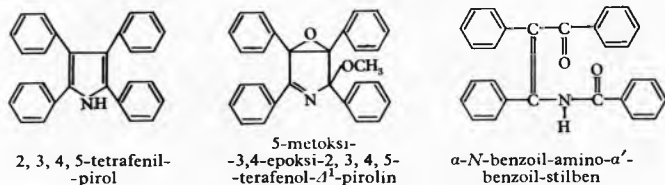


dode do reakcija s molekulama, otapala, akceptora ili pak do dimerizacije senzibilizatora. Postoji mnoštvo spojeva koji se upotrebljavaju kao fotosenzibilizatori; npr. bifenil, trifenilen, ace-naften, piren, azulen itd. I mnoge organske boje upotrebljavaju se kao senzibilizatori. Npr. metilensko plavilo je u nekim slučajevima povoljan fotosenzibilizator za oksidaciju. Tako 2, 3, 4, 5-fenil-pirol u metanolu u prisutnosti kisika i metilenskog plavila kao senzibilizatora daje 5-metoksi-3, 4-epoksi-2, 3, 4, 5-tetrafenil- $\Delta^1$ -pirolin i  $\alpha$ -N-benzoil-amino- $\alpha'$ -benzoil-stilben.



Postoji više tumačenja fotosenzibilizacijske oksidacije. Prema jednom, uzbuđeni senzibilizator reagira s molekulom kisika (djelujući kao biradikal)  $\cdot S + O_2 \rightarrow \cdot SOO$  i nakon toga dolazi do reakcije nastalog radikala s molekulom koja se oksidira. Međutim, u mnogim slučajevima, osobito pri formiranju peroksida, procesi su više u skladu s pretpostavkom da reakcija teče direktnom interakcijom s uzbuđenim molekulama kisika, a da je uloga senzibilizatora u aktivaciji kisika.

Fotosenzibilizatori nalaze primjenu pri redukciji, dehidrogenaciji, fotoklorsulfonaciji, tiocijanaciji, halogeniranju i drugim kemijskim reakcijama.

LIT.: A. H. Terenin, *Фотохимия красителей и родственных органических соединений*, Москва 1947. — J. G. Calvert, J. N. Pitts Jr., *Photochemistry*, New York 1966. — D. Bryce-Smith, A. Gilbert, W. M. Horspool, D. Phillips, *Photochemistry*, Vol. 1, London 1970. — J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, New York 1970. — J. P. Simons, *Photochemistry and spectroscopy*, New York 1971. — S. L. Murov, *Handbook of photochemistry*, New York 1973. — T. G. Truscott, *Photochemistry*, Oxford 1973.

Z. Šternberg

**FOTOKEMIJSKA TEHNOLOGIJA**, industrijska tehnika izvođenja fotokemijskih reakcija (v. članak *Fotokemija*, str. 597).

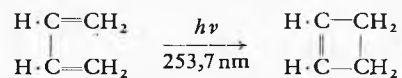
Ta tehnika postala je značajna u posljednje vrijeme prvenstveno za industrijsko izvođenje stanovitih kemijskih reakcija izvodljivih i termokemijskom tehnikom (v. *Termokemijska tehnologija*). Usprkos okolnosti što je termokemijska tehnika u industriji obično jeftinija, konkurentsku sposobnost fotokemijske tehnike u tom području primjene uvjetuje, u usporedbi s termokemijskom, razmjerna jednostavnost fotokemijskih procesa.

Naime, dok se u termokemijskim procesima za to nužna energija aktivacije može privoditi samo reakcijskom sustavu u cijelosti, pa u reakcije stupaju bez razlike sve molekule kojima je ukupni sadržaj energije sasvim slučajno iznad stanovitog, za to nužnog minimuma, stupanj aktivacije reaktanata u fotokemijskim reakcijama može se precizno regulirati. (To je moguće zato što je moć apsorpcije svjetla određenih valnih duljina zraka specifično svojstvo tvari, a svjetlo za aktivaciju određenih molekula prikladne valne duljine može se proizvesti razmjerno jednostavno i lako.) Zbog toga se fotokemijskim sintezama općenito dobivaju proizvodi povoljnijeg sastava nego termokemijskim. Tako je fotokemijskom tehnikom moguće izvoditi neke reakcije u tekućoj fazi uz korišćenje povoljnih efekata otapala koje je neostvarljivo termokemijskom tehnikom, jer se termokemijskom tehnikom simultano aktiviraju sve vrste molekula sustava, pa i otapala, a fotokemijskom se energija aktivacije može selektivno privoditi samo reaktantima. Dakako, onda se i temperatura čitavoga reakcijskog sustava održava razmjerno niskom, a manja je mogućnost da nastupe nekontrolirane reakcije koje mogu uzrokovati pirolizu ili i karbonizaciju proizvoda.

