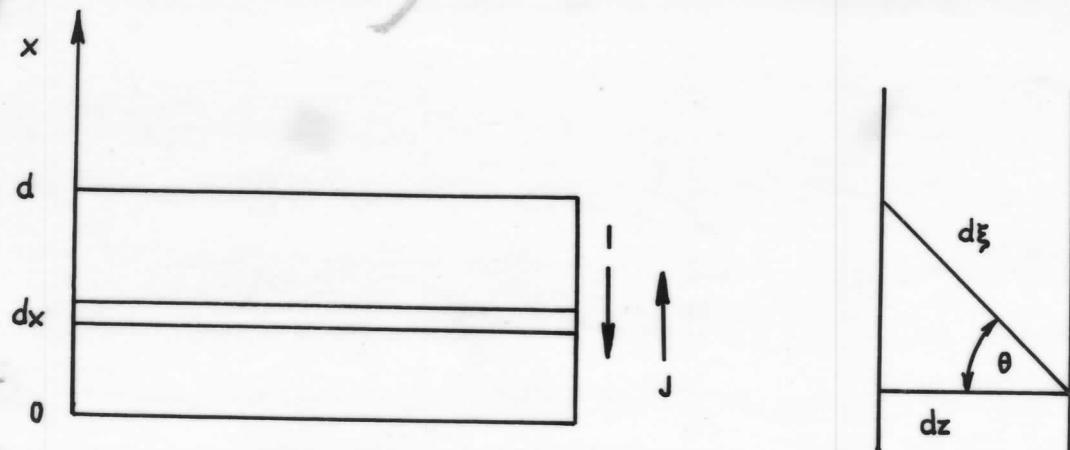
1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim, što znači da se ogledalski rasejano zračenje zanemaruje.
2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno rasporedjeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne dužine ispitivanog uzorka.
3. Sloj se difuzno ozračuje.

Na bazi ovih pretpostavki, a tretirajući pojavu difuzne refleksije kao višestruko rasejanje praćeno apsorpcijom, mogu se dobiti analitički izrazi koji povezuju reflektancu (R) i transparenciju (T) sa koeficijentom apsorpcije (K) i koeficijentom rasejanja (S) interagujuće sredine, a koji se u praksi mogu kvalitativno, a pod odgovarajućim ostvarenim uslovima i kvanti-

tativno dokazati.

II. 1. EKSPONENCIJALNO REŠENJE PO KUBELKA I MUNKU

Na sloj debljine d (sl.2.), koji ima osobinu da apsorbuje i rasejava zrake, nailazi u negativnom x -pravcu difuzno monohromatsko zračenje intenziteta $I_{x=d}$. Tok zračenja negativnom x -pravcu označen je sa I , a u pozitivnom x -pravcu (izazvan rasejanjem) sa J . Pretpostavlja se, takodje, da je širenje sloja u yz ravni mnogo veće od debljine sloja d , tako da se efekti na granicama sloja mogu zanemariti.

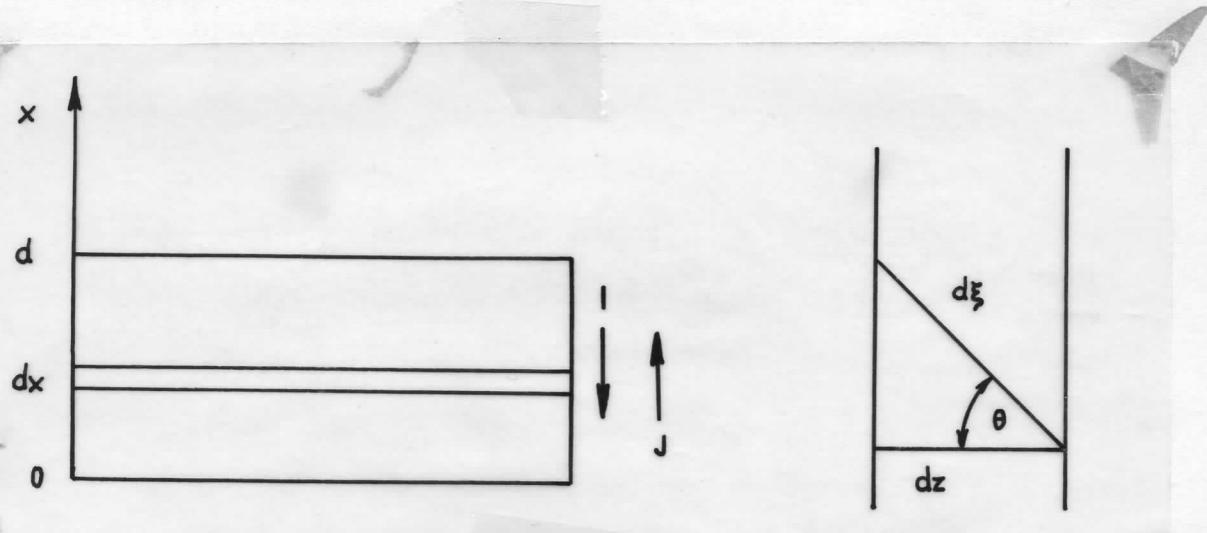


Na sl.2. prikazan je podsloj sloja d debljine dx . Na njega nailazi difuzno zračenje I i zbog toga je sloj dx ozračen u svim mogućim pravcima prema x -pravcu. U tom slučaju dužina puta unutar sloja dx za neki pravac zračenja pod uglom θ iznosi $d\xi = dx/\cos\theta$. Ako se ugaona distribucija intenziteta zračenja koje nai-

tativno dokazati.

III. 1. EKSPONENCIJALNO REŠENJE PO KUBELKA I MUNKU

Na sloj debljine d (sl.2.), koji ima osobinu da apsorbuje i rasejava zrake, nailazi u negativnom x-pravcu difuzno monohromatsko zračenje intenziteta $I_{x=d}$. Tok zračenja negativnom x-pravcu označen je sa I , a u pozitivnom x-pravcu (izazvan rasejanjem) sa J . Pretpostavlja se, takodje, da je širenje sloja u yz ravni mnogo veće od debljine sloja d , tako da se efekti na granicama sloja mogu zanemariti.



Na sl.2. prikazan je podsloj sloja d debljine dx . Na njega nailazi difuzno zračenje I i zbog toga je sloj dx ozračen u svim mogućim pravcima prema x-pravcu. U tom slučaju dužina puta unutar sloja dx za neki pravac zračenja pod uglom θ iznosi $d\xi = dx/\cos\theta$. Ako se ugaona distribucija intenziteta zračenja koje nai-

lazi na sloj dx označi sa $\frac{\partial I}{\partial \theta}$, pri čemu I_0 označava celokupnu jačinu zračenja u poluprostoru. Da bi se mogla izračunati srednja vrednost dužine puta zračenja u okviru sloja dx , mora se izvršiti integracija preko svih uglova θ od 0 do $\frac{\pi}{2}$. Tako se za tok zračenja I dobija :

$$d\bar{\xi}_I = dx \int_0^{\pi/2} \frac{1}{I_0 \cos \theta} \frac{\partial I}{\partial \theta} d\theta \stackrel{u}{=} u dx \quad (1)$$

i analogno za tok zračenja J sledi

$$d\bar{\xi}_J = dx \int_0^{\pi/2} \frac{1}{J_0 \cos \theta} \frac{\partial J}{\partial \theta} d\theta \quad (2)$$

Izotropna ugaona raspodela difuznog zračenja okarakterisana je time da poseduje u svim pravcima isti intenzitet. U odnosu na neku ravan koja je pogodjena difuznim zračenjem ova ugaona raspodela data je kao

$$\frac{\partial I}{\partial \theta} = 2I_0 \sin \theta \cos \theta \quad (3)$$

odnosno

$$\frac{\partial J}{\partial \theta} = 2J_0 \sin \theta \cos \theta \quad (3)$$

Ako se vrednosti iz jednačine (3) unesu u jednačine (1) i (2) dobije se

$$u = \int_0^{\pi/2} 2 \sin \theta d\theta = 2$$

$$v = \int_0^{\pi/2} 2 \sin \theta d\theta = 2$$

Prema tome za difuzno ozračenje sloja dx važi

uslov

$$\overline{d\xi_I} = \overline{d\xi_J} = 2dx$$

tj. da je srednja dužina puta difuznog ozračenja u-nutar sloja dx veća od geometrijske debljine sloja.

Označimo za odgovarajući medijum koeficijent apsorpcije sa k , a koeficijent rasejanja sa s . U okviru sloja dx se tada pod navedenim uslovima zračenja apsorbuje deo $2dxkI$, a deo $2dxsI$ se gubi rasejanjem unazad. Tok zračenja J gubi rasejanjem u negativnom x -pravcu deo $2dxsJ$. Tako se promena intenziteta toka zračenja I (u negativnom x -pravcu) u sloju elemenata dx može definisati kao

$$-dI = -kI^2dx - sI^2dx + sJ^2dx \quad (4)$$

Analogno razmišljanje dovodi do toga da se promena intenziteta toka zračenja J u sloju elementa dx može definisati kao

$$dJ = -kJ^2dx - sJ^2dx + sI^2dx \quad (5)$$

Zamenom $2k = K$ i $2s = S$ iz (4) i (5) se mogu dobiti osnovne simultane diferencijalne jednačine koje opisuju postupak apsorpcije i rasejanja. Oblik ovih jednačina je :

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (6.a.)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (6.b.)$$

$$\text{Smenom } \frac{S+K}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a$$

prevodimo jednačine (6.a) i (6.b) u oblik pogodan za rešavanje:

$$-\frac{dI}{Sdx} = -aI + J \quad (7.a)$$

$$\frac{dJ}{Sdx} = -aJ + I \quad (7.b)$$

Ako se jednačina (7.a) podeli sa I , a jednačina (7.b) sa J , i zatim se medjusobno saberi, dobija se (uzimajući u obzir da je $J/I = r$):

$$\frac{dr}{Sdx} = r^2 - 2ar + 1 \quad (8.a)$$

ili

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S \int dx \quad (8.b)$$

Ako se integriše duž cele debljine sloja i iskoriste granični uslovi za $x=0$, refleksija podlove

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{x=0} = R_g \quad (9.a)$$

i refleksija uzorka, za $x=d$,

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{x=d} = R \quad (9.b)$$

Integriranje izraza (8.b) putem taščlanjavanja na parcijalni razlomak daje

$$\ln \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})(R - a + \sqrt{a^2 - 1})} = 2Sd \sqrt{a^2 - 1} \quad (10)$$

Uz uslov $d=\infty$, tj. za beskonačno debo sloj, ili što je fizički ostvareno u slučaju netransparentnog sloja konačnih dimenzija refleksija podlove $R_g = 0$ i

$$(-a - \sqrt{a^2 - 1})(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1}) = 0 \quad (11)$$

Raščlanjavanjem prethodne jednačine (11) prema R_∞ dobija se

$$R_\infty = \frac{1}{a + \sqrt{a^2 - 1}} = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} = \frac{S}{S+K+\sqrt{K(K+2S)}} \quad (12)$$

R_{∞} je difuzna refleksiona moć netransparentnog (dovoljno debelog) uzorka. Prema jednačini (12), R_{∞} je jedino funkcija od $\frac{K}{S}$, tj. zavisi od odnosa koeficijenata apsorpcije i rasejanja, ali ne i od njihovih apsolutnih vrednosti.

Raščlanjavajući, međutim, jednačinu (12) po $\frac{K}{S}$ može se doći do oblika

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (13)$$

Jednačina (13) predstavlja remisionu funkciju za difuzno rasejanje koja je danas poznata kao K-M funkcija. K-M funkcija (13) važi samo uz uslov da je koeficijent rasejanja čestice uzorka S blago monotona (sporo rastuća) funkcija od talasnog broja, pa se u dobroj aproksimaciji može predpostaviti i da je $S \approx \text{const}$. Uz ovaj uslov funkcija $F(R)$ predstavlja apsorbancu uzorka jer je tada ona samo funkcija od koeficijenta apsorpcije. Veličina R_{∞} u jednačini (13) koja inače predstavlja reflektancu uzorka, može se odrediti merenjem u odnosu na beli standard čija je reflektanca $R = 1$ i na osnovu relacije

$$R_{\infty} = \frac{I_u S_s}{I_s S_u} \quad (14)$$

u kojoj je I_u - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od uzorka za dato pojačanje na instrumentu S_u , I_s - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od standarda za dato pojačanje na instrumentu S_s .

Uzimajući u obzir izraz (13) i smene $a = \frac{1}{2}(\frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty})$ (15)

$$i b = \sqrt{a^2 - 1} = \frac{1}{2}(\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty}) \quad (16)$$

mogu se odgovarajućim transformacijama dobiti još neke

jednačine pogodne za analizu.

Tako se uvrštavanjem (15) i (16) u (10) uz uslov da je sloj d "beskonačne debljine", dobija se

$$\ln \frac{\left(R - \frac{1}{R_\infty} \right) \left(R_g - R_\infty \right)}{\left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) \left(R - R_\infty \right)} = Sd \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \quad (17)$$

ili rastavljeno po R,

$$R = \frac{\frac{1}{R_\infty} (R_g - R_\infty) - R_\infty (R_g - 1/R_\infty) \exp \{ Sd(1/R_\infty - R_\infty) \}}{(R_g - R_\infty) - (R_g - 1/R_\infty) \exp \{ Sd(1/R_\infty - R_\infty) \}} \quad (18)$$

Difuzna refleksija jednog ovakvog sloja zavisi, dakle, od refleksije podloge R_g , od difuzne refleksione moći R_∞ istog ali "beskonačno debelog" sloja i od produkta Sd koji se naziva moć rasejanja.

Ako se odabere idealno crna podloga, onda je $R_g = 0$ i $R = R_o$, pa se izraz (17) rastavi po Sd i dobija se

$$\ln \frac{1 - R_o R_\infty}{1 - R_o / R_\infty} = Sd(1/R_\infty - R_\infty) \quad (19)$$

Merenjem R_∞ i R_o može se prema jednačini (19) izračunati "moć rasejanja" odnosno pri poznatoj vrednosti debljine sloja d i koeficijent rasejanja S

$$S = \frac{2,303}{d} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \log \frac{R_\infty (1 - R_o R_\infty)}{R_\infty - R_o} \quad (20)$$

Koristeći jednačinu (12) može se odrediti i koeficijent apsorpcije K

$$K = \frac{2,303}{2d} \frac{1 - R_{\infty}}{1 + R_{\infty}} \log \frac{R_{\infty}(1 - R_o R_{\infty})}{R_{\infty} - R_o} \quad (21)$$

Za granični slučaj $K = 0$, tj. kod uzorka koji ne apsorbuju, jednačina (18) vodi neodredjenom izrazu tako da se na osnovu nje vrednosti difuzne refleksije ne mogu odrediti. U tom slučaju polazi se ponovo od diferencijalnih jednačina (6.a) i (6.b) koje za ovaj slučaj glase

$$-\frac{dI}{dx} = -SI + SJ$$

$$\frac{dJ}{dx} = -SJ + SI$$

Integralacija dovodi do rešenja oblika

$$R = \frac{(1 - R_g)Sd + R_g}{(1 - R_g)Sd + 1}$$

ili za slučaj crne podloge ($R_g = 0$) sledi

$$R = R_o = \frac{Sd}{Sd + I} \quad (22)$$

Za granični slučaj $S = 0$, tj. za uzorke koji ne rasejavaju zrake, jednačina (18) takodje vodi neodredjrenom izrazu. I u ovom slučaju polazi se od diferencijalnih jednačina (6.a) i (6.b) koje za ovaj slučaj glase

$$-\frac{dI}{dx} = -KI$$

$$\frac{dJ}{dx} = -KJ$$

Integraljenje dovodi do rešenja

$$R = R_g e^{-2Kd} \quad i \quad R_{\infty} = 0 \quad (23)$$



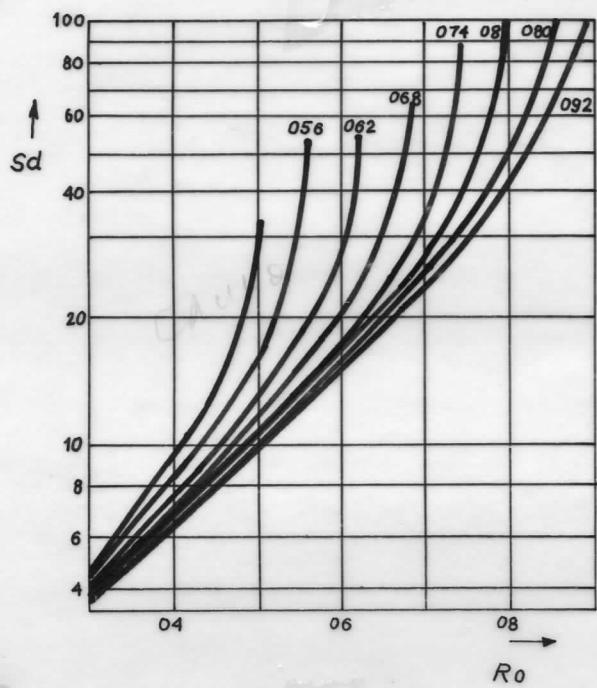
ili za slučaj crne podloge $R_g = 0$, $R = R_\infty = 0$.

Medjutim, slučaj da moć difuzne refleksije bude jednaka nuli, $R_\infty = 0$, se ne može ostvariti u praksi zbog minimalnog (bar molekularnog) rasejanja prodirućeg zračenja. Na ovom se bazira i nemogućnost ostvarenja apsolutno crne boje.

Takodje se u praksi ne može ostvariti moć difuzne refleksije jednaka jedinici, $R_\infty = 1$, zbog uvek prisutnih zagadjenja uzoraka, što neophodno vodi povećanju apsorpcije, a što isključuje i postojanje apsolutno bele boje.

Jednačine (17), (18) i (19) povezuju veličine R , R_∞ , R_o , R_g , S_d jednu sa drugom. Da bi se mogle upotrebiti neophodno je da se izmerene vrednosti unesu u neku od datih jednačina i da se izvrši razvoj po nepoznatoj. Ovaj proces je zbog složenosti samih jednačina veoma komplikovan, pa se pokazalo kao korisno da se jednačine prikažu u vidu delova rešenja grafički ili putem tabela, tako da se tražena veličina može direktno očitati uz pomoć izmerenih parametara.

Na sl. 3. kao primer gore navedenog prikazan je dijagram za direktno očitavanje vrednosti "moći rasejanja". Na njemu je "moć rasejanja" S_d naneta kao funkcija od R_o - refleksije ispred crne podloge za razne vrednosti R_∞ kao parametra u logaritamskom odnosu. Ako je uz to poznata i debljina sloja d , može se odrediti i koeficijent rasejanja S .



Sl. 3.

II.2. HIPERBOLIČNO REŠENJE PO KUBELKA I MUNKU

Kubelki je uspelo da nadje eksplisitna rešenja u hiperboličnom obliku svih interesantnih varijabli. On polazi od jednačine (8.b) za koju je poznato da opšte rešenje integrala glasi

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = - \frac{2}{\sqrt{4a^2 - 4}} \operatorname{Ar} \left(\operatorname{cth} \frac{2r - 2a}{\sqrt{4a^2 - 4}} \right) = \frac{1}{b} \operatorname{Ar} \left(\operatorname{cth} \frac{a - r}{b} \right) \quad (24)$$

pri čemu je $b = \sqrt{a^2 - 1}$. U daljem radu u jednačini (24) figuriše arcth . Ovo sledi iz uslova, što se može i dokazati, da je argument $\frac{(a - r)}{b} \geq 1$, što se poklapa sa uslovom za korišćenje arcth , a koji glasi $-1 \geq x \geq 1$,

Potraži se odredjeni integral izraza (24) u graničama debljine sloja d i uz (9.a) i (9.b) dobija se

$$\int_0^R \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = \frac{1}{b} \left(\operatorname{arcth} \frac{a - R}{b} - \operatorname{arcth} \frac{a - R_g}{b} \right) \quad (25)$$

Na osnovu relacije $\operatorname{arcth}x - \operatorname{arcthy} = \operatorname{arcth} \frac{1 - xy}{x - y}$ može se iz (25) dobiti

$$S_d = \frac{1}{b} \operatorname{arcth} \frac{b^2 - (a - R)(a - R_g)}{b(R_g - R)} \quad (26)$$

a iz toga i

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \operatorname{cthb} S_d)}{a + b \operatorname{cthb} S_d - R_g} \quad (27)$$

Jednačina (26) identična je sa jednačinom (17).

