

Ana María Rabal Almazor

Gonio-espectrofotómetro para
medidas de BRDF de patrones de
reflectancia y objetos gonio-
aparentes

Departamento
Física Aplicada

Director/es

Campos Acosta, Joaquín
Pons Aglio, Alicia

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

Tesis Doctoral

**GONIO-ESPECTROFOTÓMETRO PARA MEDIDAS
DE BRDF DE PATRONES DE REFLECTANCIA Y
OBJETOS GONIO-APARENTES**

Autor

Ana María Rabal Almazor

Director/es

Campos Acosta, Joaquín
Pons Aglio, Alicia

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Física Aplicada

2014

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Facultad de Ciencias

**Gonio-espectrofotómetro para
medidas de BRDF de patrones
de reflectancia y objetos
gonio-aparentes**

Ana María Rabal Almazor

Zaragoza, Febrero de 2014

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Gonio-espectrofotómetro para medidas de BRDF de patrones de reflectancia y objetos gonio-aparentes

Memoria presentada a la Universidad de Zaragoza por
Ana María Rabal Almazor para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Zaragoza, dirigida por los Doctores:

Joaquín Campos Acosta

Alicia Pons Aglio

Zaragoza, Febrero de 2014

*A mis padres,
a Inma y Angel, Luis y Sonia, Mari, Tono, Sara
y a la pequeñita de la familia, Jara*

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el Grupo de Investigación de Medidas de Radiación Óptica (GIMRO) del Instituto de Óptica “Daza Valdés” del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, bajo la dirección de los Dres. Joaquín Campos Acosta y Alicia Pons Aglio, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento por sugerirme la realización de este trabajo, por el interés demostrado y por la inapreciable ayuda prestada en el desarrollo del mismo.

Agradezco a los directores del Instituto de Óptica y de Física Aplicada del CSIC las facilidades que siempre me dieron para poder utilizar las instalaciones y medios de los Institutos en todo lo que fue necesario para el mejor desarrollo de esta tesis doctoral.

Agradezco a todas las personas que han trabajado en el grupo de investigación en estos años el apoyo que me han prestado y su colaboración cuando la he pedido. En particular, agradezco al Dr. Alejandro Ferrero su apoyo y su disponibilidad para discutir los resultados y otros aspectos de la investigación, vitales en mi proceso de formación como investigadora. Al Dr. José Luis Fontecha por sus consejos y ayuda en el montaje y puesta en marcha del goniospectrofotómetro. También agradezco a D. José Luis Bris su ayuda en la realización de algunas medidas con los espectrofotómetros del laboratorio y, en suma, a todo el personal del instituto con quienes he interactuado en estos años.

Y, finalmente, agradezco al CSIC la concesión de una beca-contrato del programa JAE Pre para la formación de doctores en el CSIC que ha hecho posible la realización de esta tesis doctoral.

Zaragoza, Febrero de 2014

Índice general

Lista de símbolos	1
Siglas y acrónimos	7
Introducción	9
1. Contexto y conceptos fundamentales	13
1.1. Definición de BSDF	14
1.2. Modelo teórico	17
1.3. Instrumentos de medición. Estado del arte	19
2. Goniospectrofotómetro GEFE	21
2.1. Descripción del instrumento	22
2.1.1. Sistema de irradiación	23
2.1.2. Sistema de posicionamiento de la muestra	26
2.1.3. Sistema de detección	28
2.2. Sistemas geométricos de referencia	29
2.3. Procedimiento de medida	31
2.3.1. Alineamiento del sistema	31
2.3.2. Alineamiento del objeto	33
2.3.3. Medición	35
2.4. Caracterización radiométrica	35
2.4.1. Características de la irradiancia	36
2.4.1.1. Distribución de la radiancia	36
2.4.1.2. Irradiancia uniforme sobre la muestra	37
2.4.1.3. Polarización	38
2.4.2. Perturbación debida al divisor de haz	39
2.4.2.1. Luz esparcida	39
2.4.2.2. Oclusión	40
2.4.3. Espectrorradiómetro	41