U stanim slučajevima niže temperature reakcija fotokemijske tehnike omogućavaju postizanje poboljšanja sastava proizvoda povećanjem iscrpka, čak i tamo gdje se odgovarajuće termokemijske reakcije odvijaju uz sudjelovanje istih slobodnih radikala. Tako se npr. pri dobivanju 1,1,1-trikloreтана kloriranjem 1,1-dikloreтана, koje se odvija kao lančana reakcija s atomima klora, fotokemijskom tehnikom dobiva mnogo čišći proizvod nego

termokemijskom, jer na nižim temperaturama preteže supstitucija u položaju 1, a na višim u položaju 2.

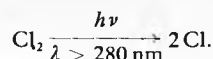
Fotokemijska tehnika zanimljiva je za industriju i zbog toga što omogućava privođenje mnogo većih energija molekulama nego što se to može postići termokemijskom tehnikom, i time izvođenje nekih tom tehnikom neizvodljivih reakcija (s toliko velikom energijom aktivacije da bi termička aktivacija uzrokovala raspad reaktanata prije nego nastupi reakcija). Tako se fotokemijskom, ali ne i termokemijskom tehnikom mogu dobiti neke termodinamički nestabilne, strukturno napregnute molekule, npr. ciklobuten fotoizomerizacijom 1,3-butandiena:



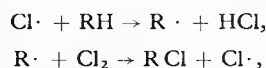
Očekuje se da će zbog te odlike značenje fotokemijske tehnologije za industrijske sinteze u budućnosti biti vrlo veliko.

**Suvremeni industrijski fotokemijski procesi.** Iako se fotokemijska tehnologija nalazi zapravo na početku razvoja, ona se već primjenjuje u razmjerno velikom broju industrijskih procesa. Najvažniji među tima jesu neki procesi kloriranja, polimerizacije, farmaceutske industrije, proizvodnje cikloheksanonoksima, tiola.

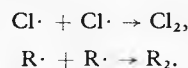
*Fotokemijsko kloriranje u industriji.* Veliki broj reakcija kloriranja izvodljiv je fotokemijskom tehnikom. To su lančane reakcije inducibilne fotodisocijacijom klora



Glavni elementarni procesi lančane reakcije koja slijedi ovu fotodisocijaciju u reakcijskom sustavu jesu



a procesi kojima se završava lanac reakcija i nastaju sporedni proizvodi jesu rekombinacije:



Glavna je prednost fotokemijski induciranih lančanih reakcija prema termokemijskim lančanim reakcijama kloriranja niže temperature, što ima za posljedicu već navedene povoljne učinke u pogledu sastava proizvoda. Njihovo je kvantno iskorišćenje visoko (često više od 100). Međutim, iako to omogućava visoku proizvodnost uz razmjerno niske cijene, najčešće je ipak povoljnije termičko induciranje. Tome je uzrok razvoj termokemijske tehnologije: pronađeni su katalizatori za izvođenje tih reakcija na razmjerno niskim temperaturama i omogućena poboljšanja reguliranja temperatura u reakcijskoj zoni i time smanjen opseg odvijanja pirolitičkih reakcija. Zbog toga se fotokemijskom tehnikom izvode reakcije kloriranja obično samo tamo gdje nije moguće termičko induciranje na dovoljno niskim temperaturama ili gdje ono uzrokuje druge probleme (npr. kontaminaciju proizvoda).

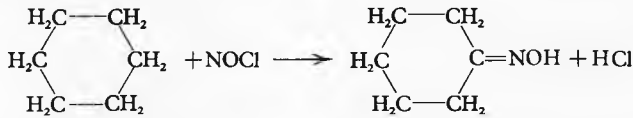
Kako klor ima izražene spektralne linije većih valnih duljina ultraljubičastog dijela spektra elektromagnetskog zračenja, za izvođenje reakcija fotokemijskog kloriranja prikladan je najveći broj izvora svjetla koji se upotrebljavaju u fotokemijskoj tehnici, posebno visokotlačne živine sijalice (jer im intenzitet zračenja doseže dvije najveće vrijednosti u području oko duljina valova od 313 nm i 366 nm). Međutim, te reakcije, posebno u tekućoj fazi ometa dodir sa zrakom, jer u prisustvu kisika preferencijalno nastaju proizvodi oksidacije. Zbog toga je tu nužna izolacija reakcijskog sustava od okoline, npr. atmosferom dušika, suviškom klora.