Pri idealno crnoj podlozi, $R_g = 0$, $R = R_o$, izrazi (26) i (27) prelaze u oblik

$$Sd = \frac{1}{b} \operatorname{arcth} \frac{1 - aR_o}{bR_o} \quad (26.a)$$

$$R_o = \frac{1}{a + b \operatorname{ctgh} Sd} = \frac{\operatorname{sh} b Sd}{a \operatorname{sh} b Sd + b \operatorname{ch} b Sd} \quad (27.a)$$

Jednačine (27.a) i (26.a) identične su sa jednačinama (18) za $R_g = 0$ i (19).

Ovim postupkom moguće je dalje izvesti niz jednačina rešenih preko hiperboličnih funkcija, za koje se pokazuje da imaju analognu jednačinu u okviru eksponencijalnog rešenja po K-M. Ova istovetnost rešenja dobijena na dva različita načina, ujedno i dokazuje ispravnost K-M teorije.

Na sledećoj strani data je tabela svih korisnih jednačina.

Često se, međutim, umesto ovih izvedenih i relativno tačnih jednačina koriste "približne jednačine" koje najčešće zadovoljavaju praktične potrebe. Ovo važi posebno za uslove "minimalne moći rasejanja" $Sd \approx 0$, ili pri minimalnoj apsorpciji.

Ove približne jednačine mogu se izvesti ukoliko se izvrši razvoj u red hiperboličnih funkcija, pa se viši članovi reda odbace. Najpraktičnije jednačine refleksione spektroskopije (26.a), (27.a), (28) i (29), ukoliko se uzme samo prvi član reda, dobijaju sledeći oblik

$$R_o \underset{\substack{(a \rightarrow 1) \\ (Sd \rightarrow 0)}}{\approx} \frac{Sd}{aSd + 1} \approx \frac{Sd}{Sd + 1} \quad (27.b)$$

$$T \underset{\substack{(a \rightarrow 1) \\ (Sd \rightarrow 0)}}{\approx} \frac{1}{aSd + 1} \approx \frac{1}{Sd + 1} \quad (28.b)$$

$$\frac{S_d}{(a \rightarrow 1)} \underset{20}{\approx} \frac{R_o}{1 - R_o a} \underset{20}{\approx} \frac{R_o}{1 - R_o} \quad (26.b)$$

$$\frac{S_d}{(a \rightarrow 1)} \underset{20}{\approx} \frac{1 - T}{T} \quad (29.b)$$

gde je $T = \frac{I(x=0)}{I(x=d)}$

propustljivost sloja (transparencija).

TABELA 4.

$$R = f(S_d, R_g, R_\infty) = \frac{1 - R_g(a - b \operatorname{ctgh} b S_d)}{a + b \operatorname{ctgh} b S_d - R_g} \quad (27)$$

$$R_o = f(S_d, R_\infty) = \frac{1}{a + b \operatorname{ctgh} b S_d} = \frac{\sinh b S_d}{a \sinh b S_d + b \cosh b S_d} \quad (27.b)$$

$$T = f(S_d, R_\infty) = \frac{b}{a \sinh b S_d + b \cosh b S_d} \quad (28)$$

$$S_d = f(R, R_g, R_\infty) = \frac{1}{b} \operatorname{Ar} \operatorname{ctgh} \frac{b^2 - (a - R)(a - R_g)}{b(R_g - R)} \quad (26)$$

$$S_d = f(R_g, R_\infty) = \frac{1}{b} \operatorname{Ar} \operatorname{ctgh} \frac{1 - a R_o}{b R_o} \quad (26.a)$$

$$S_d = f(T, R_\infty) = \frac{1}{b} (\operatorname{Ar} \sinh \frac{b}{T} - \operatorname{Ar} \sinh b) = \frac{1}{b} (\operatorname{Ar} \sinh \frac{b}{T} + \ln R_\infty) \quad (29)$$

$$R_o = f(T, R_\infty) = a - \sqrt{T^2 + b^2} \quad (30)$$

$$T = f(R_o, R_\infty) = \sqrt{(a - R_o)^2 - b^2} \quad (31)$$

$$R_\infty = f(R_o, T) : a = \frac{1 - R_o^2 - T^2}{2 R_o} \quad (32)$$

$$R = f(R_o, R_g, R_\infty) = \frac{R_o - R_g (2aR_o - 1)}{1 - R_o R_g} \quad (33)$$

$$R_o = f(R, R_g, R_\infty) = \frac{R - R_g}{1 - R_g(2a - R)} \quad (34)$$

$$R_\infty = f(R, R_o, R_g) : a = \frac{1}{2}(R + \frac{R_o - R + R_g}{R_o R_g}) \quad (35)$$

$$R = f(R_o, R_g, T) = R_o + \frac{T^2 R_g}{1 - R_o R_g} \quad (36)$$

$$T = f(R, R_o, R_g) = (R - R_o)(\frac{1}{R_g} - R_o) \quad (37)$$

Pri korišćenju jednačina priloženih u tabeli 1, potrebno je pridržavati se nekih pretpostavki koje potiču od početnih zamisli K-M i to:

- a. Matrica rasejavajućih čestica mora biti ista kao i medijum iz kojeg zračenje pada na površinu sloja tako da ne bi nastali dodatni gubici refleksije zbog razlike u indeksima prelamanja.
- b. Veći delići sloja moraju da poseduju takvu funkciju raspodele svojih uglova naspram makroskopske površine da i na površini dodje do "idealno"- difuzne refleksije.
- c. Rasejavajuće čestice moraju biti homogene raspoređene unutar celog sloja, tako da S i K budu konstantne duž cele debljine sloja.

Često se dešava u praksi da je gustina sloja praha neravnomerna. Za ovaj slučaj i koeficijent absorpcije (K) i koeficijent rasejanja (S) su funkcije

od položaja (x). $S(x)$ i $K(x)$ nisu unapred poznate, ali se mogu za konkretnе slučajeve izračunati refleksije i propustljivost tih nehomogenih slojeva. Najjednostavniji slučaj iz ove grupe je za $K(x)/S(x) \approx \text{const.}$ tj. kada su S i K isto zavisni od položaja x . Za ovakav sloj "moć rasejanja" nije S_d , već je data kao

$$P = \int_0^d S(x) dx .$$

Tako za ovaj slučaj sve jednačine iz tabele 1. ostaju iste, samo se umesto S_d zamjenjuje P .

U ovom radu pretpostavlja se važenje uslova (c) pa složeniji slučajevi nehomogenosti sloja neće biti uzeti u razmatranje s obzirom da prevazilaze domen rada.

II.3. EKSPERIMENTALNO ISPITIVANJE

KUBELKA - MUNKOVE TEORIJE

Da bi se u praksi ispitivala valjanost K-M teorije mora se najpre ispitati do koje se mere mogu ispuniti preduslovi postavljeni u teoriji, odnosno da li realni eksperimentalni uslovi merenja ograničavaju primenu teorije ili je čak možda isključuju.

OPTIČKA GEOMETRIJA MERNOG UREDJAJA

Jednačine K-M teorije izvedene su pre svega, uz osnovnu pretpostavku da se koristi difuzno zračenje. Za prijem difuzno reflektovanog zračenja potrebna je integracija preko polusfere prostora iznad

uzorka. Konstrukcija mernog uredjaja na potpuno takvom principu je teško ostvarljiva. Radi toga su izvedeni specijalni merni uredjaji koji ograničavaju snimanje na uslove pri kojima se uzorak difuzno ozračuje a odgovor usmereno preuzima i obrnuto, ili se čak usmereno i ozračuje i preuzima.

Tako su konstruisana tri principijelno različita uredjaja a koji odgovaraju mogućnostima na koje je ukazano u poglavlju I.2.:

- a) Spektralni fotometar sa refleksionim dodatkom za ozračavanje pod uglom od 45° , a vertikalno preuzimanje ($_{45}R_o$)
- b) Spektralni fotometar sa fotometričnom kuglom (Ulbricht-ovom kuglom), za difuzno ozračenje, a vertikalno preuzimanje ($_dR_o$).
- c) Spektralni fotometar sa fotometričnom kuglom za vertikalno ozračavanje , a difuzno preuzimanje ($_oR_d$).

Nizom eksperimenata je pokazano da se rezultati merenja difuzno reflektovanog zračenja, putem sva-ke od ovih metoda , dobro slažu i da je njihovo po-dudaranje u granicama dozvoljenih grešaka metoda.Na taj način je utvrđena praktična nezavisnost merenja od optičke geometrije uredjaja. Ovo ujedno znači da sva tri tipa merenja uglavnom daju rezultate na ko-je se zadovoljavajućom aproksimacijom može primeniti K-M teorija./1/.

Medjutim, ovaj se zaključak ne može generalno

uopštiti. Za vrednosti reflektance $R_\infty < 0,6$ samo je geometrija dR_0 davana vrednosti na koje se može striktno primeniti K-M teorija. Geometrije $0^R_d i 45^R_0$ daju rezultate koji pokazuju rastuće odstupanje od K-M teorije. Ova činjenica dovodi u sumnju ispravnost K-M teorije za slučaj povećane apsorpcije (smanjenje refleksije).

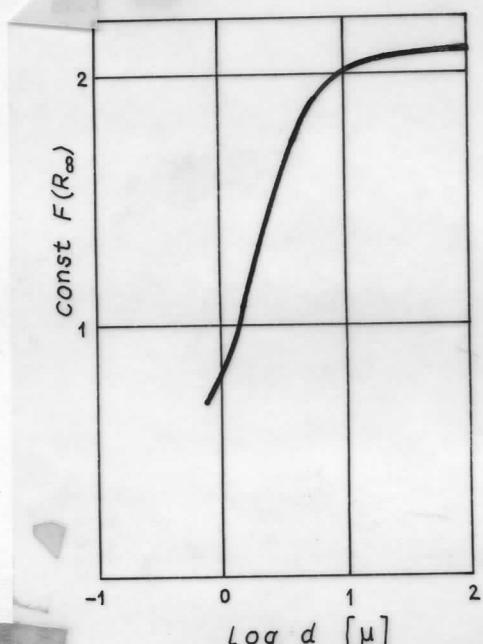
Odstupanje u rezultatima objašnjava se činjenicom da u praksi nikada ne postoji samo difuzna refleksija, već postoje i ogledalski delovi površinske refleksije. Intenzitet ogledalski reflektovanog zračenja zavisi od geometrije merenja (za staklo pri vertikalnom ozračenju deo ogledalske refleksije iznosi 4%, a pri difuznom ozračenju čak 9,2%). Uticaj ogledalske refleksije za visoke vrednosti R_∞ se stvarno može zanemariti, što je i pretpostavka K-M teorije, ali se za male vrednosti R_∞ ne može zanemariti, što i dovodi do odstupanja od K-M teorije.

Razlike u rezultatima mogu nastati (čak i kod uredjaja iste geometrije merenja) zbog eventualnih razlika u veličini efektivne površine detektora i odstojanju od uzorka, tj. razlika u veličini obuhvaćenog ugla prijema, što je ipak praktična, a ne principijelna teškoća.

ZAVISNOST KUBELKA - MUNKOVE

FUNKCIJE OD VELIČINE ZRNA

Zavisnost K-M funkcije od veličine zrna prikazana je na sl. 5.



Slika 5.

Funkcija $F(R_\infty)$ najpre nago lo raste sa porastom dimenzija čestice, da bi kod vrednosti $d \approx 10$ postala nezavisna od d .

Ako se rezimiraju rezultati K-M teorije, može se doći do sledećeg zaključka:

Pod podobnim eksperimentalnim uslovima može se pomoću teorije K-M dobiti pored "tipične krive

boje" i kriva funkcionalne zavisnosti odnosa koeficijenta apsorpcije i rasejanja od talasne dužine, odakle dalje sa dobrom aproksimacijom i sama apsorpciona kriva.

Na osnovu ovog poslednjeg, mogu se odrediti odgovarajuće apsorpcione trake kristalnih uzoraka u njihovim samostalnim fazama.

Pri snimanju se regularni delovi refleksije eliminisu razblaživanjem uzorka sa pogodnim belim standardom, kao i odgovarajućim specijalnim uredjajima koji difunduju inicijalno zračenje. Koeficijent rasejanja standarda treba da je u ispitivanoj spektralnoj oblasti konstantan ili da je blaga monotona funkcija od talasnog broja. Ako to nije obezbedjeno, koefici-

jen rasejanja standarda pri datoj veličini zrna se mora posebno meriti.

II.4. BELI STANDARDI

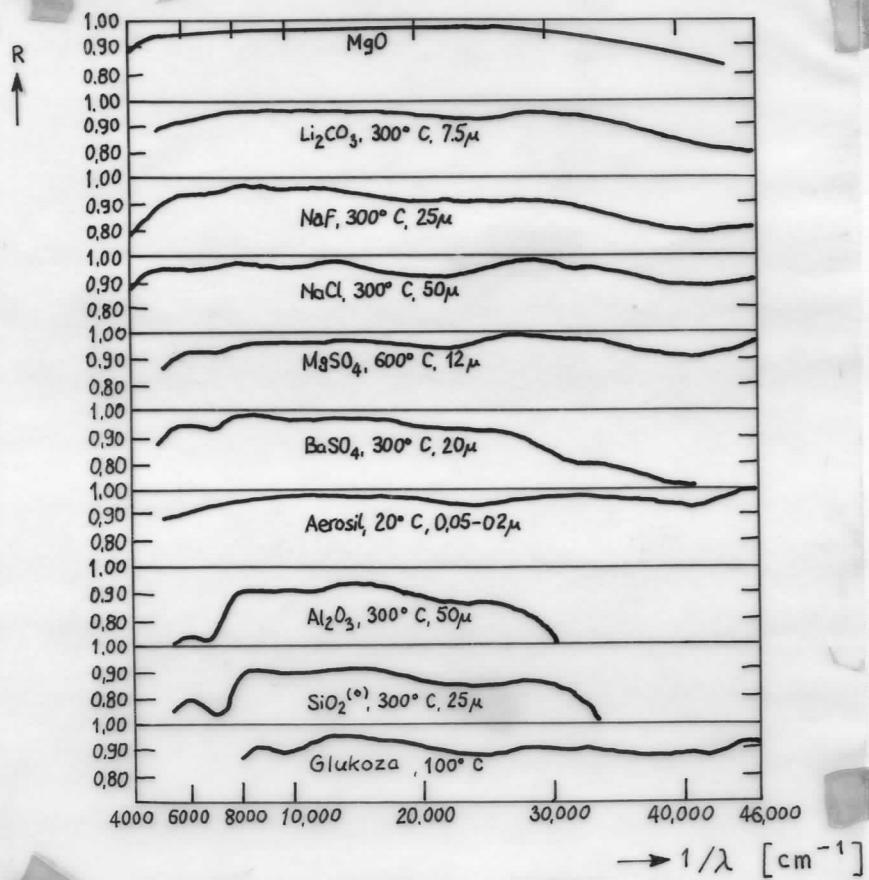
Neko telo zapaža se kao belo (sivo, crno) ako ono zrači povratno sve komponente upadnog snopa belog svetla istim intenzitetom. Pri tome je absolutna veličina tog intenziteta merodavna za stepen sivog izmedju belog i crnog.

Ukoliko za domen talasnih dužina u okviru vidljivog dela spektra važi uslov da je refleksiona moć tela $R_{\infty} = 1$, tada to telo nazivamo "absolutno belim". U praksi ovaj slučaj nemoguće je ostvariti zbog zagajenja supstanci, pa makar to bilo i u mikrokoličinama (tako se npr. u papirnoj industriji kao bele smatraju supstance absolutne refleksione moći $R = 0,89$).

Na slici 6. su date krive absolutnih refleksionsih moći grupe "čistih" belih supstanci./1/

Očigledno je da će MgO u domenu vidljive svetlosti može smatrati absolutno belom supstancom, jer je grafik gotovo prava linija čija je vrednost absolutne refleksione moći $R_{\infty} \approx 0,98$. Zbog ove osobine MgO se preporučuje u literaturi kao najbolji beli standard koji se koristi pri određivanju difuzne refleksione moći nekog obojenog kompleksa.

Kao takav korišćen je kao standard i pri snimanju u ovom radu.



Slika 6.

II.5. RAZBLAŽIVANJE

Metoda kojom se može eliminisati deo regularne remisije može se nazvati "metoda razredjivanja (razblaživanja)". Prah koji treba da se ispita, razredi (razblaži) se (drobljenjem ili mešanjem) sa nekim indiferentnim neapsorbujućim standardom (MgO , NaCl , BaSO_4 , SiO_2 , ...). Ova metoda omogućuje primenu K-M teorije i za male vrednosti reflektance R_∞ , odnosno da se eliminiše velika ogledalska refleksija ili poveća "refleksiona moć" kod jako apsorbujućih uzoraka.

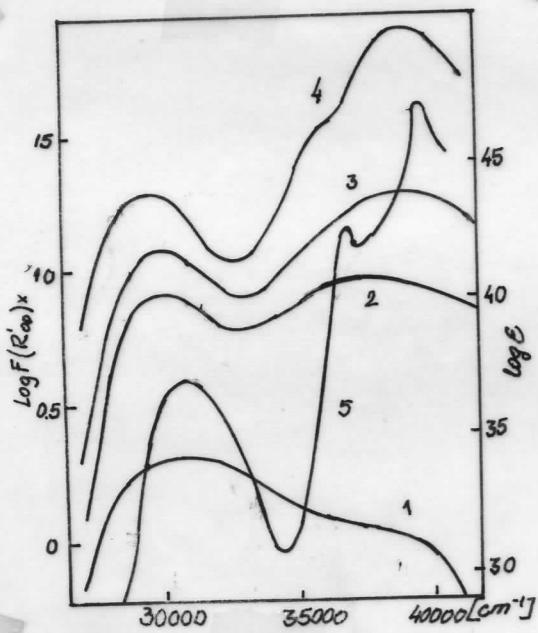
Razblaživanju se može pristupiti na razne načine:

1. Uzorak se izdrobi sa viškom standarda i meša sve dok mešavina ne postane homogena. Pri tome postoje dva granična slučaja. Ili se dobije jedna jednostavna homogena mešavina kristalita (pr. Cr_2O_3 i MgO), ili se uzorak na površini standarda molekularno-disperziono adsorbuje, što je po pravilu slučaj kada se organski čvrsti elementi izdrobe sa neorganskim standardom. U tim slučajevima se dakle meri spektar refleksije adsorbovanog elementa, koji se od neadsorbovanog čistog uzorka može veoma razlikovati.
2. Vrši se adsorbcija uzorka, rastvorenog u in-diferentnom rastvaraču, na standardu.
3. Vrši se adsorbcija uzorka iz gasnog stanja na standardu.

U sva tri slučaja se dobije isti spektar refleksije molekularno-disperziono adsorbovanog elementa, ako je površina standarda dovoljno velika da bi omogućila molekularno-disperzionu adsorbciju. Spektar pri ovom snimanju zavisi od stepena razblaživanja. Primer je slika 7. koja pokazuje spektar antrahinona u razredjenom alkoholnom rastvoru pored adsorbovanog antrahinona na NaCl pri raznim vrstama razredjivanja.

Nanet je logaritam funkcije $K \cdot M F(R'_{\infty})$ prema jednačini (13) podeljen molarnim razlomkom x , kao funkcija talasnog broja i za različita razredjivanja antrahinona sa NaCl kao parametrom. Vidi se, kako se

sa rastućim razblaživanjem pojavljuje spektar refleksije antrahinona sa dve glavne trake pri 29600 i 39000cm^{-1} . Kod molarnih razlomaka ispod $3 \cdot 10^{-4}$ spektar postaje nezavisan od stepena razblaženja i u mnogome liči na spektar alkoholnog rastvora.



Slika 7. Spektri ref-

leksije nerazredjenog antrahinona (1); (2) adsorbovanog na NaCl ($x=1,26 \cdot 10^{-2}$) (3) $x=5,0 \cdot 10^{-3}$; (4) ($x = 1,9 \cdot 10^{-4}$); (5) spektar providnosti u razredjenom etanolnom rastvoru. / 1 /.

Tada imamo spektar na površini NaCl adsorbovanog pojedinačnog molekula, što se takođe dobije, ako se antrahinon adsorbuje na NaCl iz razredjenog rastvora. dalje se može videti, da spektar refleksije nerazredjenog čistog antrahinona ne pokazuje nikakvu sličnost sa pravim spektrom. Naročito su kratkotalasna ograničenja veoma snižena, čemu je delimično razlog deo regularne refleksije.

Metodom razblaživanja ostvareni su sledeći uslovi:

- Koefficijenti rasejanja mešavine su dati samo koefficijentima sredstva za razblaživanje. Poš-

to se ovi uvek mogu meriti, mogu se i koeficijenti apsorpcije K_R izračunati iz K-M teorije.

