

A Comparison of the Kubelka-Munk and Melamed Theories of Optical Reflection from Powders

By CHARLES P. POOLE, JR.

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pennsylvania
(Z. Naturforschg. **19** a, 394—395 [1964]; eingeg. am 18. Dezember 1963)

It is shown that the KUBELKA-MUNK equation closely approximates the MELAMED theory of optical reflection when the index of refraction is small, while only the MELAMED theory is valid for large refractive indices. A calibration curve is given which permits the direct determination of optical extinction coefficients by use of the KUBELKA-MUNK equation.

It is inconvenient to obtain optical transmission spectra for many compounds, and so a means of obtaining extinction coefficients from optical reflection spectra is desirable. KORTÜM and co-workers¹⁻⁶ have employed the KUBELKA-MUNK equation⁷⁻⁹

$$(1 - R)^2 / (2R) = k/s \quad (1)$$

to relate the coefficients of scatter s and absorption k to the diffuse optical reflectivity R for powder samples. The coefficient s cannot be estimated theoretically and it is convenient to rewrite Eq. (1) in terms of the extinction coefficient ε , concentration c and particle diameter d

$$(1 - R)^2 / (2R) = K \varepsilon c d \quad (2)$$

where K is an undetermined constant which depends on s ^{2, 4, 6}. Equation (1) is derived under the assumption of plane layers of uniformly thick, turbid material. If the scattering coefficient s is considered as an undetermined parameter, then the KUBELKA-MUNK equation has been shown to give a fairly good fit to experimental spectra¹⁻⁶. The principal limitations of Eq. (1) are that it is not valid for materials with high refractive indices, and the scattering coefficient is merely an empirical parameter which cannot be independently evaluated.

Recently, MELAMED¹⁰ obtained the relationship between the diffuse reflectivity of a powder sample and its optical extinction coefficient ε without employing the oversimplifying assumption of a planar sample. His final equation is

$$R = \frac{2x r_e (1 - r_i) M + x (1 - 2x r_e) (1 - r_e) R (1 - r_i) M}{(1 - r_e) R (1 - r_i) M + (1 - x) (1 - r_e) (1 - r_i) M R} \quad (3)$$

where r_i and r_e are the individual reflectivities for internal and external reflection at a particle-air interface, x is a coefficient that depends on the particle shapes, and

$$M = \frac{2}{(2.3 \varepsilon c d)^2} \left[1 - (1 + 2.3 \varepsilon c d) \cdot 10^{-\varepsilon c d} \right]. \quad (4)$$

The diffuse reflectivity R depends explicitly on the index of refraction n through r_i and r_e , and Eq. (3) does not contain an empirical parameter such as s . As a result, it permits a direct calculation of the extinction coefficient ε when the reflectivity R and concentration c

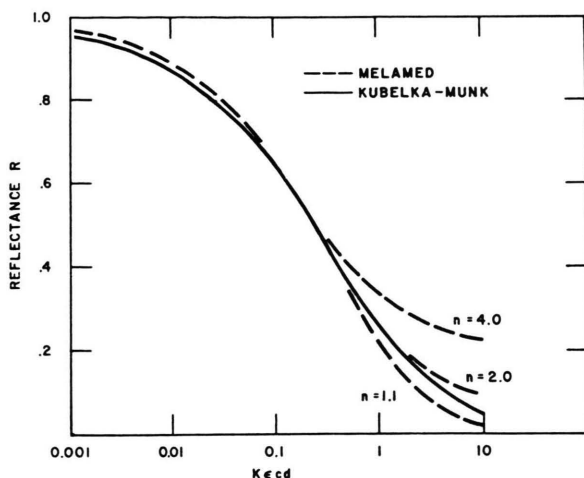


Fig. 1. Comparison of KUBELKA-MUNK and MELAMED theories for indices of refraction $n=1.1$, 2.0 and 4.0 .