Najvažniji procesi iz te skupine jesu već spomenuto fotokloriranje 1,1-dikloreтана u 1,1,1-trikloreтан, metana u njegove klor-derivate, cikloheksana u  $\gamma$ -heksaklor-cikloheksan, alkilbenzena u kloralkil-benzene. (V. *Kloriranje*.)

*Fotokemijska tehnologija u farmaceutske industriji.* Mogućnost za primjenu fotokemijske tehnologije u farmaceutske industriji veća je zbog toga što ona ne zahtijeva ni veliku proizvodnju ni niske cijene proizvoda kao kemijska, a traži čišće proizvode. Zbog

toga se lijekovi ponekad proizvode i procesima zasnovanim na fotokemijskim reakcijama s niskim kvantnim iskorišćenjem (daleko ispod jedinice) i u malom mjerilu. Jedan od takvih procesa, koji se izvodi u većem mjerilu jest proizvodnja vitamina D<sub>2</sub> fotolizom ergosterola iz kvasca (v. *Vitamini*).

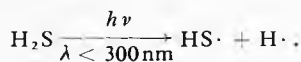
*Fotokemijska proizvodnja cikloheksanon-oksima.* Taj proces zasniva se na okolnosti da je reakcija



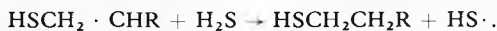
izvodljiva aktivacijom nitrozil-klorida svjetlom. Kvantno iskorišćenje pri tome je blizu jedinice, a područje valnih duljina zračenja koje apsorbira nitrozil-klorid vrlo široko (skoro 500 nm), što dopušta apsorpciju većeg broja upadajućih fotona.

U usporedbi s reakcijama termokemijskog postupka dobivanja tog za proizvodnju poliamidnih umjetnih smola važnog intermedijara, izvođenje navedene reakcije vrlo je jednostavno, a isto tako i za tu svrhu potrebna aparatura. Zbog toga je fotokemijski postupak dobivanja cikloheksanon-oksima već uveden u industrijsku praksu. Poznata su postrojenja u kojima je on dio procesa proizvodnje kaprolaktama u velikom mjerilu (kapaciteta od 30 t/d).

*Fotokemijska proizvodnja tiola* također se već izvodi industrijski. Zasniva se na reakcijama između sumporovodika i 1-alkilena. To su također lančane reakcije, a inducibilne su fotodisocijacijom sumporovodika:



U prisutnosti acetona, koji je senzibilizator fotodisocijacije sumporovodika, te se reakcije mogu inducirati svjetlom većih valnih duljina. Glavni elementarni procesi koji slijede tu fotodisocijaciju u reakcijskom sustavu jesu:



Te reakcije imaju veliko kvantno iskorišćenje. Najvažniji industrijski procesi te vrste jesu fotokemijska proizvodnja 1-butaniola iz 1-butena i 1-propantiola iz propilena (v. *Organski spojevi sumpora*, u članku *Sumpor*).

*Fotokemijska polimerizacija.* Iako je kvantno iskorišćenje u procesima fotopolimerizacije ekstremno visoko ( $10^3 \cdots 10^4$ ), osim u reprodukciji fotografija (v. *Fotografija*, str. 532), inducirane reakcija svjetlom rijetko se primjenjuje u procesima polimerizacije. To je zbog toga što je termokemijska tehnika izvođenja procesa na razmjerno niskim temperaturama povoljnija i što za to stoje na raspolaganju prikladni katalizatori. Fotokemijska se tehnika primjenjuje samo tamo gdje katalizator može uzrokovati druge probleme, ili gdje je termokemijska tehnika jednostavno neprimjenljiva (npr. upravo u slučaju reprodukcije fotografija).

Jedan od slučajeva primjene fotokemijske polimerizacije izvan fotografije jest proizvodnja nekih termički vrlo postojanih proizvoda polimerizacijom umrežavanjem (v. *Polimerizacija i polikondenzacija*) u čvrstim filmovima od umjetnih masa, npr. od polietilena. Princip izvođenja tog postupka jest da se monomeru doda neki senzibilizator fotokros-polimerizacije i po očvršćivanju film snažno osvijetli. Taj proces nije sasvim objašnjen. Vjeruje se da je elektronski aktivirani senzibilizator akceptor atoma vodika, a kros-polimerizacija zatim nastupa između tim procesom nastalih »slobodnih radikala« na susjednim lancima polimera.