- b. Pri relativnom merenju u odnosu na čisto sredstvo za razblaživanje, eliminisu se eventualna odstupanja od izotropne raspodele rasjemanja, tako da je merenje nezavisno od geometrije mernog uredjaja.
- c. Moć refleksije sredstva za razblaživanje se može lako izmeriti u odnosu na klasičan beli standard, tako da je moguć preračun relativnih rezultata merenja u absolutne vrednosti. To je važno za sve kvantitativne obrade K-M teorije.
- d. Regularni delovi refleksije nisu bitni pri merenju razblaženog uzorka, naspram čistog sredstva za razblaživanje.
- e. Ako se element koji treba ispitati adsorbuje molekularno-disperziono na višku standarda (kao što je slučaj kod organskih elemenata), tada nastaje i zavisnost koeficijenta apsorpcije od veličine zrna, tj. zavisnost K-M funkcije od veličine zrna.

III.6. ZAVISNOST KUBELKA-MUNKOVE FUNKCIJE OD KONCENTRACIJE

Za jednostavno eksperimentalno ispitivanje K-M teorije je naročito povoljna tzv. "moć refleksije" R_∞ pri beskonačnoj debljini sloja, koja (moć reflek-

sije) se lako može izmeriti i iz toga izračunati K-M funkcija $F(R_\infty)$ po jednačini (13). R_∞ je po jednačini (12) funkcija odnosa K/S , a ne samih pojedinačnih vrednosti K i S . Pri tome se pretpostavlja da se koeficijent apsorpcije i koeficijent rasejanja menjaju istom brzinom u zavisnosti od koncentracije, bar dok čestice poseduju dovoljan razmak izmedju sebe. U ovom slučaju se jednačina (12) može pisati kao

$$R_\infty = R_\infty \left(\frac{K_0 c}{S_0 c} \right) = R_\infty \left(\frac{K_0}{S_0} \right),$$

što znači da bi R_∞ trebalo da bude nezavisno od koncentracije. To je potvrđeno merenjima Blevin-a i Brown-a i to kako za bele i za pigmentne suspenziјe u vodi odnosno u terpentinovom ulju tako i za bele standarde u vazduhu u obliku praha, pri čemu je gustina pakovanja menjana kompresijom do visokih pritisaka (13 - 334 atm). R_∞ se pokazalo, naročito kod bezbojnih elemenata u jednoj izuzetno velikoj oblasti koncentracije u okviru tačnosti merenja od 1%, kao konstantno. I u vazdušnoj matrici su pronadjene slično velike oblasti nezavisnosti R_∞ od koncentracije, tek kod još većih koncentracija je R_∞ primetno opalo, što su autori time obrazložili da za koeficijent rasejanja proporcionalnost $S = S_0 c$ nije više ispunjena.

Nasuprot tome Shatz tvrdi da je R_{∞} prahova u vazduhu kao matrici u oblasti od 20 do 4800 atm u mnogome zavisno od pritiska, a difuzna moć refleksije oksida (pr. Al_2O_3 ; MgO ; BaSO_4 ...) opada sa rastućim pritiskom primetno, naročito u bliskom IR. Regularni deo se, nasuprot tome, slabo povećava sa rastućim pritiskom. Opažanja se tumače pretpostavkom, da povećanjem gustine pakovanja deo totalno reflektovanog dela zračenja u unutrašnjosti čestice opada, što opet vodi tome da koeficijent rasejanja nije više proporcionalan sa koncentracijom.

Nezavisnost R_{∞} od koncentracije, koja se očekuje, važi samo za monohromatsko zračenje, pošto su K i S na različite načine zavisni od λ . Funkcija K-M (13) mora zbog toga takodje da bude funkcija talasne dužine.

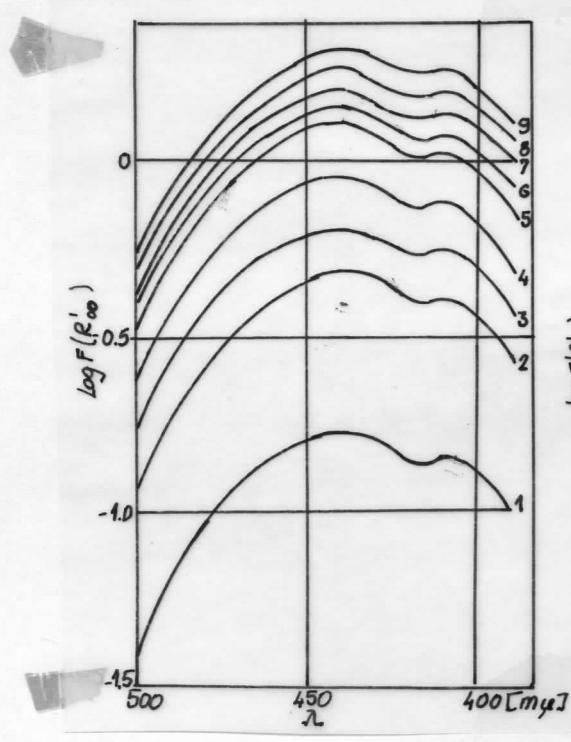
Ako se $F(R_{\infty})$ ispita kap funkcija talasnog broja u nizu razblaživanja u oblasti koncentracije, u kojoj više nije moguće promenljivo delovanje adsorbovanih molekula (velika površina standarda), to se u logaritamskoj razmeri dobije niz paralelnih krivih kao što su date na slici 8. Ovde se radi o flavazinu, koji je adsorbovan na štirku iz rastvora različitih koncentracija. Iz koncentracije prvobitnog rastvora i iz izcentrifugiranog krajnjeg rastvora može se izračunati površinska koncentracija u mol/g adsorbensa. Pokazalo se, da se ove krive mogu dovesti do poklapanja paralelnim pomeranjem u pravcu ordinate.

To pokazuje eksperimentalnu potvrdu važnosti K-M funkcije

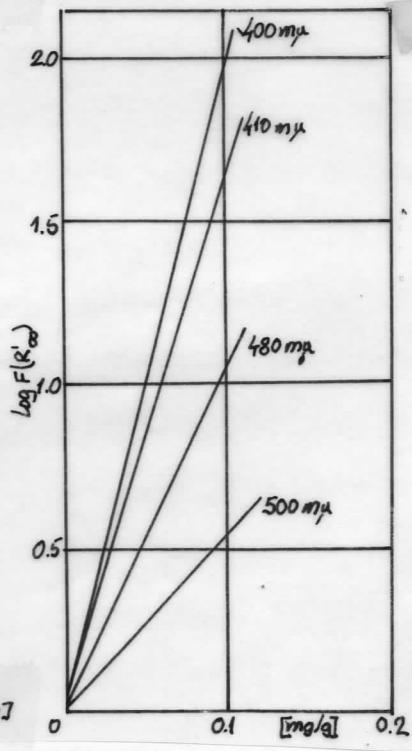
$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S}, \quad (A)$$

pošto je koeficijent rasejanja S praktično određen za sve nizove razblaživanja važećim standardom (štirak), a koeficijent apsorpcije bi pod načinjenim uslovima (mala koncentracija i velika površina standarda) trebao da bude proporcionalan sa koncentracijom adsorbovanog elementa, pošto je utvrđeno da Lambert-Berov zakon važi i u rastvoru.

Ako se $F(R'_{\infty})$ za datu talasnu dužinu naneće u zavisnosti od površinske koncentracije c , dobijaju se prave sa slike 9., koje pokazuju da je $F(R'_{\infty})$ stvarno proporcionalno sa površinskom koncentracijom adsorbovanog elementa.



Sl. 8.



Sl. 9.

Sl. 8. Logaritam K-M funkcije $F(R'_{\infty})$ kod flavazina, adsorbovanog na štirku pri različitim površinskim koncentracijama od otprilike 0,01 do 0,1mg/g adsorbensa. /1/.

Sl. 9. Zavisnost funkcije $F(R'_{\infty})$ sa sl.8. od koncentracije za različite talasne dužine /1/.

Možemo K-M funkciju u ovom slučaju napisati:

$$F(R'_{\infty}) \sim \frac{\varepsilon c}{S} \quad \log F(R'_{\infty}) = \log c + C \quad (B)$$

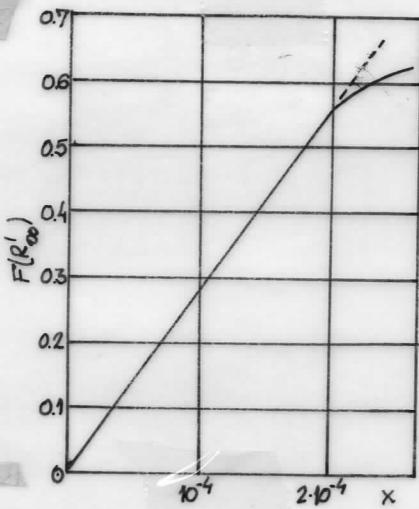
Jednačina (B) odgovara Lambert-Berovom zakonu $E = \varepsilon cd$ pri merenju prozirnosti. U oba slučaja se radi o graničnom zakonu za visoko razblaživanje. Oblast u kojoj ovo važi je različita od jednog slučaja do drugog. Važno je monohromatsko zračenje, zato što i ε i S zavise od talasne dužine. pretpostavka je još da se "razblaživanjem" eliminiše eventualno postojeći deo površinske refleksije.

U stvari bi u jednačinama (A) i (B) absolutna moć refleksije R_{∞} trebala da stoji umesto izmerene relativne moći refleksije R' . Samo ako je sopstvena apsorpcija sredstva za razredjivanje minimalna možemo da opazimo u jednačini (B) traženu linearnost izmedju $F(R'_{\infty})$ i c pri datoj talasnoj dužini (sl.10.) Ako sredstvo za razblaživanje odnosno adsorbens posebuje primetnu sopstvenu apsorpciju, tada se ova ne eliminiše, ako se razredjena proba meri naspram čistog sredstva za razblaživanje kao standarda.

Proizilazi da bi kod svih kvantitativnih pri-

mena K-M funkcije trebalo primeniti isključivo apsolutnu moć refleksije

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S}$$



Sl. 10. K-M granična ravan $F(R_{\infty})$ kod pirena, adsorbovanog na NaCl, pri $\tilde{\nu} = 29500 \text{ cm}^{-1}$ kao funkcijom molekularnog razlomka.

III. EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. OSNOVNA POSTAVKA UREDJAJA

Za snimanje difuznih refleksionih spektara korišćen je sistem sastavljen od sledećih osnovnih komponenti:

1. svetlosni izvor
2. filter
3. monohromator
4. čelija za difuznu refleksiju
5. fotomultiplikator
6. jednosmerni ispravljač visokog napona
7. merni instrument

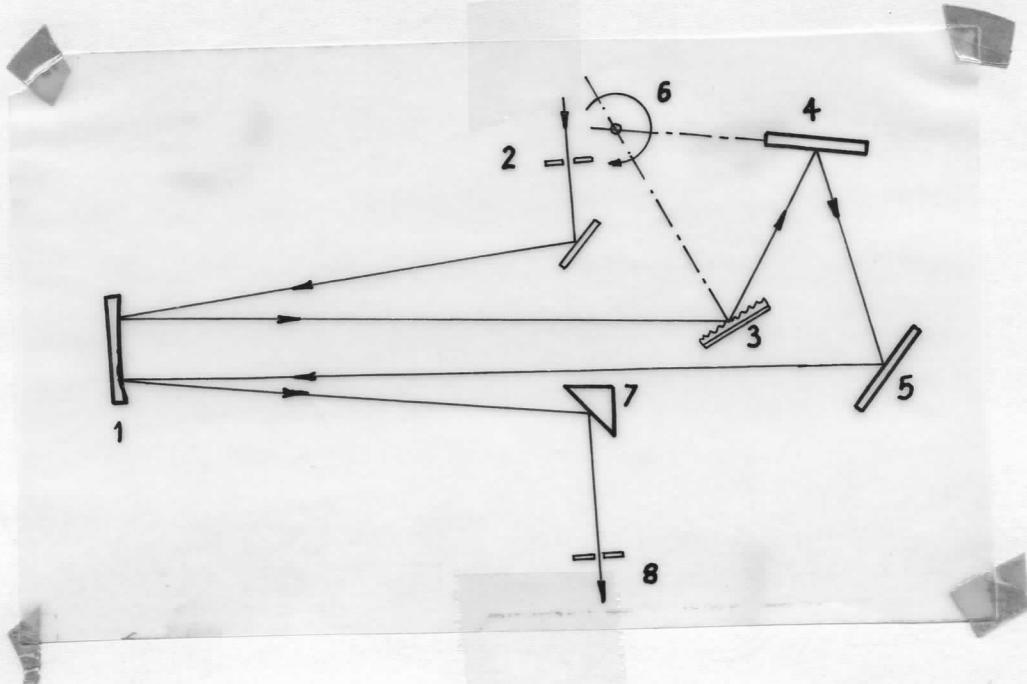
Kao svetlosni izvor za ultraljubičasto područje (do 380nm) korišćena je vodonična lampa, a u oblastima većih talasnih dužina sijalica sa volframovim vlaknom.

Pri merenjima su sukcesivno korišćeni sledeći filtri:

UG-1	za interval od	200-380nm
WG-1	za interval od	380-680nm
OG-5	za interval od	680-1000nm

Kao izvor monohromatske svetlosti u celom intervalu od 200-1000nm (odносно $45000-10000\text{cm}^{-1}$) korišćen je monohromator SPM-2 (Zeiss, Jena) sa optičkom rešetkom od 650 zareza po milimetru. Njegova optička šema data je na slici 11. Prilikom snimanja otvor iz-

lazne pukotine je iznosio $0,30\text{mm}$, što odgovara rezoluciji od $\Delta\lambda = 1,2\text{nm}$.

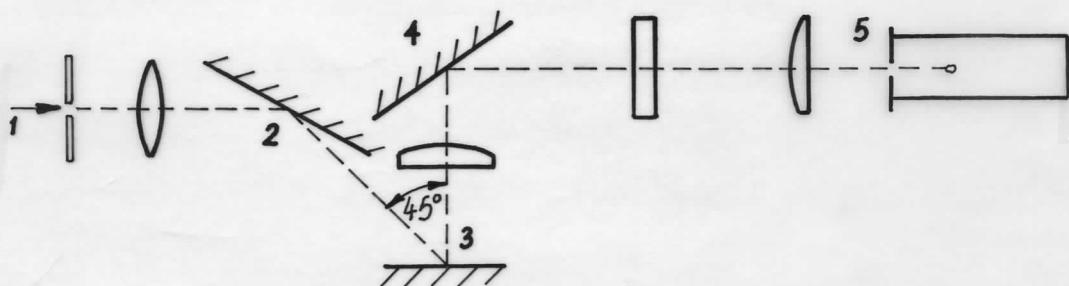


Sl. 11. Optička šema monohromatora SPM-2

1. parabolično ogledalo
2. ulazna pukotina
3. refleksiona rešetka
4. Vadsvortovo ogledalo
5. autokolimaciono ogledalo
6. zajednička obrtna osa za rešetku i Vadsvortovo ogledalo
7. refleksiona prizma
8. izlazna pukotina

Refleksiona čelija korišćena kao adapter za snimanje difuzne spektroskopije bila je geometrijskog tipa 45° . Optička šema korišćene refleksione čelije kod koje se uzorak osvetljava pod uglom od 45° prema normali na njegovu površinu, a rasejana svetlost

detektuje u pravcu normale, data je na slici 12. Svi delovi su smešteni u metalno kućište čiji je unutrašnji zid taman (kako bi se izbegli refleksi od zidova kućišta koje bi prouzrokovali zraci reflektovani od uzorka pod uglom različitim od ugla 0°). Sa donje strane kućišta je otvor prečnika 15mm. Na njega se prislanja uzorak kojeg sa druge strane pritiska opružni žig. Na taj način uzorak dobro naleže, a time je onemogućen i prodor spoljašnjeg svetla u kućište. Izmedju uzorka i fotoćelije može se postaviti dodatni filter (F) koji eliminiše sekundarno nekoherentno zračenje (npr. kod fluoroescirajućih površina uzorka).



Sl. 12. : Optička šema refleksione celije

R-45/0

1. ulazna dijafragma
2. ogledalo
3. uzorak
4. ogledalo

5. detektor (fotomultiplikator)

Kao detektor korišćen je fotomultiplikator EMI 9529B.

Kao izvor visokog napona za fotomultiplikator-ske cevi korišćen je jednosmerni ispravljač "Bertran Associates", model 205-03. Njegove ulazne karakteristike su: napon $220 \pm 10\%$ i frekvencija naizmenične struje 50-60Hz, dok se na izlazu može dobiti odabranji jednosmeran napon u intervalu od 0 do 3000V i struje jačine od 0 do 10mA. Korišćeni radni napon je po pravilu iznosio 1kV i predstavljaо je najoptimalniji odnos izmedju osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mernim instrumentom tipa PHILIPS DC microvoltmetar PM 2436/06 . On ima veoma pogodne performanse za ovakva merenja jer mu je strujni opseg od 1A do 10pA.

III.2. PRIPREMA UZORAKA, SNIMANJE

I OBRADA SPEKTARA

Eksperimentalni cilj ovog rada je bio da se snimanjem difuznih refleksionih spektara uzoraka, najpre u nerazblaženom stanju, a zatim u razblaženom stanju (razblaženje se kretalo od 20% do 99,9% belog standarda), da bi se odredila optimalizacija uslova razblaženja kristalnih kompleksa sa S-metiltiosemikarbazonima u cilju primene teorije Kubelka i

Munka.

2.1. ODABRANI OSNOVNI UZORCI I STANDARD

Odabrani osnovni uzorci su Cu(HI)ClO_4 i $\text{Cu(L-8)NH}_3\text{ClO}_4$.

Cu(HI)ClO_4 je novosintetizovano jedinjenje na bazi bakra i nastaje reakcijom toplih alkoholnih rastvora bakar (II) soli i S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida.

Drugi uzorak je $\text{Cu(L-8)NH}_3\text{ClO}_4$ koji nastaje reakcijom smeše toplih rastvora odgovarajućih soli u etanolu i S-metiltiosemikarbazona 8-hinolinaldehida u vodenom rastvoru amonijaka.^{/5/}

Sintetizovani kompleksi su stabilni na vazduhu. U sprašenom stanju imaju karakterističnu tamno-zelenu boju. Male su tvrdoće, a gustina im se kreće od $1,50\text{g/cm}^3$ do $1,80\text{g/cm}^3$. Dobro se rastvaraju u metanolu i dimetilformamidu, a slabo u vodi. Pokazuju paramagnetična svojstva, sa efektivnim magnetnim momentima (u magnetonima Bora):

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{Cu(HI)ClO}_4} = 1,01, \quad \mu_{\text{eff}}^{\text{Cu(L-8)NH}_3\text{ClO}_4} = 1,90$$

Odabrani beli standard je MgO , čije je prirodno ime periklas. Molekulska težina mu je 40,31. Bezbojan je. Struktura mu je kubna. Indeks prelamanja mu je 1,736, gustina 3,58 na 25°C , tačka topljenja 2800°C a tačka ključanja 3600°C . Rastvorljivost u hladnoj vodi mu je 0,00062, a u toploj (30°C) 0,0086. Rastvorljiv je u kiselinama i u NH_4 solima. Nerastvoran

je u alkoholu.

Pripremanje uzorka se vršilo na sledeći način:

Uzorci se mrve u ahatnom avanu do praha. Ovaj prah se utapkava sloj po sloj u plastičnu posudicu, sa ciljem da se dobije što homogenija struktura (konstantna gustina). Gornja površina uzorka se poravna glatkim stakлом. Pri tome je veoma važno da se ne javi veće pukotine i zagadjenja površine uzorka.

Pripremanje uzorka razblaženih belim telom (MgO) je istovetno. Razblaživanje se vršilo postepeno od koncentracije MgO 20% do 99,9% i svaki put se vršilo snimanje spektara.

2.2. SPEKTRI I NJIHOVA OBRADA

Snimanje je izvršeno uz pomoć aparature opisane u prethodnom odeljku III.1. Izvršena su snimanja na oba uzorka $Cu(H_1)ClO_4$ i $Cu(L-8)NH_3ClO_4$, u čistom i razblaženom stanju, pri čemu je za razblaživanje korišćen MgO .

Reflektancu (R_∞) uzorka kao funkciju od talasne dužine (λ) nalazimo koristeći relaciju (14), a K-M funkcija se izračunavala na osnovu relacije (13), za koju smo apriori predpostavili da važi u uslovi ma ostvarenim u eksperimentu. Dobijeni rezultati prikazani su na graficima od 1 do 15.