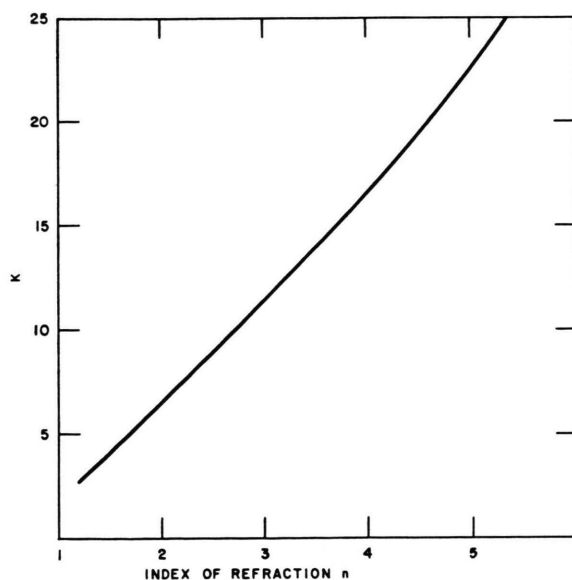


Fig. 2. Calibration curve for the determination of the constant K in the KUBELKA-MUNK equation (2).

¹ G. KORTÜM, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI, Amsterdam 1956, Pergamon Press, p. 534.

² G. KORTÜM and G. SCHREYER, Z. Naturforschg. **11** a, 1018 [1956].

³ G. SCHREYER, Z. Phys. Chem. **18**, 123 [1958].

⁴ G. KORTÜM and J. VOGEL, Z. Phys. Chem. **18**, 110 [1958].

⁵ G. KORTÜM, VII^e Colloquium Spectroscopicum Internationale, 9^e Serie, T. XV, No. 5.

⁶ G. KORTÜM, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. II/1, p. 316 [1961].

⁷ M. GUREVIC, Phys. Z. **31**, 753 [1930].

⁸ P. KUBELKA, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 448 [1948].

⁹ P. KUBELKA and F. MUNK, Z. Techn. Phys. **12**, 593 [1931].

¹⁰ N. MELAMED, J. Appl. Phys. **34**, 560 [1963].

¹¹ CHARLES P. POOLE, JR., and J. F. ITZEL, JR., J. Chem. Phys. **39**, 3445 [1963].



are known. MELAMED¹⁰ and POOLE and ITZEL¹¹ have presented experimental evidence supporting the validity of the MELAMED treatment.

Figure 1 shows a comparison between the KUBELKA-MUNK and the MELAMED curves for $n = 1.1, 2.0$ and 4.0 , and the agreement obtained between the curves is remarkable considering the great disparity in the mathematical formulations of the two theories. In order to juxtapose the curves on Fig. 1, the values $K = 2.7, 6.5$ and 16.5 respectively were selected for the three MELAMED curves, and $K = 1$ was used for the KUBELKA-MUNK function.

The MELAMED curves shift with a change in index of refraction, as shown elsewhere¹⁰. The values of K

required to make the KUBELKA-MUNK and MELAMED curves coincident at $R=0.5$ are shown in Fig. 2 as a function of the index of refraction, and they allow the KUBELKA-MUNK equation to be used for obtaining approximate extinction coefficients if n is not too high. It is merely necessary to employ the proper value of K in Eq. (2). However, it is always preferable to use the MELAMED curves directly for both high and low n . Details of the manner in which the MELAMED curves deviate from the KUBELKA-MUNK curve may be obtained from references ¹⁰ and ¹¹. The deviations became very great for low reflectivity values when $n > 2$.

The author wishes to thank Dr. MELAMED for supplying a preprint of his work prior to publication.

Reflexion von Mikrowellen an schwachen Luftstoßwellen

Von B. KOCH ¹

Deutsch-Französisches Forschungsinstitut
Saint-Louis (Ht. Rhin), Frankreich

(Z. Naturforsch. **19 a**, 395—396 [1964]; eingegangen am 3. Februar 1964)

Mit Hilfe eines aus genormtem Rechteck-Hohlleiterprofil (Innenmaße $\sim 10 \times 23 \text{ mm}^2$) aufgebauten Stoßwellenrohres wurde die Reflexion von Mikrowellenstrahlung ($\lambda = 3,2 \text{ cm}$) an der Front schwacher, nicht ionisierter Luftstoßwellen gemessen. Die experimentelle Anordnung ergibt sich aus Abb. 1: An einem Ende der insgesamt etwa 6 m langen Rohrleitung befand sich eine von dieser durch eine Kunststoffmembran getrennte Druckkammer, deren Innendruck allmählich bis zum