Također se fotopolimerizacija primjenjuje i za dobivanje antielektrostatičkih svojstava površina predmeta od plastičnih masa, ili u postupcima kojima se one čine prijemljivima za adhezive. Pri tome se radi o polimerizaciji kalemljenjem (v. *Polimerizacija i polikondenzacija*). Princip tog postupka jest da se tanki film monomera na materijalu od plastične mase, koji sadrži senzibilizator, polimerizira pod utjecajem ultraljubičastog zra-

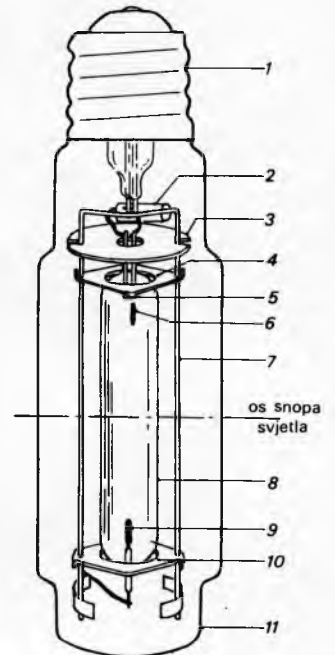
čenja. Na taj se način mogu npr. kalemiti filmovi od polietilena na površini od polistirena uz benzofenon kao senzibilizator.

**Izvori svjetla za fotokemijsku tehniku** moraju zadovoljavati niz zahtjeva. Prije svega moraju, dakako, proizvoditi zračenje prikladno velikog intenziteta u određenom području duljine valova. (Najčešće je potrebno ultraljubičasto zračenje, s duljinama valova 200 $\cdots$ 400 nm, rjeđe zračenje s duljinama valova vidljivog dijela spektra 400 $\cdots$ 700 nm.) Osim toga ti izvori moraju imati dimenzije prikladne za procese u kojima se upotrebljavaju, moraju biti postojani i trajni, a troškovi povezani sa opremom i pogonom za njihovo korišćenje ne smiju biti previsoki. Te zahtjeve najbolje zadovoljavaju izvedbe živinih sijalica prilagođene potrebama fotokemijske tehnike. Drugi izvori svjetla još uvijek imaju vrlo malo značenje u fotokemijskoj tehnici. To su sijalice s plazmenim lukom, tzv. sunčane peći i neki umjetni fosforescentni materijali.

*Živine sijalice za fotokemijsku tehniku* malo se razlikuju od živinih sijalica za rasvjetu (v. *Sijalice sa živinim parama*, TE 4, str. 272 u članku *Električno osvijetljenje*). Te razlike najviše su posljedica toga što se živinim sijalicama za rasvjetu nastoji proizvesti što više zračenja s valnim duljinama vidljivog dijela spektra, a sijalicama za fotokemijsku tehnologiju što više zračenja važnog za fotokemijske reakcije, dakle, obično (najčešće isključivo) s valnim duljinama onog dijela spektra koji je za rasvjetu beskoristan. Osim toga fotokemijska tehnika obično zahtijeva i posebne oblike živinih sijalica, a ponekad i posebne konstrukcijske materijale.

Živine su sijalice za fotokemijsku tehniku većinom visokotlačne. (Radni su im tlakovi 2 $\cdots$ 110 at.) Spektri su takvih sijalica kontinualni, ali je glavina zračenja tih sijalica raspoređena na zračenje oko nekih duljina valova spektralnih linija žive, već prema tome koliki im je radni tlak.

Većinom su te sijalice cilindričnog oblika. Snage su im uglavnom 250 $\cdots$ 7 500 W. Tipična sijalica takve vrste, manje snage, prikazana je na sl. 1. Na sl. 2 prikazana je jedna od sijalica takve vrste većeg kapaciteta (sijalica s dugim lukom).



Sl. 1. Tipična visokotlačna živina sijalica male snage za fotokemijsku tehniku. 1 Podnožak, 2 otpornik startera, 3 štitnik, 4 nosač cijevi, 5 pomoćna elektroda, 6 gornja glavna elektroda, 7 vodovi nosači, 8 cijev luka, 9 donja glavna elektroda, 10 nosač cijevi, 11 vanjska cijev

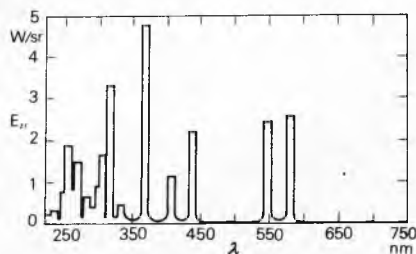


Sl. 2. Imerzijska visokotlačna živina sijalica za fotokemijsku tehniku

Sijalice manjeg kapaciteta najviše se upotrebljavaju tamo gdje se hlađenje postiže prisilnom cirkulacijom zraka. Za postizanje većeg intenziteta zračenja one se slažu u serije. Živine sijalice s dugim lukom konstruirane su za uronjavanje u reakcijsku smjesu. Pri tome se može iskoristiti skoro sve emitirano zračenje.