2.4.3.1.	Linealidad	41
2.4.3.2.	Repetitividad y resolución espectral	44
2.4.3.3.	Ángulo sólido de observación	46
2.4.4.	Determinación de la irradiancia sobre la muestra	47
3.	Ecuación de medida e incertidumbre	51
3.1.	Ecuación experimental de la medida de la BRDF	52
3.2.	Estimación de la incertidumbre	53
3.2.1.	Incertidumbres asociadas a la medida del espectrorradiómetro	54
3.2.1.1.	Repetitividad	54
3.2.1.2.	Linealidad	54
3.2.1.3.	Polarización	54
3.2.1.4.	Deriva temporal	55
3.2.1.5.	Difusión de la luz tras el divisor de haz	55
3.2.2.	Incertidumbre en el posicionamiento en la medida de L_0 .	55
3.2.3.	Incertidumbre en el posicionamiento de la medida de L_M .	55
3.2.4.	Incertidumbre por la uniformidad de la irradiancia sobre la muestra	56
3.2.5.	Incertidumbre de la transmitancia de los filtros de densidad neutra	56
3.2.6.	Incertidumbre por la oclusión del divisor de haz	56
3.2.7.	Incertidumbre por el ángulo sólido incidente	56
3.2.8.	Incertidumbre debida al ángulo de incidencia, θ_i	57
4.	Procesado de datos	59
4.1.	Visualización: espectrimagen bidireccional	60
4.2.	Representación cartesiana	65
4.2.1.	Representación cartesiana espectral	65
4.2.2.	Representación cartesiana angular	67
4.3.	Técnica de análisis multivariable	69
5.	Realización de patrones de medida de reflectancia	77
5.1.	Caracterización angular y espectral	78
5.1.1.	Procedimiento de medida	80
5.1.2.	Resultados	82
5.1.3.	Discusión	95
5.1.3.1.	Comportamiento lambertiano	95
5.1.3.2.	Comportamiento espectral	96

5.2.	Principio de reciprocidad de Helmholtz	98
5.2.1.	Discusión	106
5.3.	Retroreflexión de patrones en incidencia normal	107
5.3.1.	Procedimiento de medida	108
5.3.2.	Resultados	109
5.3.3.	Discusión	112
5.4.	Realización de patrones de medida	118
5.4.1.	Patrón de factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$	118
5.4.1.1.	Comparación de la calibración de factor de re- flectancia	127
5.4.2.	Patrón de reflectancia $0^\circ:di$	133
6.	Medidas espectrofotométricas de objetos gonioaparentes	141
6.1.	Descripción de objetos gonioaparentes	142
6.2.	Procedimiento de medida y caracterización	144
6.3.	Resultados	145
6.4.	Discusión	157
	Conclusiones	161
	Bibliografía	165

Índice de figuras

1.1. Denominación de las geometrías según la extensión del ángulo sólido del haz incidente	16
1.2. Denominación de las geometrías según la extensión del ángulo sólido del haz reflejado	17
1.3. Descomposición habitual de la BRDF	18
2.1. Fotografía del goniospectrofotómetro GEFE	22
2.2. Sistema de irradiación	24
2.3. Transmitancia de los filtros de densidad neutra en uso	25
2.4. Sistema de posicionamiento: brazo robot	26
2.5. Tamaño de las ventosas en uso	27
2.6. Eyector de vacío en línea	27
2.7. Sistema de sujeción	27
2.8. Definición de las variables geométricas del sistema y representación visual del SCS y del GCS	29
2.9. Sistema de coordenadas de la muestra	30
2.10. Definición del origen de los sistemas de referencia	31
2.11. Alineamiento de la superficie del brazo robot	32
2.12. Alineamiento del eje fijo de irradiación	33
2.13. Muestra alineada	34
2.14. Distribución angular de la radiancia del haz incidente	37
2.15. Uniformidad de la zona irradiada	38
2.16. Polarización	39
2.17. Señal de radiación parásita	40
2.18. Oclusión	41
2.19. Configuración para la evaluación de la linealidad	42
2.20. Factor de linealidad versus L_t	43
2.21. Incertidumbre relativa de la repetitividad versus radiancia	45
2.22. Caracterización del ángulo sólido de observación	47