2.3. DISKUSIJA

a. Može se konstatovati da razblaživanje utiče na spektar u sledećem smislu (grafici od 16 do 27):

Za prvi uzorak, $\text{Cu}(\text{Hg})\text{ClO}_4$, se može konstatovati da sa razblaživanjem dolazi do pomeranja maksimuma i minimuma K-M funkcije $F(R_\infty)$ čak za 400cm^{-1} . Ovo se može objasniti promenom ponašanja koeficijenta rasejanja sa razblaživanjem.

U teoriji se pokazuje da je koeficijent rasejanja S neprekidna funkcija od λ , bliska konstanti ili bar monotona funkcija u dosta širokim intervalima. Strogo govoreći, koeficijent rasejanja utiče na pomeranje maksimuma remisione funkcije, ali je ono, (pogotovo kod manjih vrednosti talasnog broja), praktično zanemarljivo /5/.

Veličina zrna, naravno, ima značajniji uticaj na koeficijent rasejanja. Međutim pažljive analize su pokazale da i kod finih kristalnih prahova pomeranje maksimuma ne prelazi 150 cm^{-1} , a tolika greška se u ovakvim merenjima najčešće može tolerisati.

U našem slučaju dolazi do promene gustine pakovanja čestica uzorka, koja se sa razblaživanjem povećava, što ima znatan uticaj na koeficijent rasejanja S , i dovodi do pomeranja maksimuma remisione funkcije (grafik 26).

Za drugi uzorak, $\text{Cu}(\text{L}-8)\text{NH}_3\text{ClO}_4$, se može konstatovati da se sa razblaživanjem mesto prvog maksima remisione funkcije pomera za 100 cm^{-1} , što je u granicama greške. Drugi maksimum apsorpcije se ne pomera sa razblaživanjem, te možemo zaključiti da je gustina pakovanja čestica drugog uzorka drugačija od gustine pakovanja čestica prvog uzorka, odnosno da je veličina zrna drugog uzorka veća (grafik 27).

Medjutim minimumi remisione funkcije drugog uzorka se pomeraju sa razblaživanjem, što se može videti na grafiku 27.a. i 27.b. Vidi se da je pomeranje minimuma u granicama greške za koncentracije MgO do 80%, dok sa većim razblaženjem pomeranje minimuma prelazi granice greške. Ovo se može objasniti time da sa većim razblaženjem raste refleksija i dostiže velike vrednosti koje funkcija ne može da prati (grafici 13, 14, 15).

b. Povećanje udela difuzne refleksije kod slabijih apsorbera se može postići smanjivanjem dimenzija čestica. Naime, sa smanjenjem dimenzija čestica, jača višestruko rasejanje, što kod slabijih apsorbera dovodi do povećanja intenziteta zračenja rasejanog unazad, što pozitivno utiče na udeo difuznog zračenja.

Kod jakih apsorbera, debljina prostiranja je relativno mala, pa se i smanjenjem dimenzija postižu slabiji efekti. Ovde se situacija popravlja razblaženjem uzorka sa belim standardima koji se u odre-

djenom odnosu mešaju ili se adsorpcijom spajaju. Uticaj bele komponente se uvek relativno jednostavno može oduzeti pri kvantitativnim procenama refleksije, odnosno apsorpcije, a na položaj ekstrema razblaživanje praktično ne utiče /5/.

Na osnovu gore izloženog i posmatrajući grafike može se izvršiti procena o vrsti kompleksa kao apsorbera. Može se zaključiti da se radi o nešto slabijim apsorberima srednje klase. Naime, već 50% MgO smanjuje vrednosti funkcije F u maksimumu apsorpcije ispod jedinice (grafik 24), odnosno 60% MgO u maksimumu refleksije (grafik 25).

c. Optimalni uslovi za procentni sastav (koncentraciju) MgO su sledeći:

Posmatrajući grafike od 1 do 15 može se do neti zaključak o najboljoj rezoluciji kod ispitivanih uzoraka pri razblaživanju. Uporedjujući grafike 10 i 11 vidi se da je bolja rezolucija na grafiku 11 odnosno kada je $R_{\infty} > 0,1$. Takođe, vidi se sa grafika 6, 7, 8, 9, 13, 14, i 15 da je rezolucija krivih slabija kada funkcija F pada ispod 0,1, odnosno kada refleksija prelazi vrednosti 0,9. Dakle, najbolja rezolucija kod ispitivanih uzoraka je pri razblaženju sa 20% do 80% MgO.

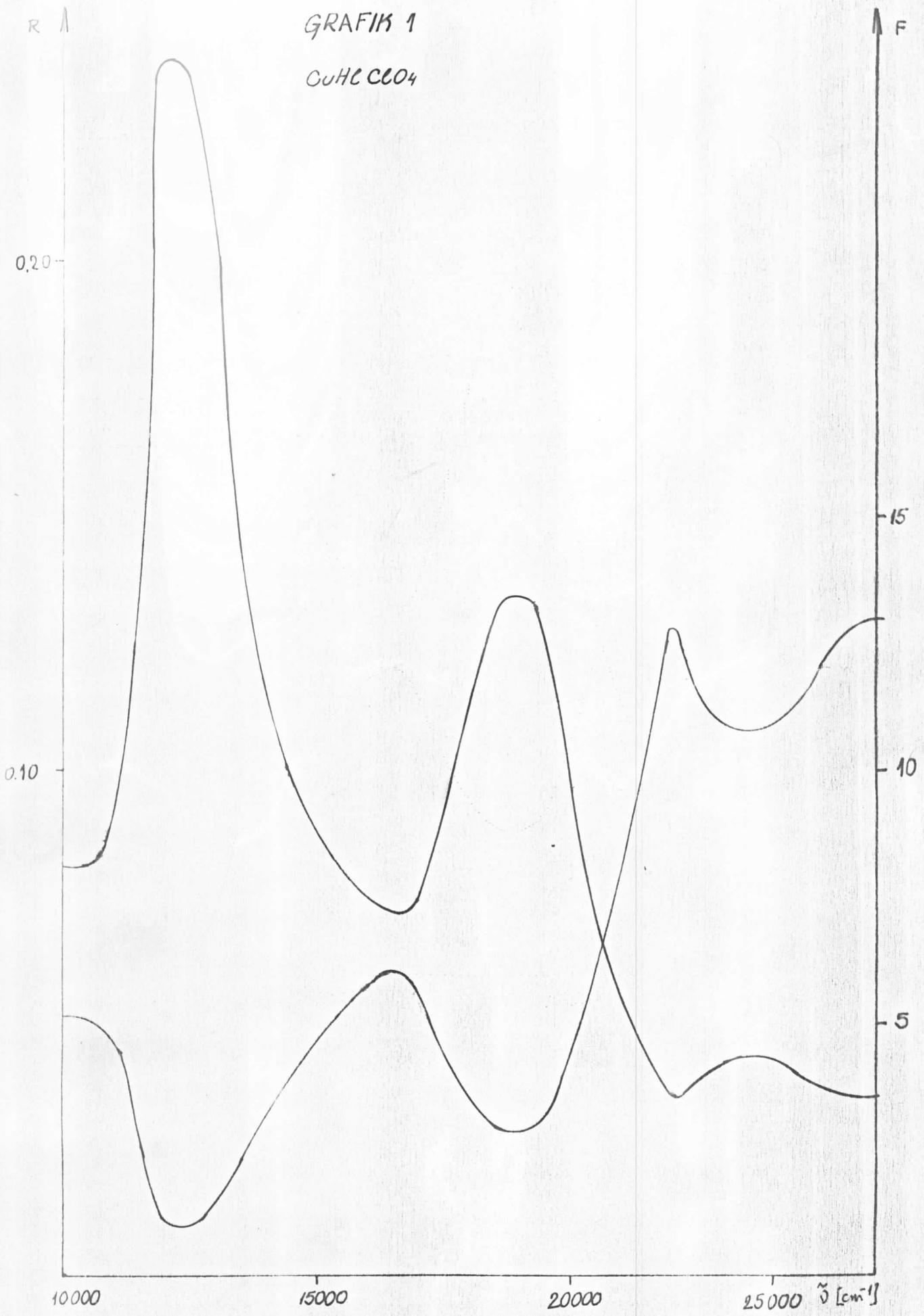
d. U literaturi se nalazi /1/ da ne bi trebalo meriti vrednost refleksije $R_{\infty} < 0,6$, pošto kod veće apsorpcije dolazi do odstupanja od K-M teorije. Međutim, sa grafika se vidi da u ovom eksperi-

mentu i vrednosti refleksije sa $R_{\infty} = 0,1$ ne menjaju apsorpcioni spektar i položaj pikova, što govori o valjanosti primene K-M teorije i u slučajevima kada je reflektanca čak ispod 10%. To je svakako posledica karakteristika savremene opreme, odnosno izvanredno velike mogućnosti za tačnu detekciju koju klasici teorije difuzne refleksije nisu imali na raspolaganju.