S druge strane, pak, kako se vidi na sl. 3, kontinualna baza spektra srednjotlačnih živinih sijalica (s radnim tlakovima uglavnom 0,5 $\cdots$ 1,5 at), vrlo je slaba, a koncentracija intenziteta njihovog zračenja oko spektralnih linija žive vrlo izrazita. Najvažnije od tih koncentracija jesu one oko spektralnih linija na duljinama valova od 253,7; 313; 365; 404,7; 435,8 i 546,1 nm. Zbog toga su te sijalice prikladne kao izvor zračenja u uređajima za proizvodnju zračenja specifičnih duljina valova (tj. s vrlo uskim područjem tih duljina).

Kako je rečeno u prije navedenom članku *Električno osvjetljenje*, niskotlačne živine sijalice proizvode skoro isključivo ultraljubičasto zračenje i zbog toga se najviše upotrebljavaju za germicidne svrhe (npr. za sterilizaciju).



Sl. 3. Raspodjela energije zračenja jedne srednjotlačne živine sijalice na pojedina područja

*Plazmene sijalice* pojavile su se u fotokemijskoj tehnici tek u najnovije vrijeme, ali se njihova primjena još uvijek ispituje. To su cijevi od kremenog stakla, ili od litijum-fluorida, ili od safira, u kojima gori plazmeni luk razmjerno malih dimenzija. Proizvode pretežno ultraljubičasto zračenje (s duljinama 200... 500 nm, već prema tome kakav se plin upotrebljava za proizvodnju luka i pod kojim tlakom) razmjerno velike snage. Usprkos vrlo visokoj temperaturi luka (~7000 °C) njihovo toplinsko zračenje razmjerno je slabo, jer je temperatura vrtloga plina oko luka razmjerno niska, tako da je temperatura omotača samo oko 40 °C. Iako su poteškoće koje u njihovoj primjeni još treba svladati velike, zbog tih i drugih prednosti plazmenih sijalica, kao što je izvanredna trajnost i razmjerno jeftina eksploatacija, očekuje se da će one u budućnosti revolucionirati fotokemijsku tehnologiju.

*Sunčane peći.* S gledišta fotokemijske tehnike, nedostaci dijela Sunčevog zračenja koji dopijeva na površinu Zemlje jesu što mu je intenzitet ultraljubičastoga zračenja razmjerno mali (u podne vedrog ljetnog dana u umjerenom klimatskom pojasu jedva dosiže do intenziteta ultraljubičastoga zračenja najmanjih živinih sijalica za fotokemijsku tehniku), a intenzitet toplinskog zračenja nepovoljno velik. Ipak u posljednje vrijeme pokušava se iskoristiti Sunčevo zračenje za fotokemijske reakcije fokusiranjem s pomoću parabolnih zrcala u uređajima koji se nazivaju sunčanim pećima.

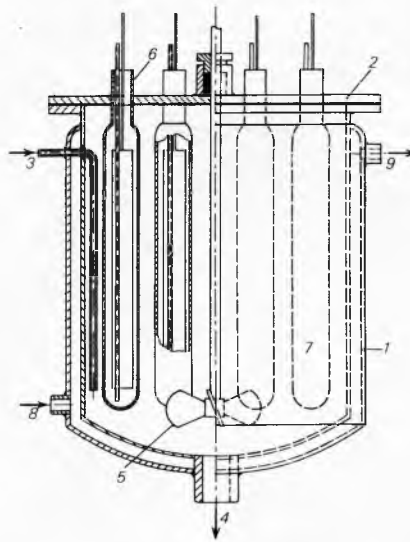
*Umjetni fosforescentni materijali* za fotokemijsku tehniku također su se pojavili u posljednje vrijeme. To su kuglice izradene od nekog prikladnog materijala (najčešće stakla), prethodno impregniranog nekim radioaktivnim elementom (npr. Sr 90), i zatim obložene nekim fosforescentnim slojem. Gama-zrake koje emitira izvor zračenja pobuđuju onda zračenje fosforescentnog sloja.

Prva prednost tih izvora zračenja za fotokemijsku tehniku jest što se prikladnim izborom aktivnog sastojka fosforescentnog sloja može na taj način proizvesti intenzivno, praktički monokromatsko ultraljubičasto zračenje za vrlo selektivno aktiviranje reaktanata u fotokemijskim reakcijama. Tako se npr. mogu proizvesti zračenja s duljinama valova od 225; 260; 300; 340; 380 nm, ako su aktivni sastojci tih fosforescentnih slojeva cezijum-klorid, barijum-klorid, cink-karbonat, magnezijum-oksidi, odn. kalijum-bromid.