2.23. Definición de la configuración geométrica para calcular la irradiancia incidente	48
2.24. Dependencia de ω_1^* con la longitud de onda	49
4.1. Definición del plano de incidencia y de un semiplano de observación fuera del plano de incidencia	60
4.2. Estructura de las componentes de la BRDF en el <i>Espectrimagen Bidireccional</i> (BSI)	61
4.3. Patrón colorimétrico cerámico rosa oscuro con acabado en brillo	62
4.4. BSI de la medición completa de la BRDF para el patrón colorimétrico cerámico rosa oscuro con acabado en brillo	62
4.5. Primer desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$ para todas las combinaciones posibles de $\Delta\phi$, θ_i , θ_s	63
4.6. Segundo desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$ y $\Delta\phi = 0^\circ$ para todas las combinaciones posibles de θ_i , θ_s	64
4.7. Tercer desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$, $\Delta\phi = 0^\circ$ y $\theta_i = 0^\circ$ para todas las combinaciones restantes de θ_s	64
4.8. Fotografía del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate	65
4.9. Dependencia espectral de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate	66
4.10. Reflectancia $0^\circ:d$ del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate	66
4.11. Dependencia angular de los datos de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate en el plano de incidencia	68
4.12. Dependencia angular de los datos de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate en dos semiplanos simétricos fuera del plano de incidencia	69
4.13. Fotografía del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado en brillo	72
4.14. Autoespectros de la medida de BRDF del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado en brillo	73
4.15. Contribuciones relativas de las cuatro primeras componentes a la varianza espectral en el plano de incidencia	74
4.16. Contribuciones relativas de las cuatro primeras componentes a la varianza espectral en un plano fuera del plano de incidencia	75
5.1. Fotografías de los cuatro patrones de reflectancia difusa más habituales	79

5.2. Esquema de medida de la BRDF para los patrones de reflectancia difusa	80
5.3. Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el Spectralon en función del ángulo polar de observación	83
5.4. Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el blanco ruso mate en función del ángulo polar de observación	84
5.5. Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el blanco cerámico mate en función del ángulo polar de observación	84
5.6. Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para la pastilla de sulfato de bario en función del ángulo polar de observación	85
5.7. Autoespectros significativos para el Spectralon	88
5.8. Autoespectros significativos para el blanco ruso mate	89
5.9. Autoespectros significativos para el blanco cerámico mate	89
5.10. Autoespectros significativos para la pastilla de sulfato de bario	90
5.11. Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del Spectralon	91
5.12. Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del blanco ruso mate	92
5.13. Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del blanco cerámico mate	93
5.14. Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros de la pastilla de sulfato de bario	94
5.15. Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al Spectralon	99
5.16. Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al blanco ruso mate	99
5.17. Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al blanco cerámico mate	100

5.18. Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente a la pastilla de sulfato de bario	100
5.19. Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el Spectralon	102
5.20. Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el blanco ruso mate	103
5.21. Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el blanco cerámico mate	104
5.22. Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para la pastilla de sulfato de bario	105
5.23. Esquema de la configuración geométrica de medida en retrorreflexión con incidencia normal	108
5.24. Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para el Spectralon	110
5.25. Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para el blanco ruso mate	110
5.26. Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para el blanco cerámico mate	111
5.27. Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para la pastilla de sulfato de bario	111
5.28. Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del Spectralon según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua)	113
5.29. Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del blanco ruso mate según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua)	113
5.30. Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del blanco cerámico mate según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua)	114
5.31. Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales de la pastilla de sulfato de bario según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua)	114

5.32. Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de Spectralon estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida	119
5.33. Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de blanco ruso mate estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida	121
5.34. Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de blanco cerámico mate estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida	123
5.35. Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de sulfato de bario estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida	125
5.36. Patrón de referencia calibrado en el NIST	127
5.37. Factor de reflectancia $45^\circ:0^\circ$ en función de la longitud de onda del patrón	128
5.38. Índice de compatibilidad entre la calibración del laboratorio y la del NIST del patrón de referencia	132
5.39. Espectro de la lámpara de xenón	132
5.40. Reflectancia $0^\circ:di$ junto con su incertidumbre de medida para la muestra de Spectralon	135
5.41. Reflectancia $0^\circ:di$ junto con su incertidumbre de medida para la muestra de blanco cerámico mate	137
6.1. Aspecto de la muestra Colorstream [®] T20-02 WNT Arctic Fire en dos orientaciones diferentes	143
6.2. Aspecto de la muestra Colorstream [®] T20-04 WNT Lapis Sunlight en dos orientaciones diferentes	143
6.3. Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Arctic Fire versus θ_s en el plano de incidencia ($0^\circ:180^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia	146
6.4. Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Arctic Fire versus θ_s en dos semiplanos fuera del plano de incidencia ($30^\circ:150^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia	147
6.5. Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Lapis Sunlight versus θ_s en el plano de incidencia ($0^\circ:180^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia	148