R

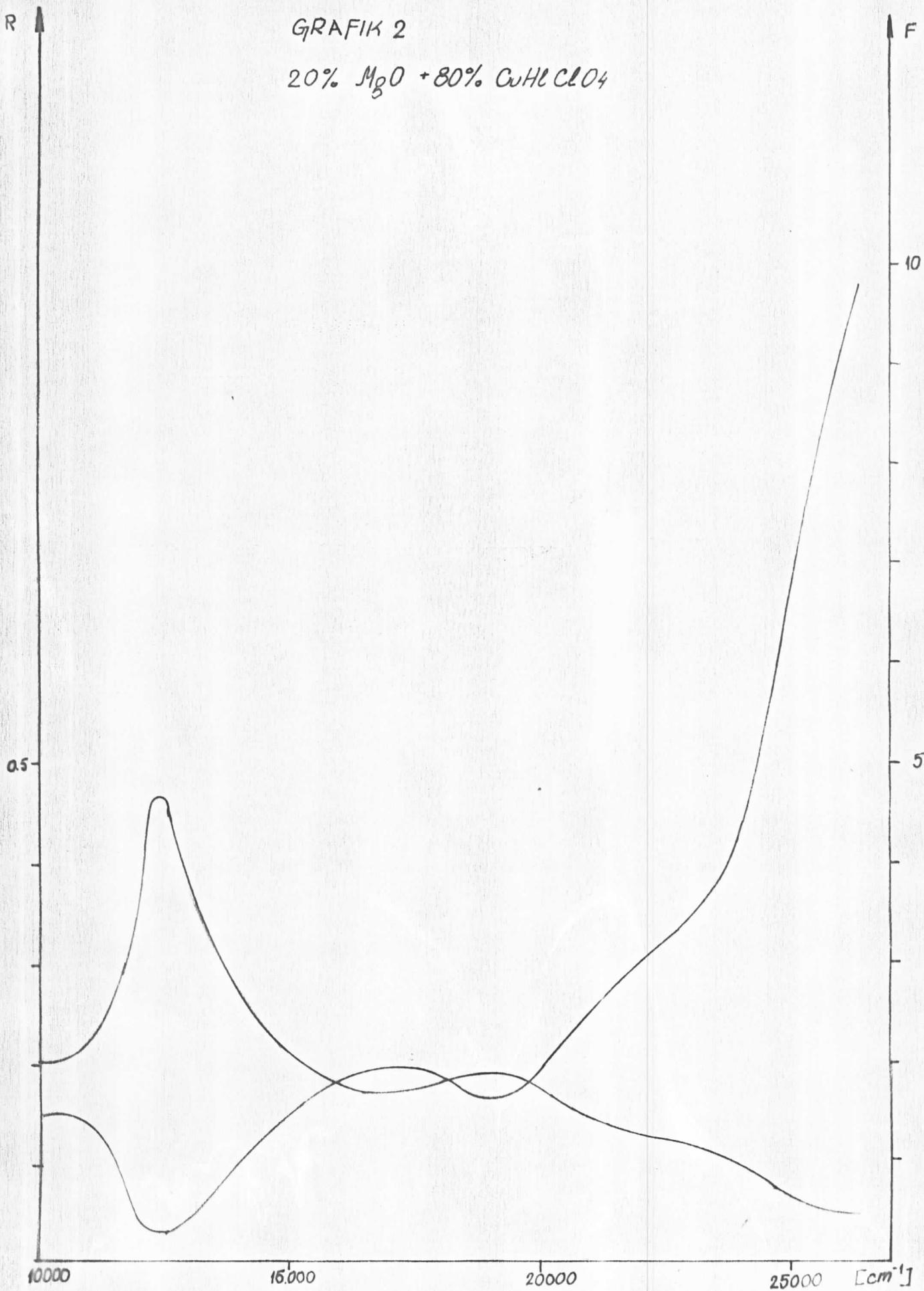
GRAFIK 1

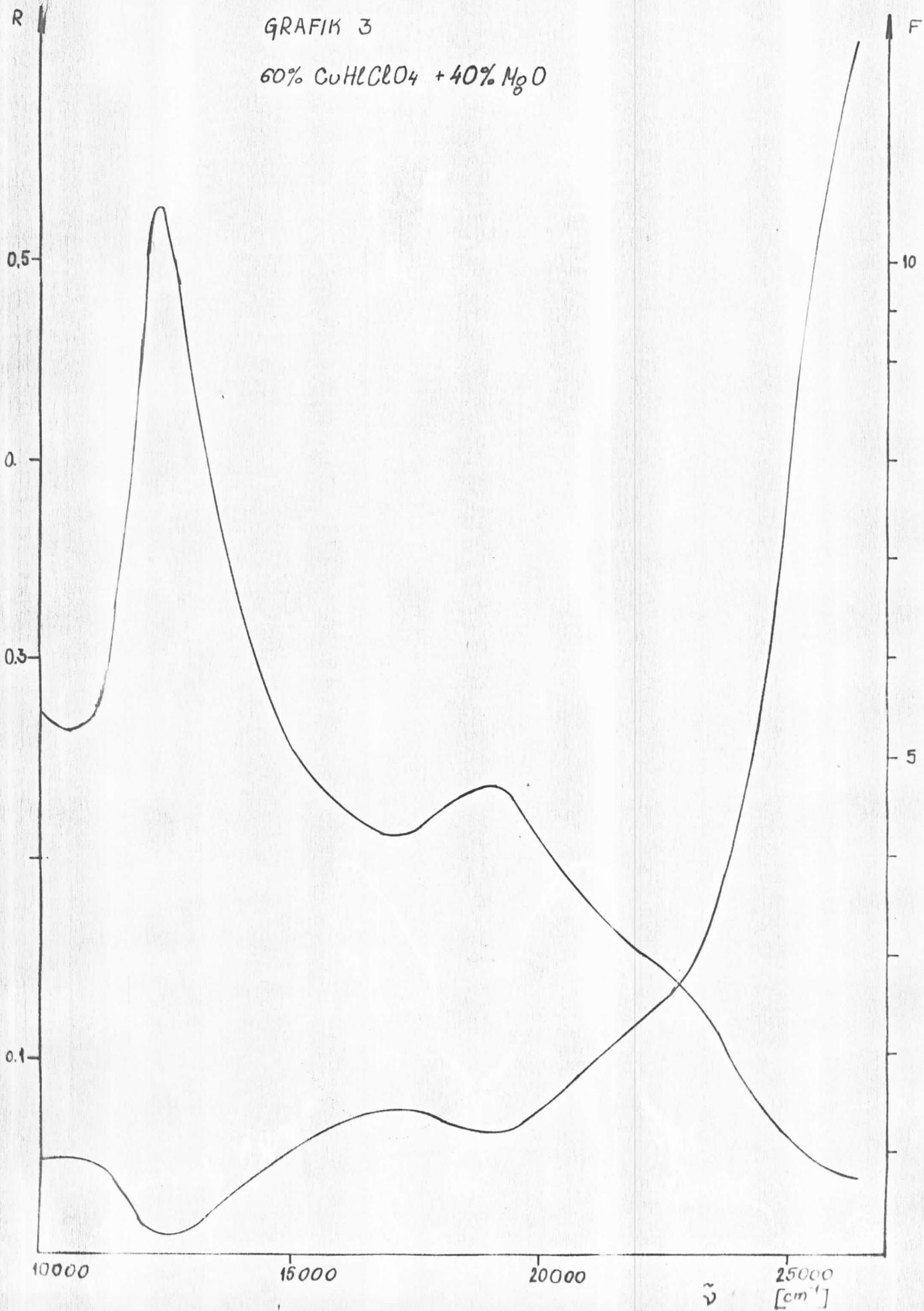
CuHCCCO₄



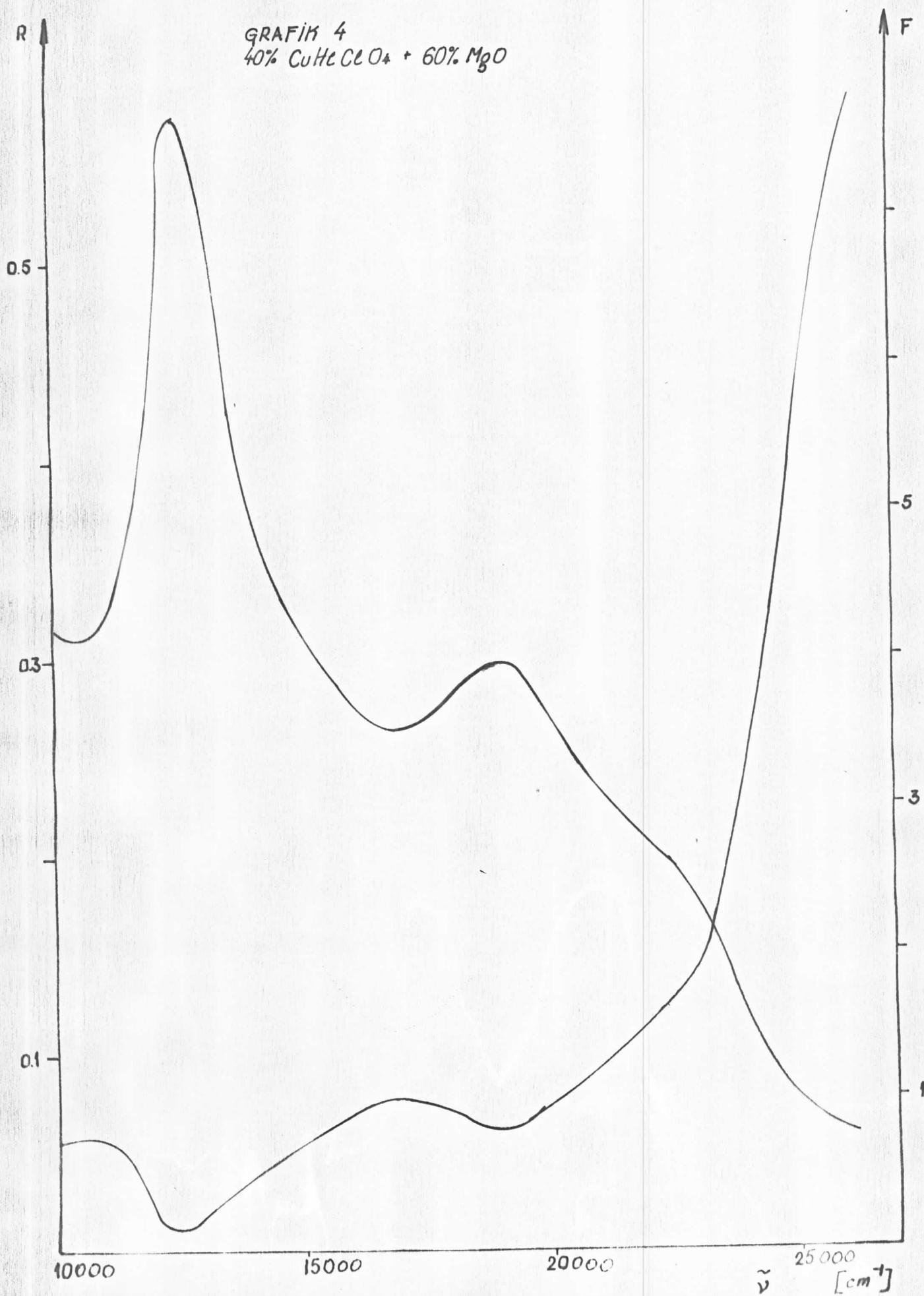
F

GRAFIK 2

 $20\% \text{ MgO} + 80\% \text{ CuHgClO}_4$ 

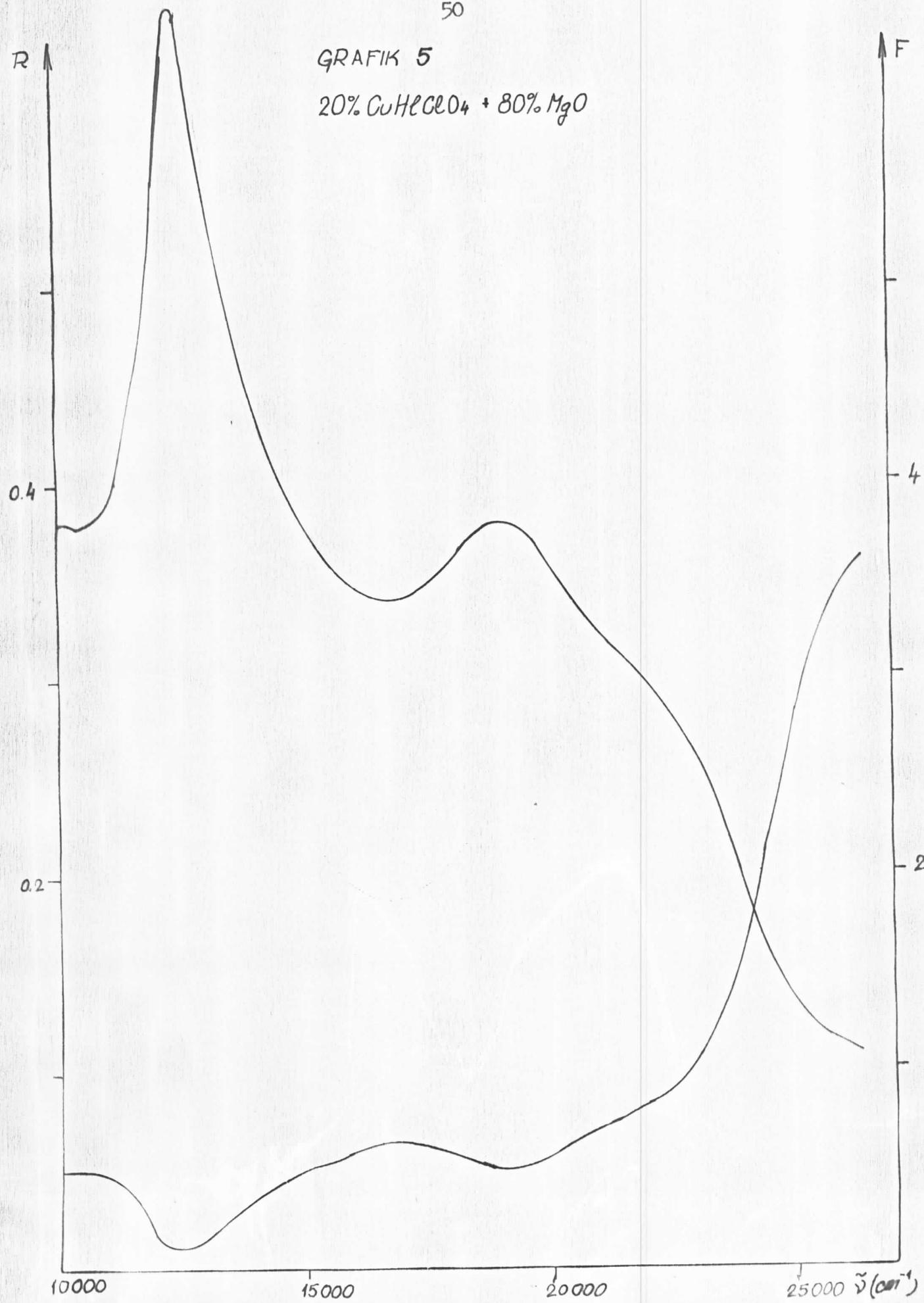


GRAFIK 4
40% CuHeCeO₄ + 60% MgO

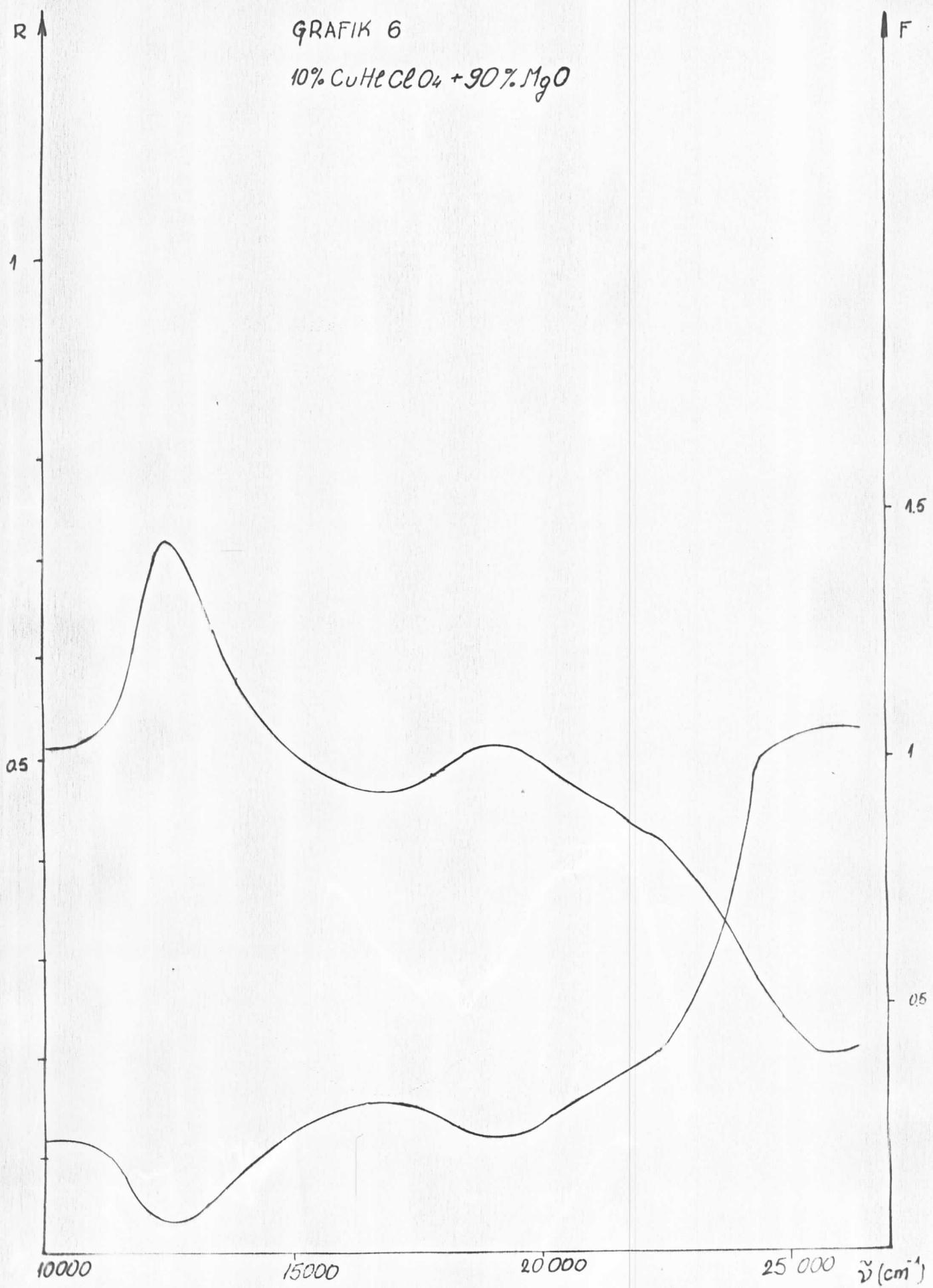


50

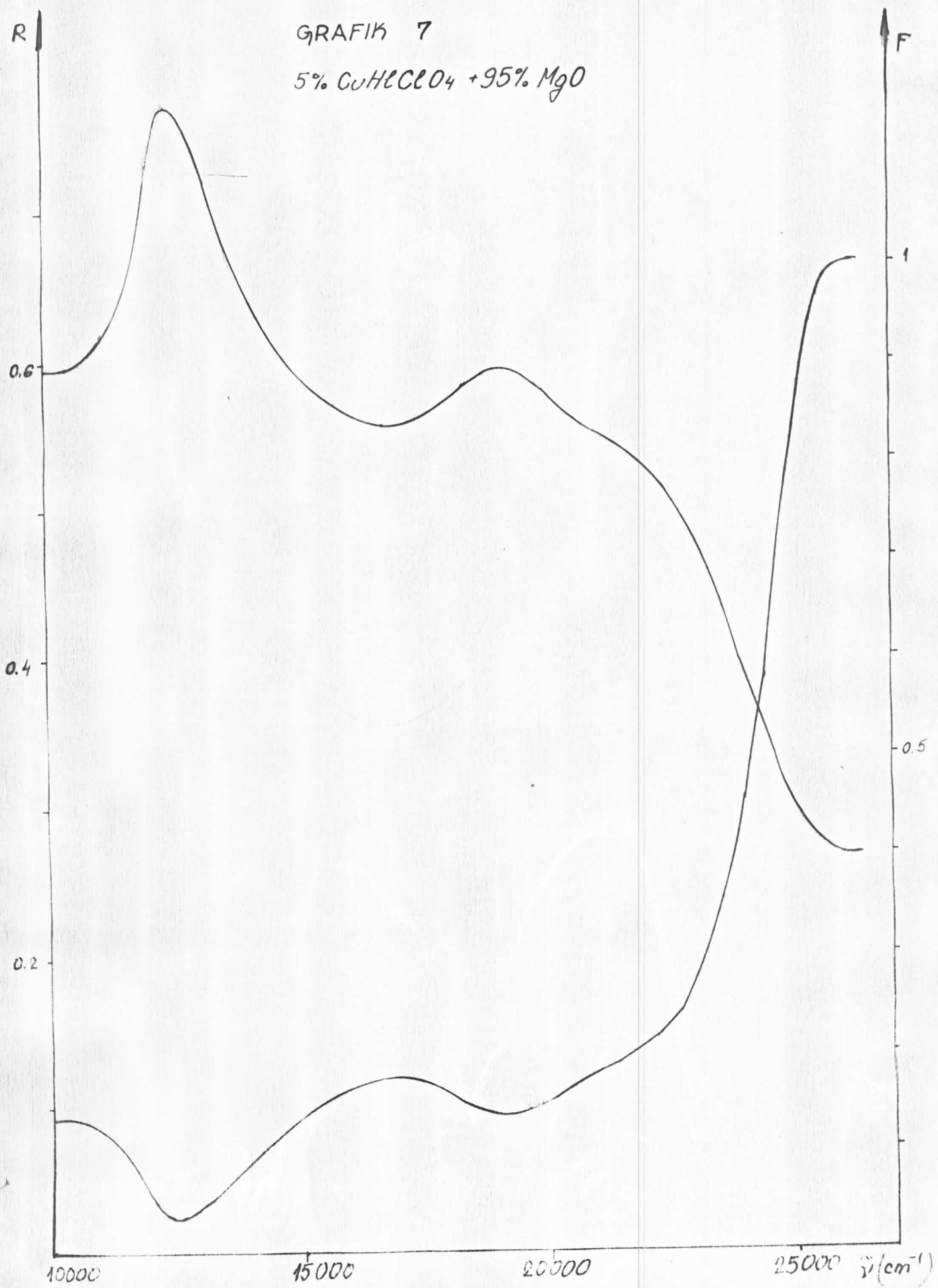
GRAFIK 5

 $20\% \text{CuHgClO}_4 + 80\% \text{MgO}$ 

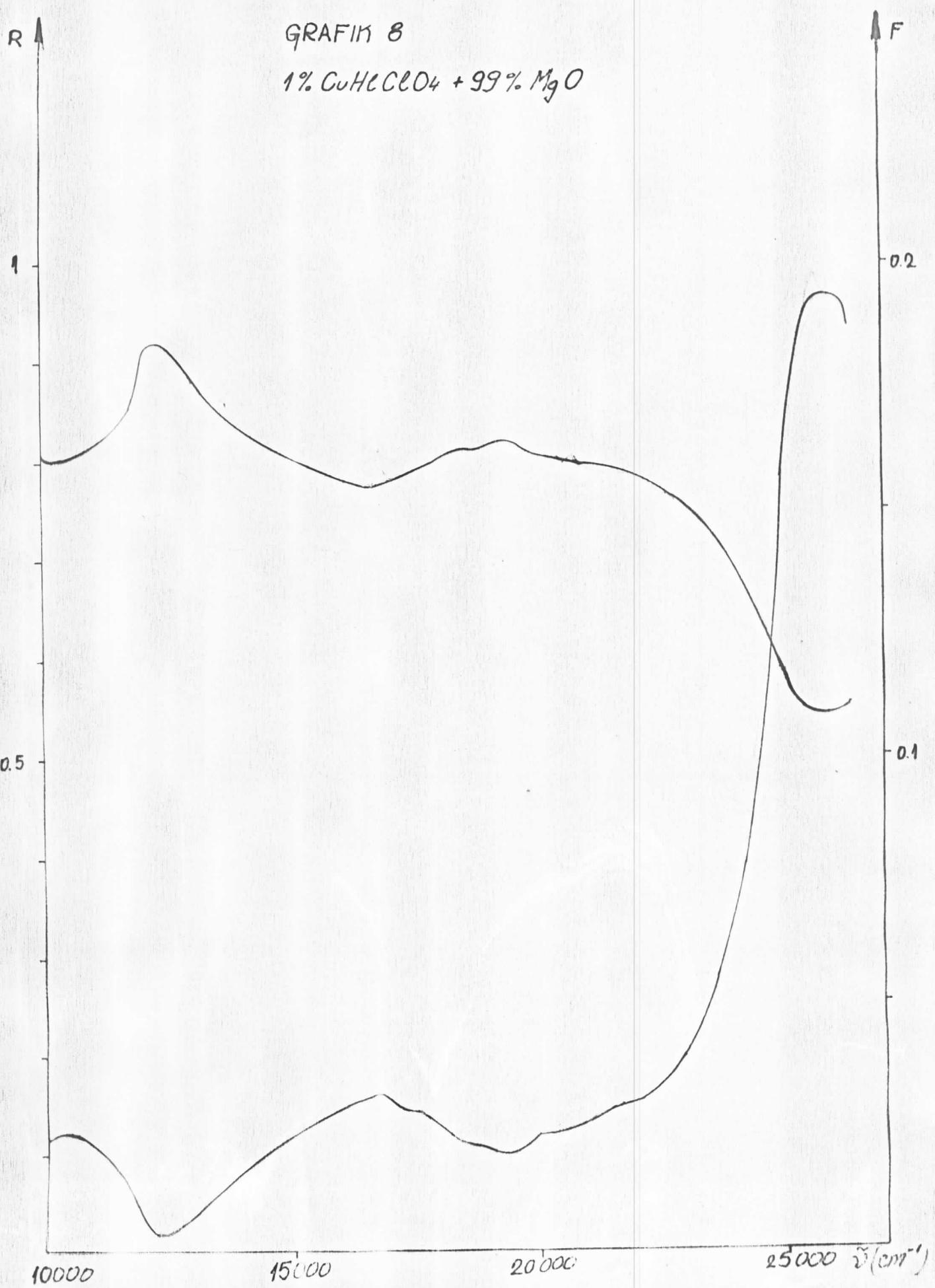
GRAFIK 6

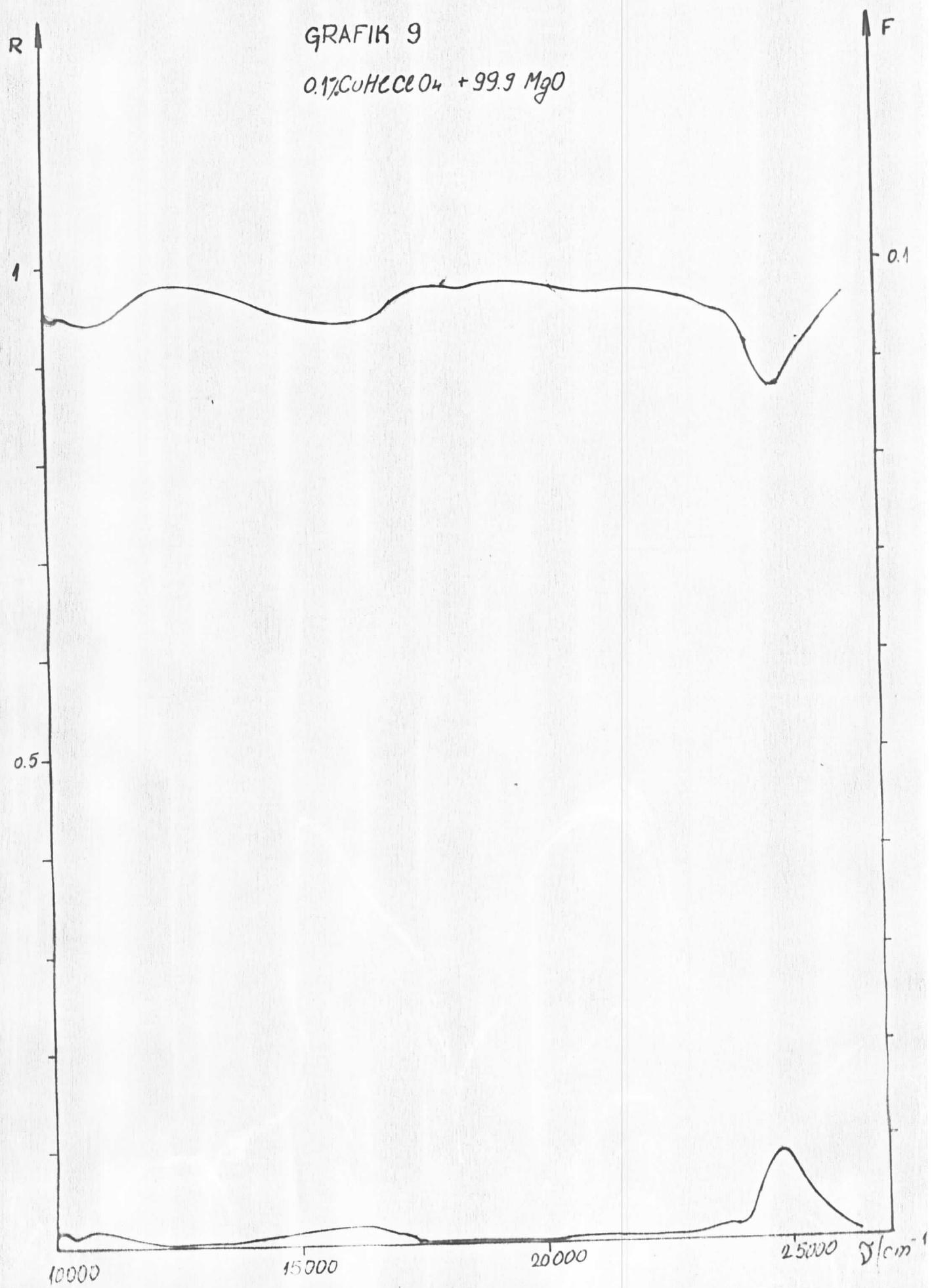
 $10\% \text{CuHeClO}_4 + 90\% \text{MgO}$ 