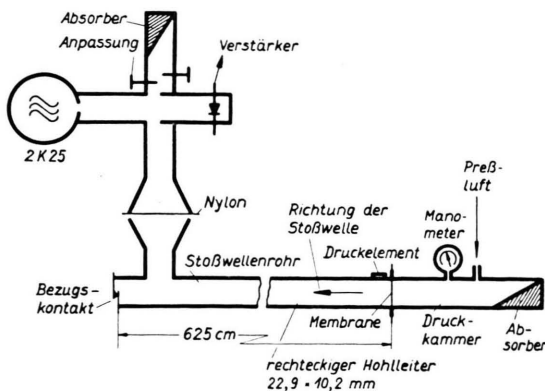


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Zerreißen der Membran gesteigert wurde. Der Enddruck (=Anfangsdruck der Stoßwelle) konnte durch Wahl verschieden starker Membrane zwischen etwa 3 und 10 atü verändert werden, in der Meßstrecke selbst

herrschte Atmosphärendruck. Die Einspeisung der Mikrowellenenergie erfolgte am anderen Rohrende durch ein T-Stück aus einer zwecks Ausschaltung akustischer Störeffekte vom Stoßrohr mechanisch getrennten Mikrowellen-Phasenmeßbrücke bekannter Bauart². Zwecks möglicher Verringerung des Stehwellenverhältnisses wurde in der Druckkammer ein graphitierter Absorptionskeil angeordnet. Als Folge der Überlagerung des in den Detektorarm der Differentialverzweigung eingekoppelten Teiles der Senderenergie mit dem an der Stoßwellenfront reflektierten Bruchteil $|R|$ der in die Meßstrecke einlaufenden Welle ergibt sich bekanntlich³ am Ausgang des Nachweisdetektors eine Wechselspannung mit der Schwebungsfrequenz

$$f_D = 2V/\Lambda, \quad (1)$$

wobei

$$A = \lambda / \sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}$$

und a die breitere Seite des Hohlleiters bezeichnen. Im vorliegenden Fall betrug $A = 4,55$ cm. Zwischen dem Betrag des Reflexionskoeffizienten R und dem durch den Dichtesprung ΔQ in der Stoßwellenfront bedingten Sprung des Brechungsindex $\Delta n = n - 1$ besteht die Beziehung

$$|R| = \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_{+2}} \right)^2 \quad \text{bzw.} \quad \Delta n \approx 2 \sqrt{R}. \quad (2)$$

Auslösung und Helltastung des Registrieroszillographen erfolgte durch ein am Ort der Membran außen auf das Rohr aufgebrachtes Druckelement (BaTi-Kondensator); als Zeitbezugspunkt wurde der durch Zerreiß einer Kontaktfolie markierte Austritt der Stoßwelle aus dem offenen Rohrende verwendet. Abb. 2 enthält einige Registrierbeispiele, aus denen insbesondere die trotz stärkerer Amplitudenschwankungen oder Unterbrechungen ausreichende Definition der DOPPLER-Schwebung nach (1) ersichtlich wird (Zeitmarke 10^{-4} s).

Abb. 3 enthält die Meßergebnisse für insgesamt acht Registrierungen, von denen je zwei bei nahezu gleichem Anfangsdruck durchgeführt wurden. Die sich ergebenden

¹ Vorgetragen auf der 22. Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften am 27. 9. 1957 in Heidelberg (Phys. Verh. **8**, 191 [1957]). Aus äußeren Gründen erfolgt

diese Veröffentlichung stark verzögert. Die hier mitgeteilten Ergebnisse entsprechen dem seinerzeit vorgetragenen Stand.

² Vgl. z. B.: B. KOCH, Erg. exakt. Naturw. **24**, 254 [1951].

³ B. KOCH, Onde électrique **32**, 357 [1952].