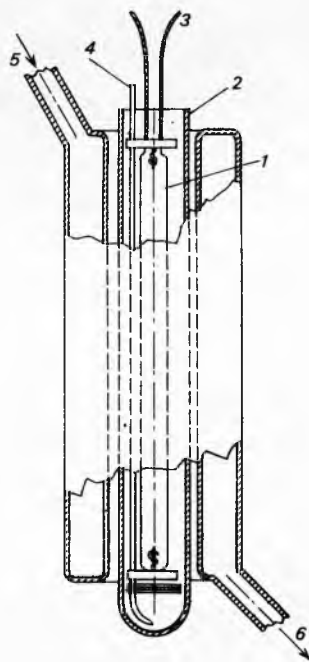
Druge važne prednosti tih izvora zračenja za fotokemijsku tehniku u usporedbi sa sijalicama jesu što nisu tako lomljivi i što se s njima mogu postići neusporedivo veće površine zračenja (ponekad za pet redova veličine). Te njihove odlike omogućavaju konstrukciju daleko jednostavnijih, otpornijih i djelotvornijih reaktora.

**Fotokemijski reaktori.** Uobičajena konstrukcija jednog šaržnog fotokemijskog reaktora shematski je prikazana na sl. 4. Takvi reaktori upotrebljavaju se za izvođenje reakcija u tekućoj fazi koje imaju malo kvantno iskorišćenje, pri čemu je potrebno dugo ozračivanje. Ako se reakcija odvija uz otapanje nekog plina, proces se vodi pod povišenim tlakom. Obično su takvi reaktori provideni nekim mješalom, a njihove unutrašnje stijenke emaj-

lirane. Razmještaj njihovih sijalica mora biti takav da nema mrtvih kutova u kojima reakcijska smjesa nije izložena zračenju i da su one udaljene jedna od druge dovoljno da apsorpcija upadajućeg zračenja u reaktantima bude potpuna. Sijalice su zaštićene kućištima od materijala koji dobro propušta zračenje onih duljina valova koje su za reakciju potrebne. Hlađenje sijalica manje snage postiže se strujom nekog plina (obično dušika), koji se za tu svrhu dovodi na dno kućišta. Sijalice veće snage moraju se hladiti vodom.



Sl. 4. Shematski prikaz jednog običnog šaržnog fotokemijskog reaktora



Sl. 5. Princip djelovanja kontinualnog fotokemijskog reaktora sa sijalicom s dugim lukom. 1 Sijalica, 2 kućište sijalice, 3 električni priključak sijalice, 4 dovod plina za hlađenje sijalice, 5 dovod reakcijske smjese, 6 odvod proizvoda

Kontinualne reaktore moguće je u fotokemijskoj tehnici racionalno koristiti samo za izvođenje reakcija s velikim kvantnim iskorišćenjem, jer je tada za apsorpciju potrebnih količina energije u reaktantima dovoljno kraće ozračivanje reakcijske smjese, a to je potrebno da bi došle do izražaja glavne prednosti tih aparata: velika proizvodnja u aparaturi razmjerno malih dimenzija

(uslijed velikih brzina protjecanja u njoj). Jedan jednostavni sustav za kontinualno izvođenje fotokemijskih reakcija s pomoću sijalica s dugim lukom prikazan je na sl. 5, kojoj nije potrebno nikakvo objašnjenje.

LIT.: A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. — W. A. Noyes, G. S. Hammond, J. N. Pitts, Advances in photochemistry, New York-London 1963. — G. O. Schenck, Apparaturen für photochemische Reaktionen i H. Mauser, Strahlenchemie u dielu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, München-Berlin 31965, Bd. 1. — D. C. Neckers, Mechanistic organic photochemistry, New York 1967.