GRAFIK 7

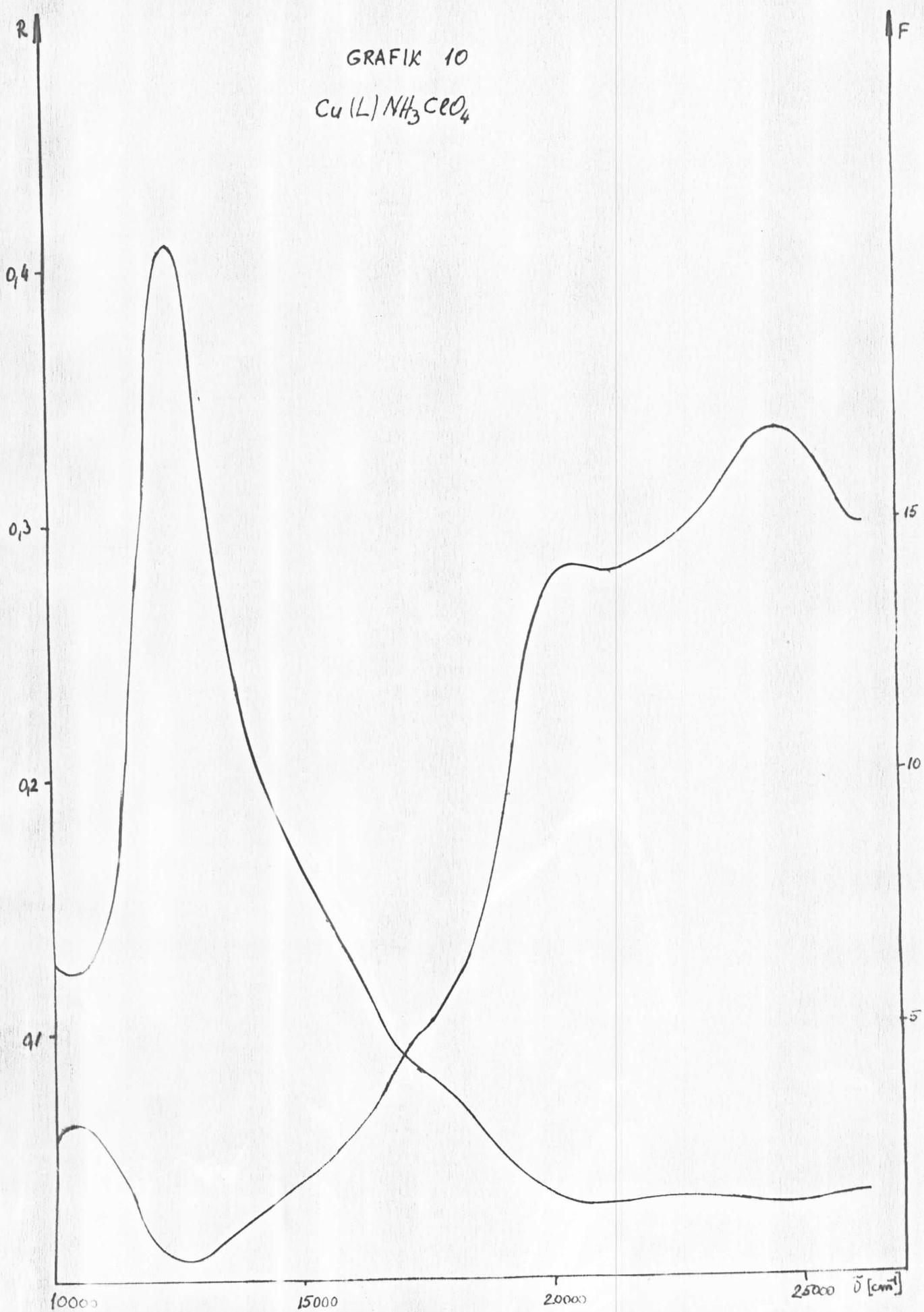
 $5\% \text{ CuHClO}_4 + 95\% \text{ MgO}$ 