Ž. Viličić

**FOTOMETRIJA** (grč. φῶς fos, svjetlo i μέτρον metro, mjera), nauka o metodama mjerenja različitih svjetlosnih veličina. Pod pojmom *svjetlo* razumije se ono elektromagnetsko zračenje koje podražuje osjetne stanice mrežnice oka i izaziva osjet vida. Vid, vidljivost, svjetloća psihološki su pojmovi, dok je svjetlo kao specijalno elektromagnetsko zračenje fizikalni pojam. Zato je fotometrija psihofizičkog karaktera. Sva se mjerenja osnivaju na *vidnosti* (vizuelnosti), pa je i cijeli sustav veličina fotometrije specifični vizuelni sustav. Veličine elektromagnetskog zračenja, pak, fizikalne su veličine. Povezanost obaju sustava omogućena je po tzv. *krivulji svjetlosnosti* prosječnog (normalnog) oka, prema kojoj se objektivnim metodama dobivene vrijednosti fizikalnih veličina mogu preračunati u vizuelne fotometrijske veličine. Zato su fizikalne veličine zračenja definirane analogno vizuelnim veličinama, kako bi se preračunavanje iz jednog sustava u drugi učinilo što jednostavnijim.

Budući da svjetlila (izvori svjetla) zrače i elektromagnetska zračenja bez vidnog učinka (nevidljiva), potrebno je pri objektivnim metodama uzeti u obzir osim vidnog spektralnog područja (optičkog zračenja) još i susjedna spektralna područja ultraljubičastog i infracrvenog zračenja. Na taj se način uključuje u fotometriju sve elektromagnetsko zračenje od krajnje granice ultraljubičastog ( $\sim 10\text{nm}$ ) do krajnje granice infracrvenog zračenja ( $\sim 10\mu\text{m}$ ).

Oznake i imena fizikalnih (energetskih) i vizuelnih veličina te njihovih jedinica upotrijebljene u ovom prikazu odgovaraju najnovijem prijedlogu ISO (Internacional Organization for Standardization).

U fotometriji se može razlikovati uže područje gdje se radi o određivanju karakteristika svjetlila, koje se odvija u specijalnim laboratorijima, i šire područje gdje se fotometrijske metode primjenjuju za određivanje osvjetljenja na prostorima izvan laboratorija i za određivanje optičkih, a po njima i drugih karakteristika različitih materijala. U ovom članku prikazani su uglavnom uređaji i metode užeg područja fotometrije. Nisu prikazani uređaji i metode kolorimetrije, koji će biti obrađeni u posebnom članku *Kolorimetrija*, i denzitometrije koji su obrađeni u članku *Fotografija*.

Fotometrija se razvila iz praktičkih potreba radi određivanja uvjeta javne rasvjete ulica i trgova, te javnih dvorana. Početak fotometrije pada u godinu 1725, kada je Pierre Bouguer usporedio svjetlosne jakosti dvaju svjetlila jednostavnim uređajem s dvije prozirne (translucentne) mrlje na papiru. Osnovno znanstveno djelo fotometrije "Photometria, sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrarum" J. H. Lamberta objelodanjeno je 1760. U njemu su već izneseni zakoni zbrajanja osvjetljenja, zakon opadanja osvjetljenja s kvadratom udaljenosti, te zakon kosinusa osvjetljenja i svjetljivosti. Od tada su konstruirani različiti manje ili više uspješni fotometri. Znaatan napredak znači Bunsenov fotometar, prvi put opisan 1843. U glavi se tog fotometra dvije strane papira s masnom mrljom osvjetljuju sa dva usporedbena svjetlila i preko koso nagnutih zrcala motri nestanak masne mrlje uz jednako obostrano osvjetljenje. Na istom principu nastajanja razlike po svjetljivosti optički proizvedene "mrlje", osniva se glava fotometra po Lummeru i Brodhunu, prvi put opisana 1889, koja već omogućuje precizna mjerenja.

Kako su se razvijale sve preciznije metode fotometrije tako je rasla i potreba za što pouzdanijim standardnim svjetilom. Prvotne svijeće, makako propisano izrađivane, nisu mogle zadovoljiti zahtjeve reproducibilnosti. Prešlo se na različite svjetiljke, neke vrlo komplicirano izrađene. Od njih su od znatnije važnosti bile Carcelova svjetiljka (1800), zatim Harcourtova pentanska svjetiljka (1877) i Hefnerova svjetiljka (1884).

Pokušalo se sa žaruljama, ali pojedini se primjerci žarulja ne mogu s dovoljnom preciznošću reproducirati. Zato je dogovorom nacionalnih laboratorija za standarde Francuske, Velike Britanije i USA 1909 ustanovljena jedinica "internacionalna svijeća" koja nije određena standardnim izvorom nego nizom međusobno uspoređivanih žarulja. Tako ustanovljenu jedinicu prihvatila je 1921 i Međunarodna komisija za rasvjetu (CIE - Commission Internationale de l'Eclairage).