GRAFIN 8

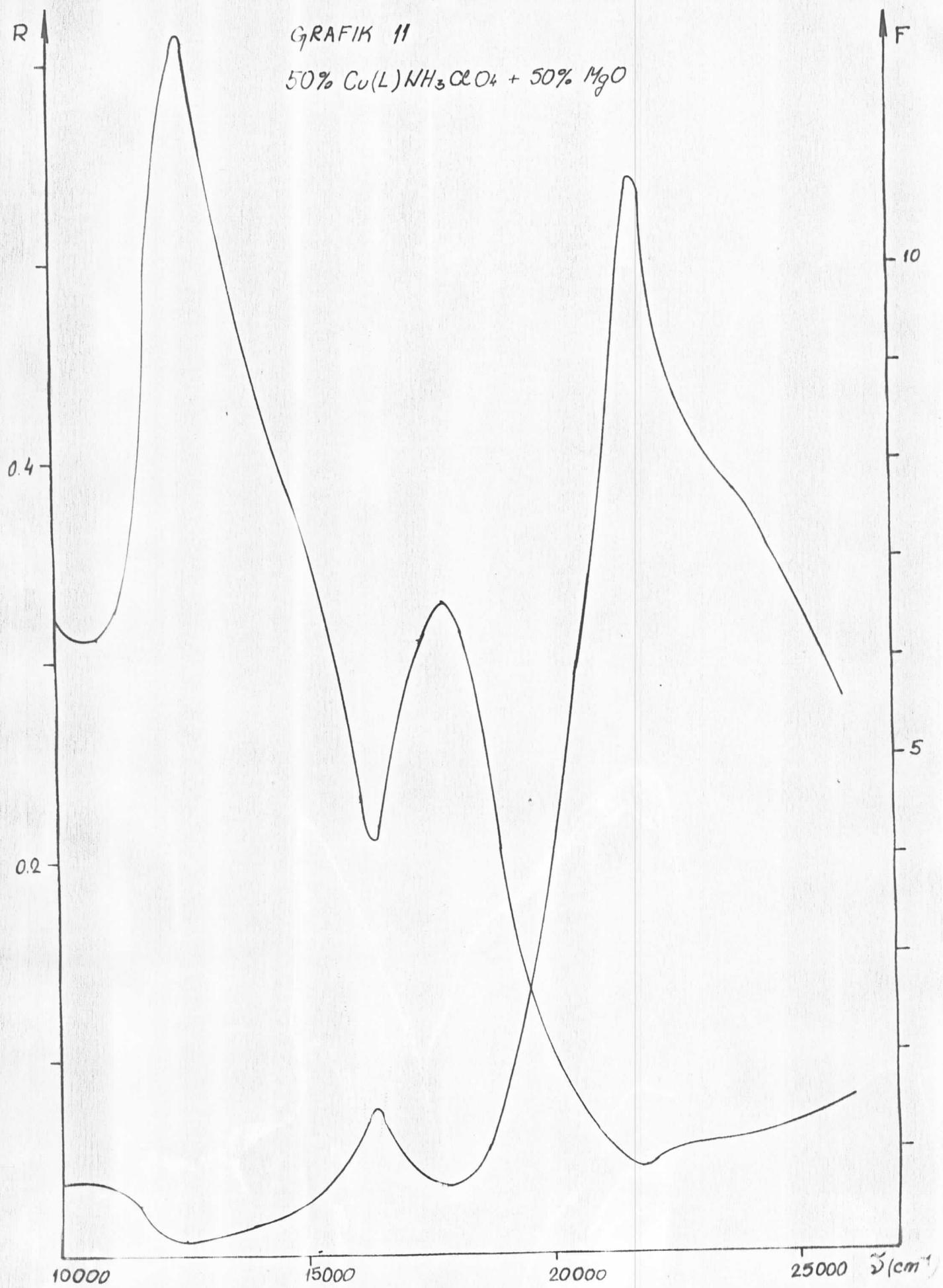
1% CuHgClO₄ + 99% MgO



GRAFIK 10

 $\text{Cu(L)} \text{NH}_3 \text{ClO}_4$ 

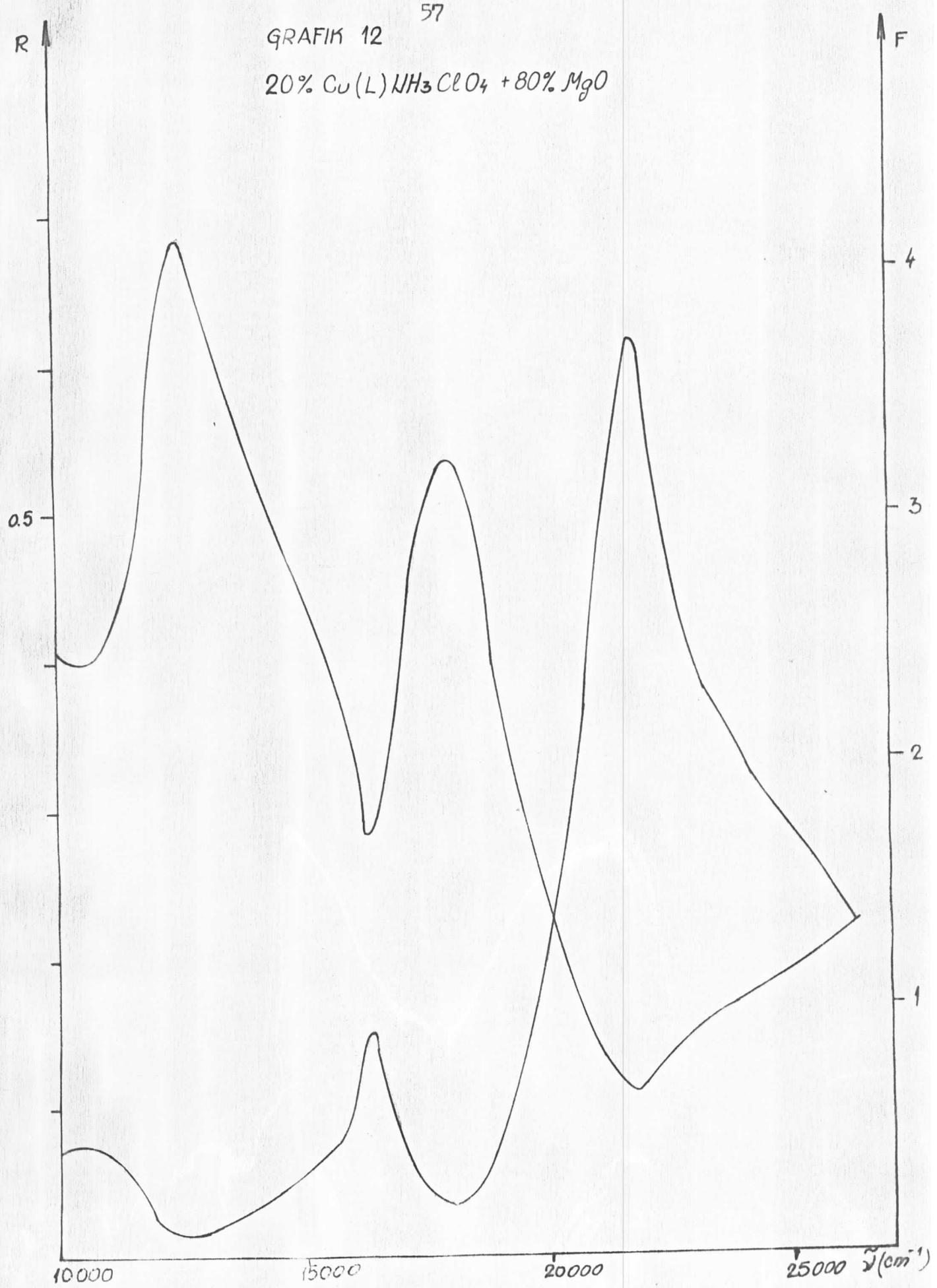
GRAFIK 11

 $50\% Cu(L)NH_3ClO_4 + 50\% MgO$ 

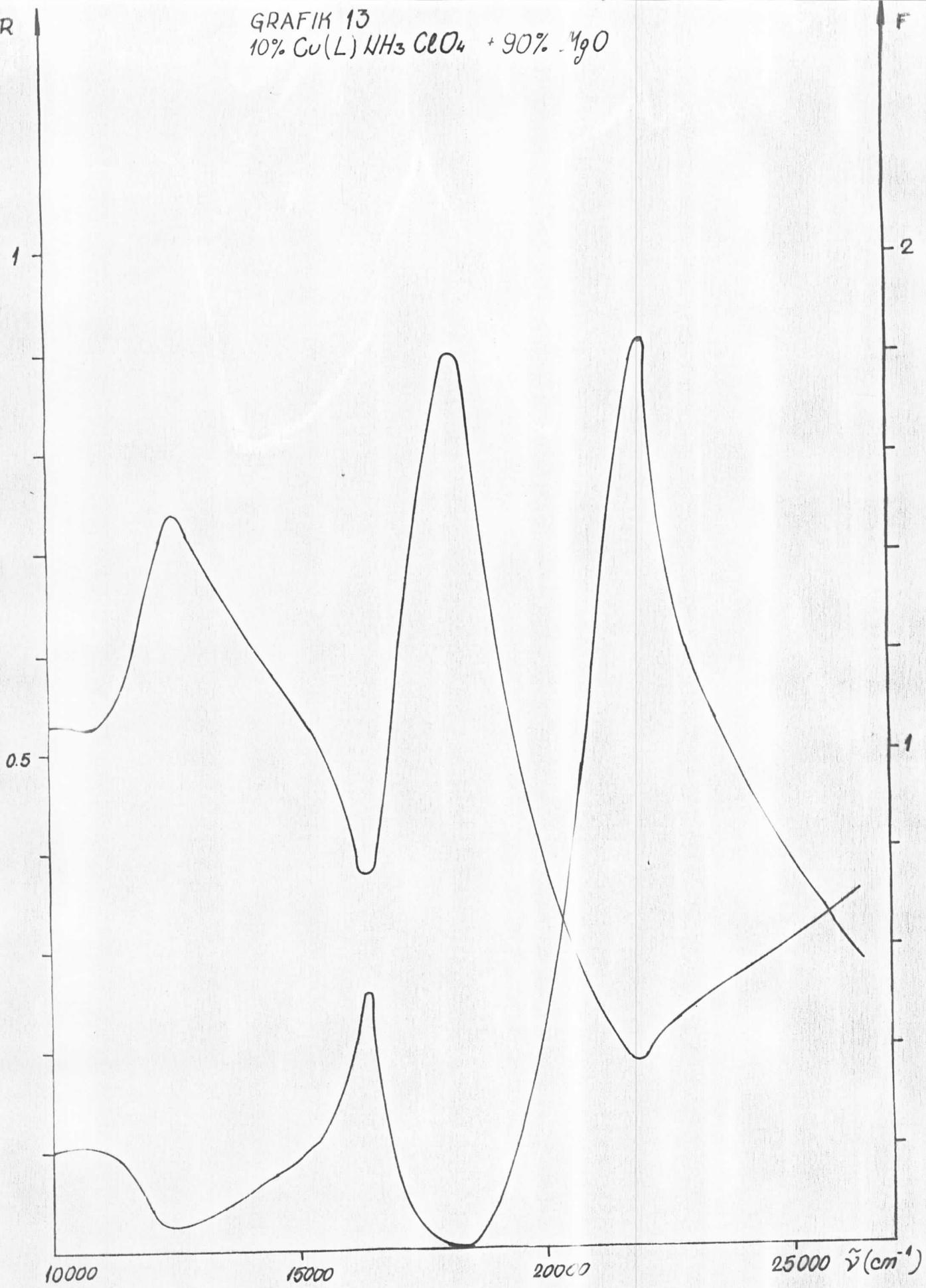
GRAFIK 12

57

20% Cu(L) NH₃ClO₄ + 80% MgO

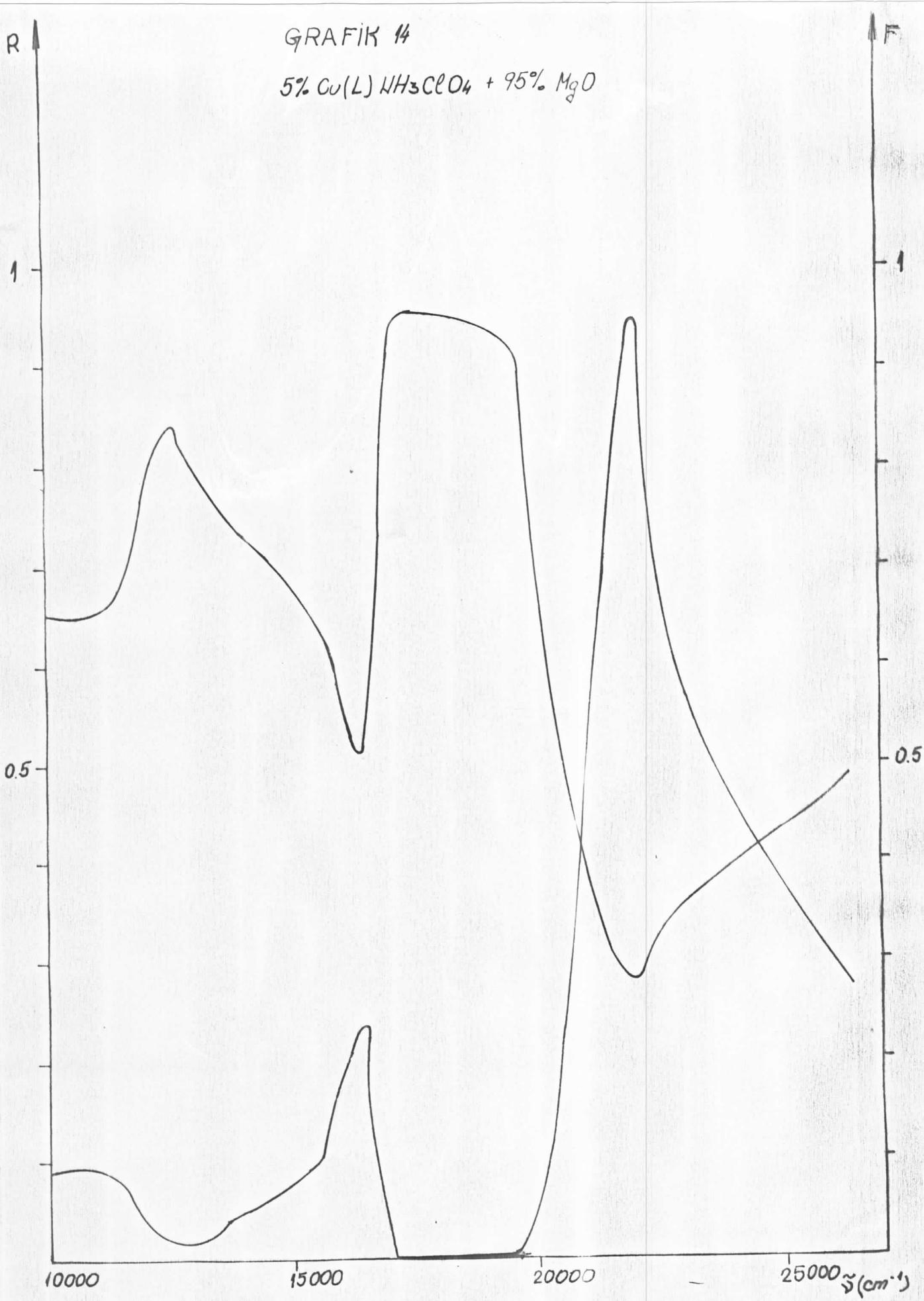


GRAFIK 13
10% Cu(L) NH₃ ClO₄ + 90% MgO

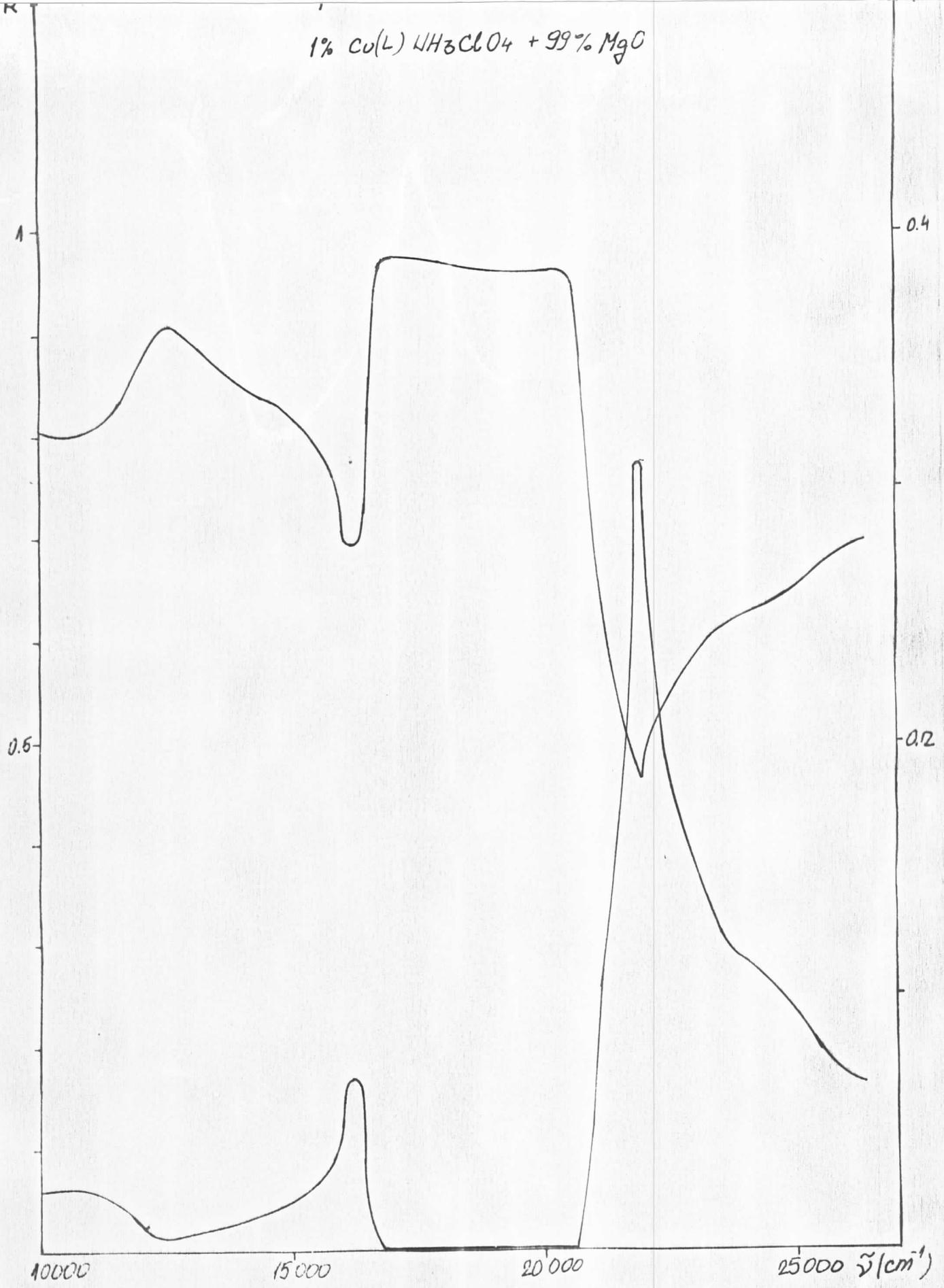


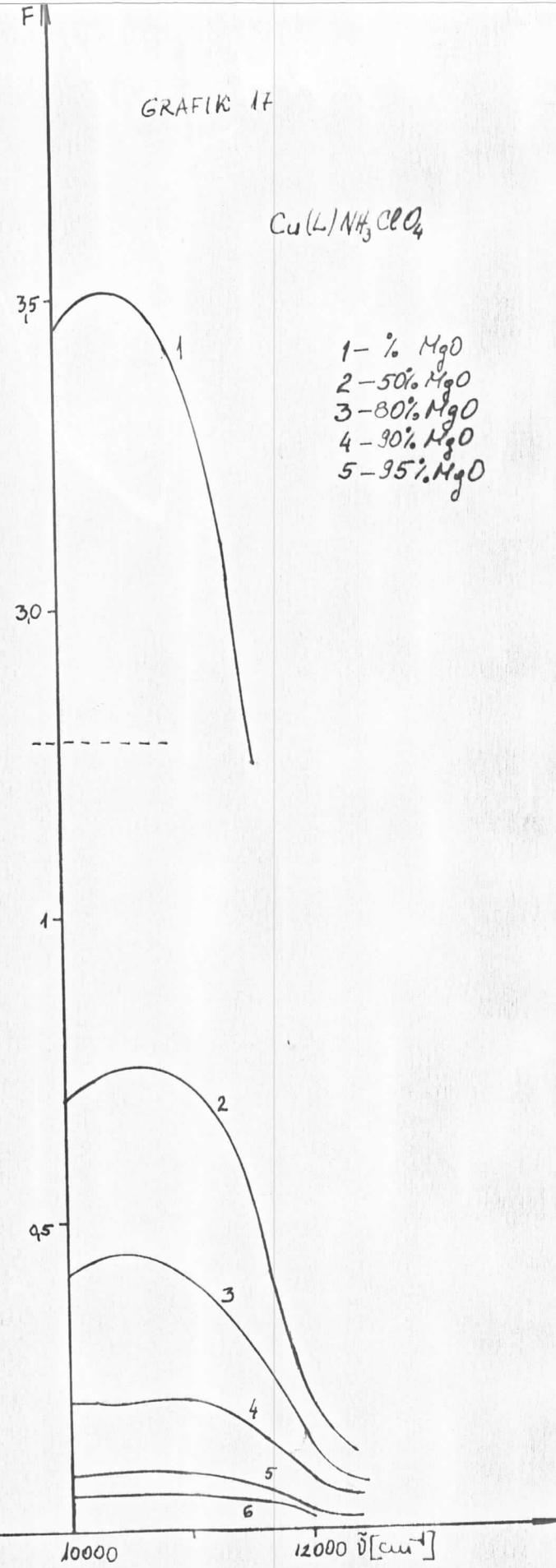
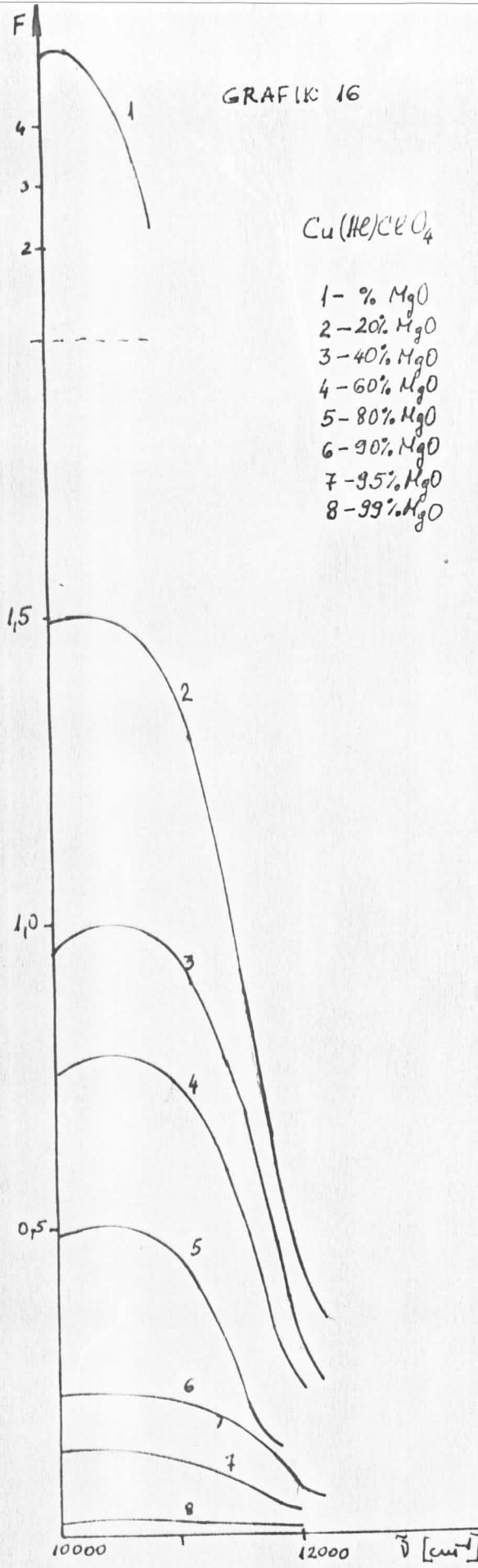
GRAFIK 14

5% Cu(L) NH_3ClO_4 + 95% MgO

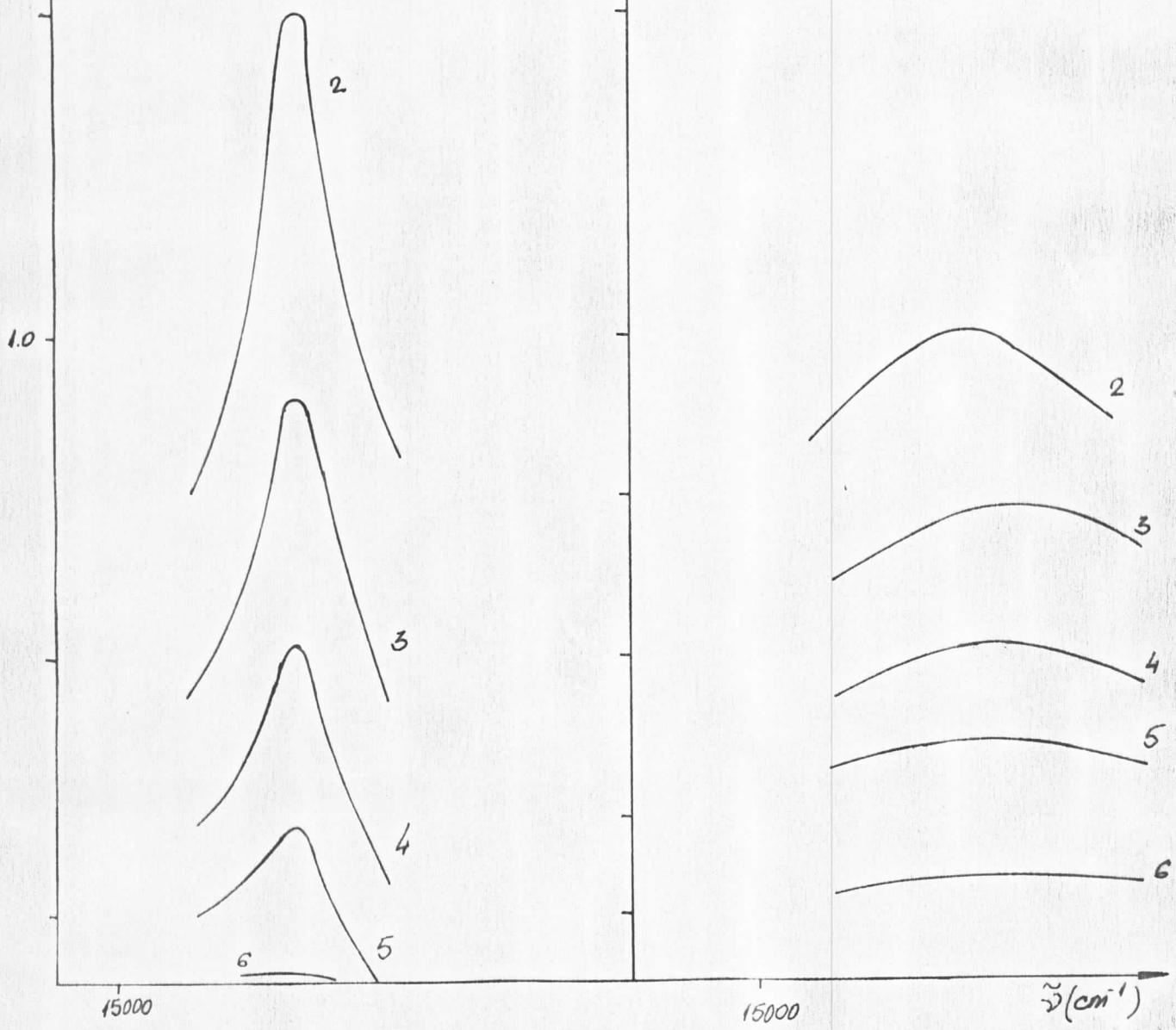


1% Cu(L) NH₃ClO₄ + 99% MgO



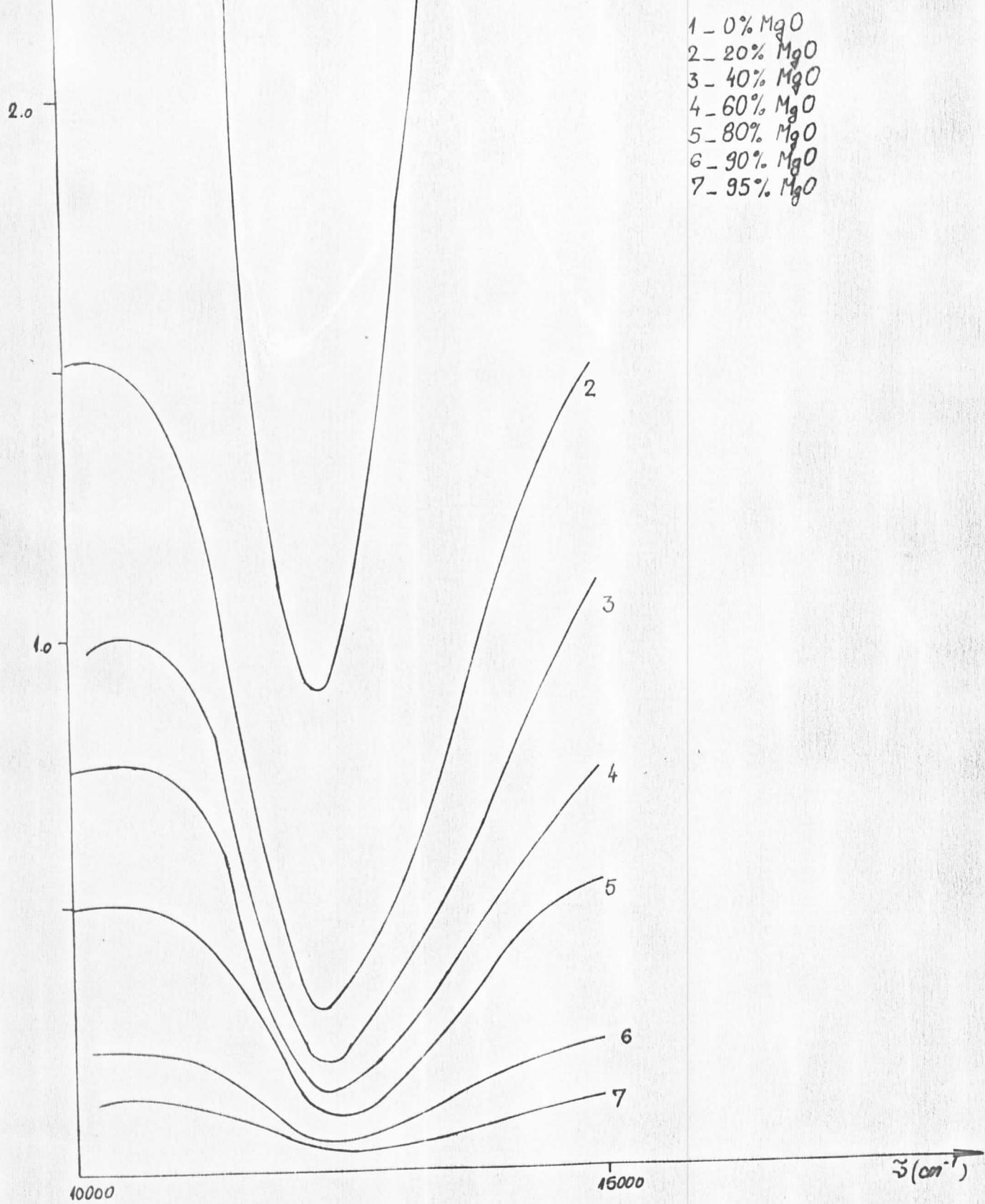


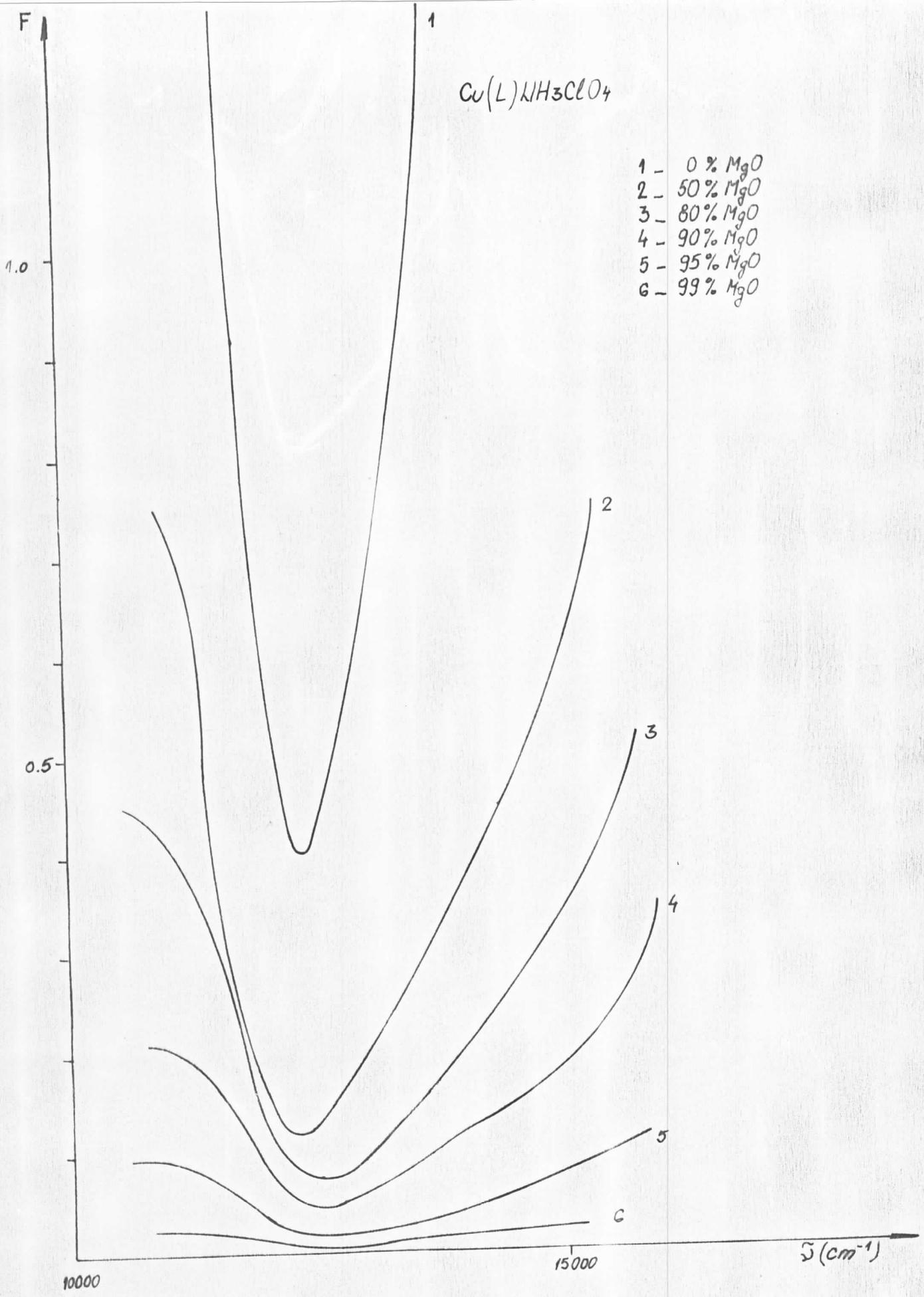
2 - 50% MgO
3 - 80% MgO
4 - 90% MgO
5 - 95% MgO
6 - 95% MgO