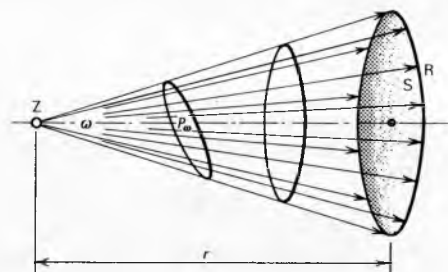
Godine 1908 predložili su Waidner i Burgess da se kao standardni izvor uzme neko određeno crno tijelo (savršeno zračilo) pri temperaturi očvršćavanja (skrućavanja) platine. Kroz niz godina vršeni su pokusi s takvim izvorom svjetla, te se mjerenjima nastojalo priključiti ga na dotadašnje izvore svjetla. Konačno je god. 1937 takav standardni izvor bio prihvaćen od Internacionalnog komiteta za mjere i utege, a 1. januarom 1948 uvedena je jedinica *kandela*, osnovana na takvom standardnom izvoru.

## FIZIKALNE VELIČINE ZRAČENJA

**Zračenje točkastog izvora.** Fizikalne veličine elektromagnetskog zračenja u spektralnom području koje se obuhvaća u fotometriji prikladno se definiraju na primjeru točkastog izvora kakav je prikazan na slici 1. Izvor zračenja Z (zračilo, radiator) malih je dimenzija u odnosu na udaljenost  $r$  plohe R na koju upada zračenje. Ploština te plohe je  $S$  i malena je u odnosu na  $r^2$ , tako da se može smatrati kalotom kugle polumjera  $r$ . Uz takve se uvjete može izvor Z smatrati točkastim, jer će se zrake što izlaze iz različitih njegovih područja, a usmjerene su prema istoj točki plohe R, tek neznatno razlikovati po smjeru. Zrake što prolaze periferijom plohe R omeđuju ugao (prostorni kut, stergon) veličine

$$\omega = \frac{S}{r^2}$$

U taj ugao zračilo odašilje (emitira, odzračuje) snop elektromagnetskog zračenja, koji predstavlja struju energije zračenja. Kroz svaki poprečni presjek tog prostornog ugla prolazi u jedinici vremena ista količina energije zračenja, tj. kroz presjek prolazi ista *snaga zračenja*  $P$ . U tom se smislu može govoriti o snazi zračenja izvora, o snazi nekog snopa zračenja neovisno o izvoru, i o snazi zračenja što upada na neku plohu. Kako se radi o struji energije zračenja u određenom prostornom uglu, može se govoriti o jakosti te struje, pa je uvedena veličina *tok zračenja*  $\Phi_\omega$  koja ima također dimenziju snage, a prilagođena je predodžbi strujanja.



Sl. 1. Zračenje točkastog izvora u ugao  $\omega$

O toku zračenja ima smisla govoriti i onda kad je snop zračenja paralelan ili kad je izvor zračenja neodređen. U istom smislu govori se o toku upadnog zračenja  $\Phi_u$  na neku plohu neovisno o izvoru ili o izlaznom toku  $\Phi_l$  nekog izvora zračenja. Tok zračenja  $\Phi$  može se uzeti kao polazna veličina po kojoj se onda mogu definirati ostale veličine. No, baš tu polaznu veličinu nije moguće niti direktno mjeriti, niti standardizirati. Receptorom R izmjeri se upadni tok  $\Phi_u$ , što pripada baš osjetljivoj površini ploštine  $S$  tog receptora. Drugim receptorima različitih ploština na istom položaju i za isti izvor izmjere se različite vrijednosti upadnog toka, jer su im ploštine različite. Da se dobije vrijednost toka karakterističnu za već spomenuti izvor i položaj receptora, uvodi se veličina

$$E = \frac{\Phi_u}{S}$$

koja se naziva *ozračenje* (iradijancija), a znači plošnu gustoću toka, odnosno snage. Jedinica u SI joj je vat po četvornom metru,  $\text{Wm}^{-2}$ . Tako određena veličina  $E$  predstavlja samo neku srednju vrijednost, jer niti izvor zrači jednoliko u svim smjerovima, niti je receptor jednako osjetljiv po cijeloj površini. Prave vrijednosti ozračenja mogu se odrediti tako da se na receptoru koristi samo malen dio površine, ploštine  $\Delta S$ , za koji se može uzeti da je konstantne osjetljivosti. Na različitim mjestima mjeri se onda tok  $\Delta\Phi_u$  uvijek tim istim dijelom površine receptora. Tada će prava vrijednost ozračenja u nekoj točki plohe R biti

$$E = \frac{\Delta\Phi_u}{\Delta S}$$

Malenom dijelu površine receptora, ploštine  $\Delta S$ , odgovara i maleni ugao

$$\Delta\omega = \frac{\Delta S}{r^2}$$