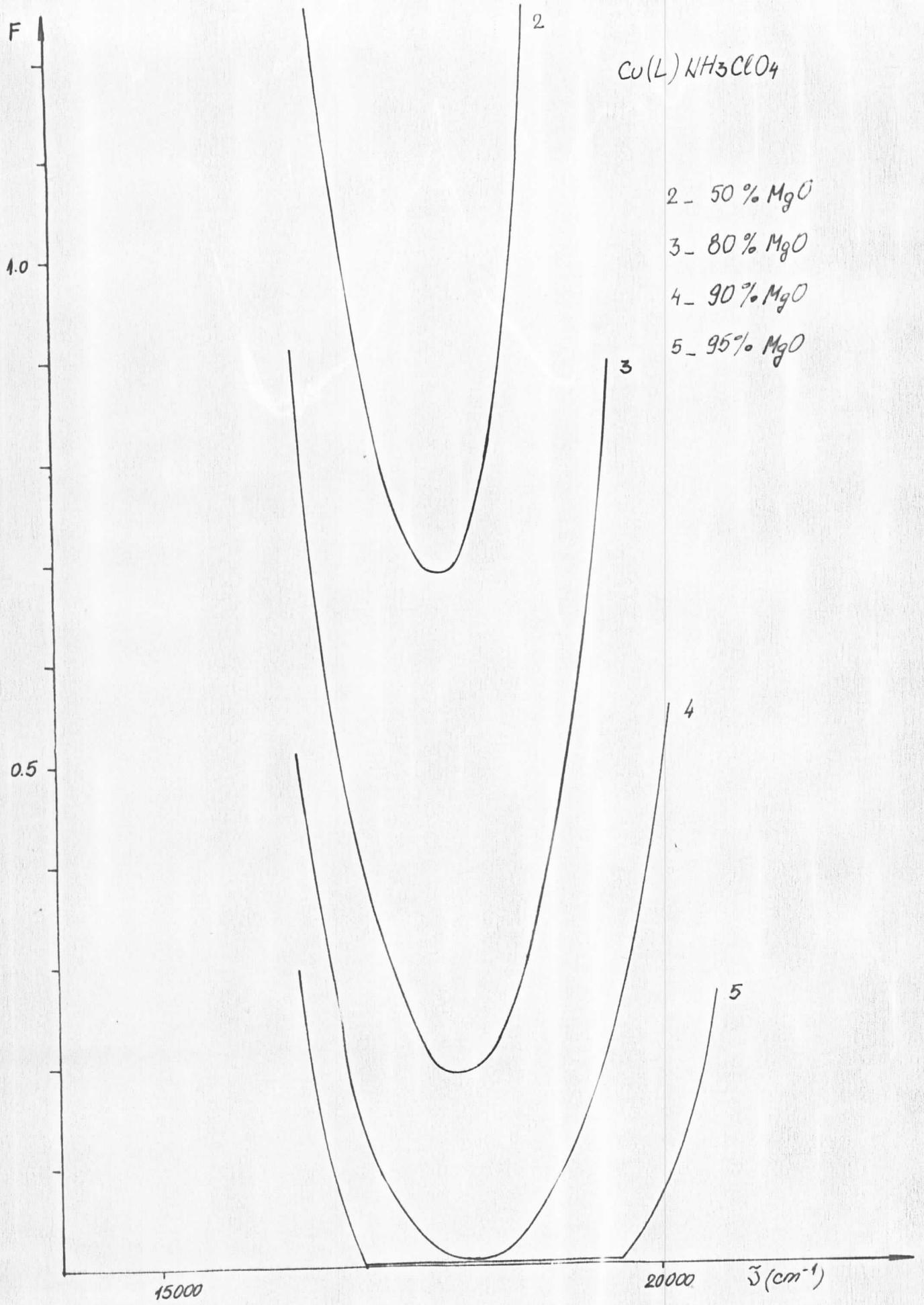


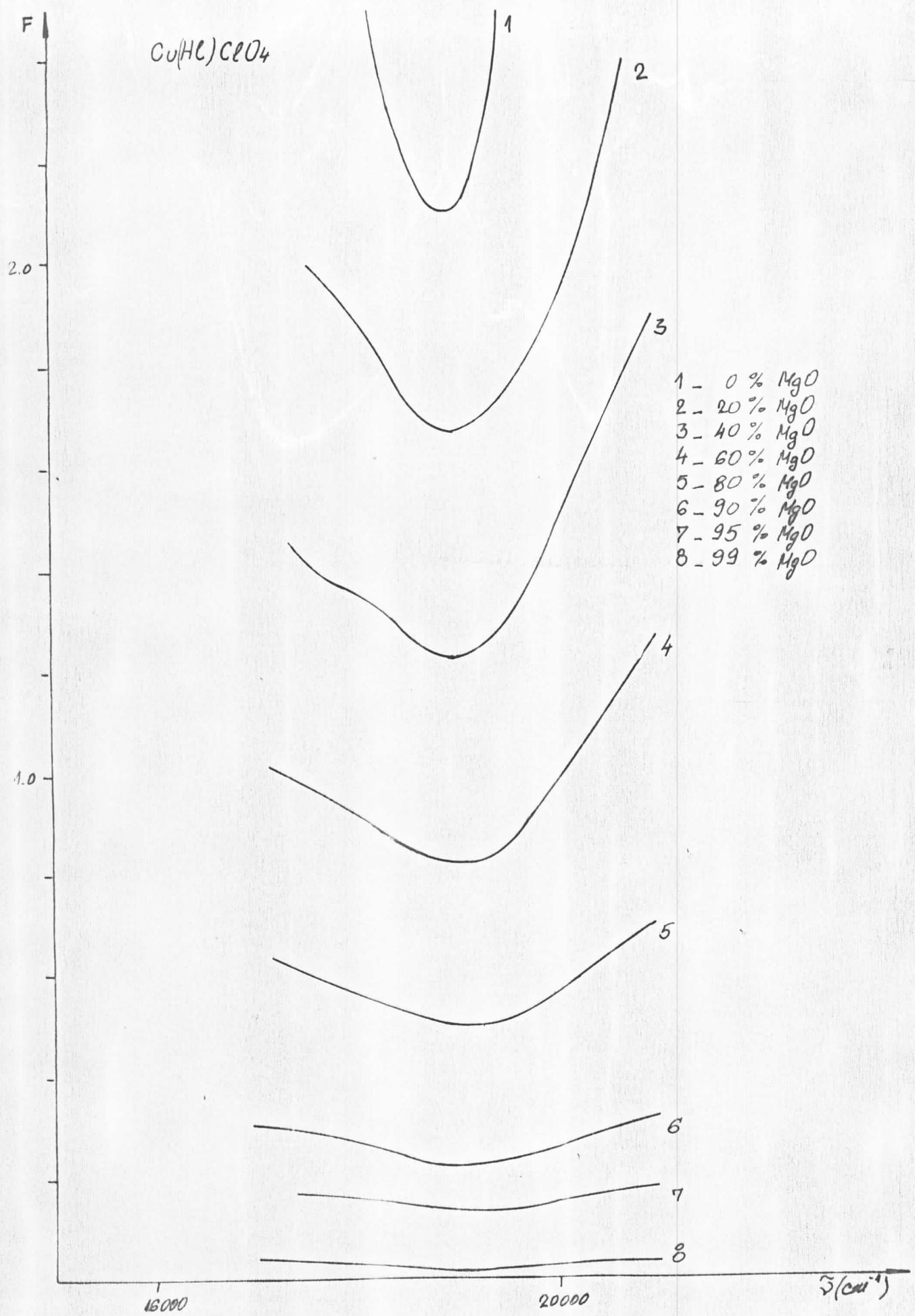
2 - 20% MgO
3 - 40% MgO
4 - 60% MgO
5 - 80% MgO
6 - 90% MgO

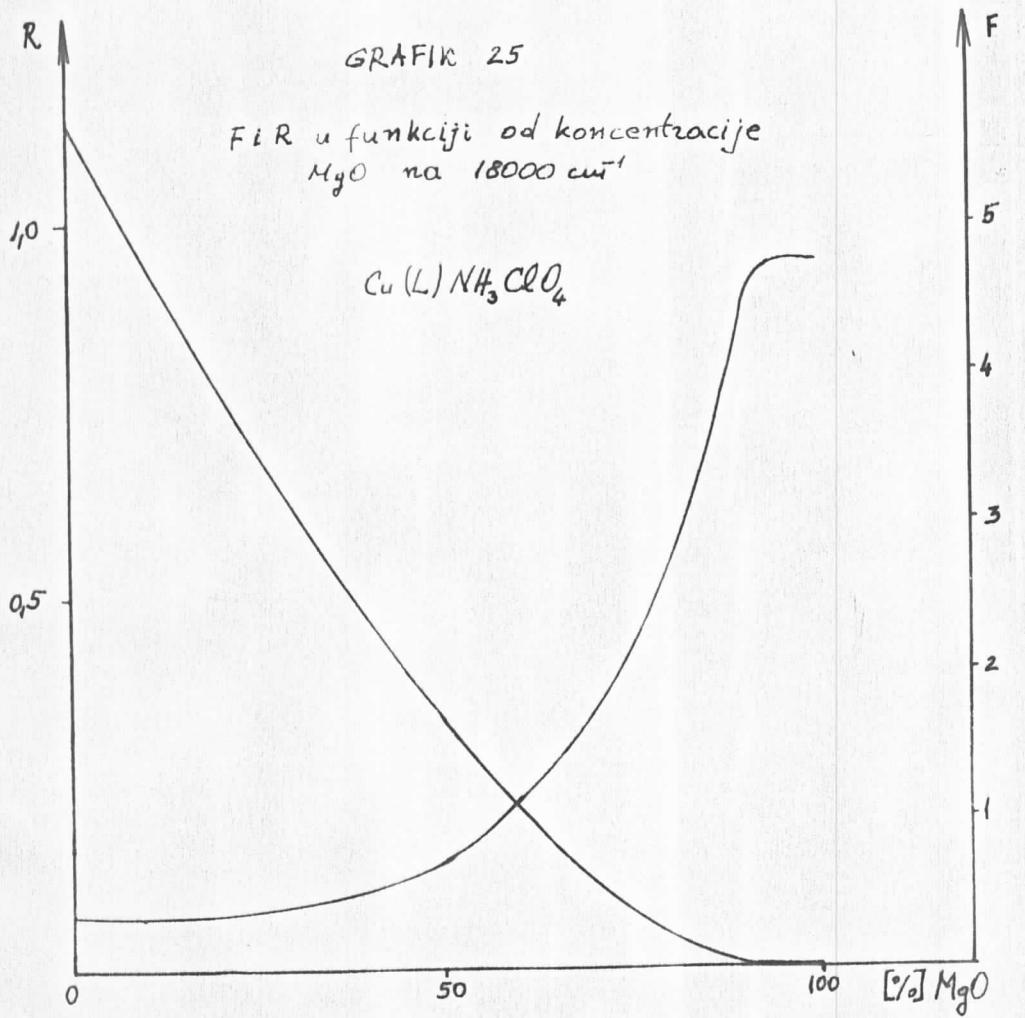
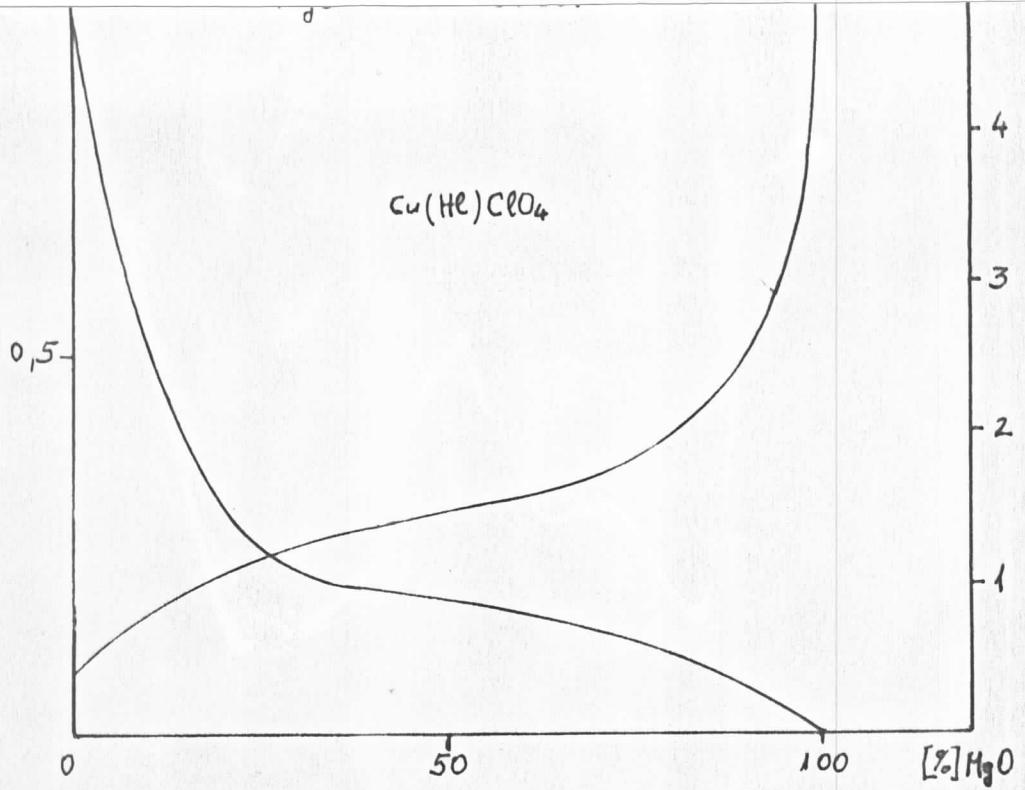
$\text{Cu}(\text{He})\text{CeO}_4$





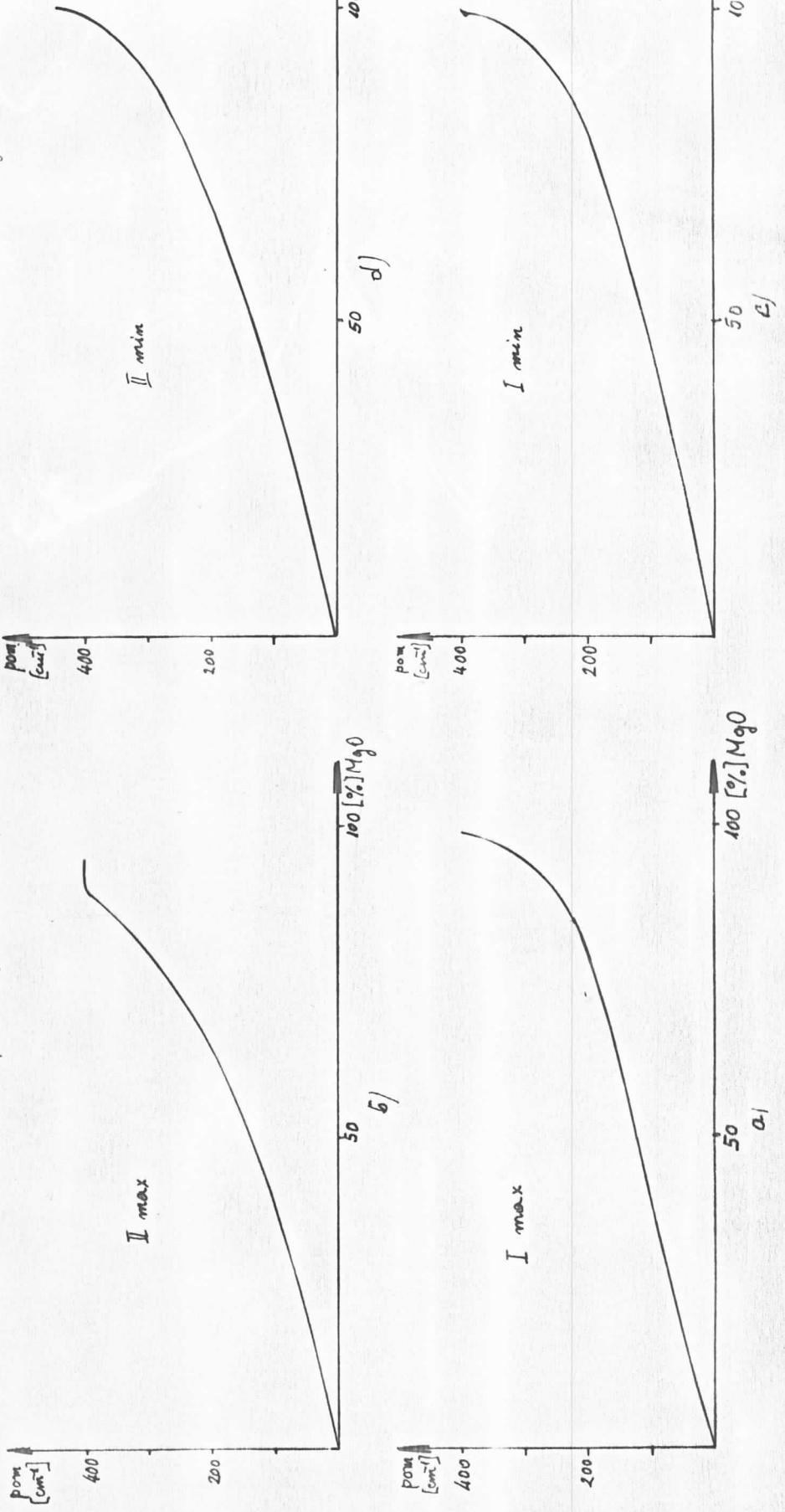




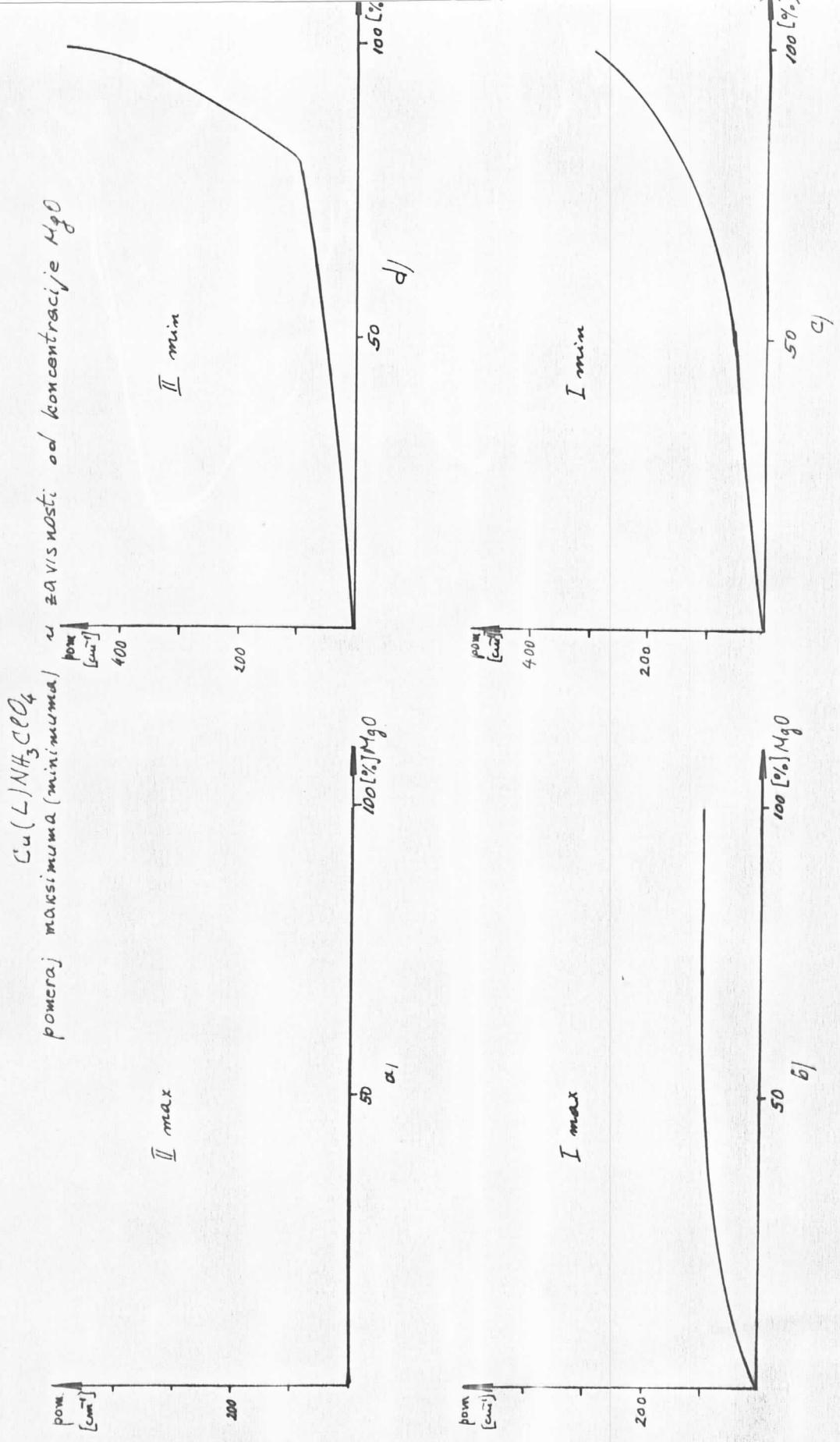


GRAFIK 26

$\text{Cu}(\text{Hg})\text{ClO}_4$
pomeraj maksimuma (minimum) u zavisnosti od koncentracije MgO



GRAFIK 27



IV

ZAKLJUČAK

U ovom radu je pokazan uticaj razblaženja na spektar kristalnih kompleksa sa S-metiltiosemikarbazonima, Cu(HI)ClO_4 i $\text{Cu(L-8)NH}_3\text{ClO}_4$.

Sa povećanjem razblaženja raste gustina pakovanja čestica, naročito kod uzorka čije su čestice manjih dimenzija, što ima uticaj na koeficijent rasjemanja S i dovodi do pomeranja maksimuma apsorpcije.

Ispitivani kompleksi su nešto slabiji apsorberi srednje klase.

Optimalizacija uslova za najbolju rezoluciju kod ispitivanih uzorka je za koncentraciju MgO izmedju 20% i 80%.

Granica $R_{\infty \min}$ pomera se čak na vrednosti $R_{\infty} = 0,1$ ne menjajući apsorpcioni spektar i položaj pikova, što je svakako posledica karakteristika savremene opreme, odnosno izvanredno velike mogućnosti za tačnu detekciju.

V LITERATURA

/1/ G. Kortüm:

Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York, (1969).

/2/ G. Becin:

Elektronski spektri nekih kompleksa Ni(II)
sa S-metiltiosemikarbazidom, Diplomski rad,
Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Novi Sad,
(1979).

/3/ Wendlandt W. and Hecht H.:

Reflectance Spectroscopy, J. Wiley and Sons,
New York - London - Sydney, (1966).

/4/ Napijalo Milena:

Optički spektri jona prelaznih 3d metala
u kristalima kompleksnih jedinjenja, Doktor-
ska disertacija, Beograd, (1978).

/5/ D. Petrović:

Elektronski spektri i strukture kristalnih
kompleksa Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazoni-
ma, Doktorska disertacija, Novi Sad, (1980).

/6/ J. Prodanov:

Mogućnosti odredjivanja konfiguracije spoljaš-
njih energetskih nivoa na osnovu difuzne
refleksije na kristalnom prahu, Diplomski

rad, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Novi Sad, (1979).

/7/ - - -

Uputstvo za upotrebu "Spiegelmonochromator SPM-2", Veb Carl Zeiss - Jena, (1961).

/8/ - - -

Handbook of Chemistry and Physics, 55-th edition 1474-1975, CRC Press, (1975).