6.6.	Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Lapis Sunlight versus θ_s en dos semiplanos fuera del plano de incidencia ($30^\circ:150^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia .	149
6.7.	Representación de las cuatro componentes $H_j(\lambda)$ que contienen el 99,4 % de la varianza relativa total del Arctic Fire	150
6.8.	Representación de las cuatro componentes $H_j(\lambda)$ que contienen el 99,9 % de la varianza relativa total del Lapis Sunlight	151
6.9.	Pesos c_1, c_2, c_3 y c_4 correspondientes a H_1, H_2, H_3 y H_4 , respectivamente, en el plano de incidencia, para la muestra Arctic Fire . .	152
6.10.	Pesos c_1, c_2, c_3 y c_4 correspondientes a H_1, H_2, H_3 y H_4 , respectivamente, fuera del plano de incidencia, para la muestra Arctic Fire	153
6.11.	Pesos c_1, c_2, c_3 y c_4 correspondientes a H_1, H_2, H_3 y H_4 , respectivamente, en el plano de incidencia, para la muestra Lapis Sunlight	154
6.12.	Pesos c_1, c_2, c_3 y c_4 correspondientes a H_1, H_2, H_3 y H_4 , respectivamente, fuera del plano de incidencia, para la muestra Lapis Sunlight	155
6.13.	Pesos del factor de radiancia HD, $C_{HD,j}$, de la muestra Arctic Fire	158
6.14.	Pesos del factor de radiancia HD, $C_{HD,j}$, de la muestra Lapis Sunlight	158

Índice de tablas

2.1. Características destacables de la lámpara de xenón	23
2.2. Especificaciones del espectrorradiómetro CS-2000 A	28
2.3. Calibración espectral del espectrorradiómetro	46
3.1. Incertidumbres asociadas a la medida de la BRDF	58
5.1. Definición de los parámetros para caracterizar la variación relativa de la BRDF espectral de los materiales respecto al PRD	86
5.2. Valores para cada material de los parámetros que caracterizan la variación relativa de la BRDF espectral respecto al PRD	87
5.3. Bondad del ajuste para el modelo CBS	116
5.4. Bondad del ajuste para la función exponencial	116
5.5. Parámetros de ajuste e incertidumbres típicas para el modelo CBS	117
5.6. Parámetros de ajuste y sus incertidumbres típicas para la función exponencial	117
5.7. FWHM y $\Delta\rho$ para la función exponencial	118
5.8. Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ,0^\circ:45^\circ,180^\circ)$ del Spectralon	120
5.9. Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ,0^\circ:45^\circ,180^\circ)$ del blanco ruso mate	122
5.10. Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ,0^\circ:45^\circ,180^\circ)$ del blanco cerámico mate	124
5.11. Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ,0^\circ:45^\circ,180^\circ)$ de la pastilla de sulfato de bario	126
5.12. Valores del factor de reflectancia $45^\circ:0^\circ$ del patrón de referencia obtenidos en el laboratorio y certificados por el NIST, así como el índice de compatibilidad de los mismos	129
5.13. Reflectancia $0^\circ:di$ junto con su incertidumbre de la muestra de Spectralon	136

5.14. Reflectancia 0°:di junto con su incertidumbre de la muestra blanca cerámica mate	138
---	-----

Lista de símbolos

Símbolo	Magnitud	Unidades
dL	Elemento diferencial de radiancia	$Wm^{-2}sr^{-1}$
dE	Elemento diferencial de irradiancia	Wm^{-2}
θ_i	Ángulo polar incidente	°
ϕ_i	Ángulo acimutal incidente	°
θ_s	Ángulo polar observación	°
ϕ_s	Ángulo acimutal observación	°
λ	Longitud de onda	nm
L	Radiancia	$Wm^{-2}sr^{-1}$
E	Irradiancia	Wm^{-2}
ρ	Reflectancia	–
ω_i	Ángulo sólido incidente	sr
ω_s	Ángulo sólido observado	sr
Ω_i	Proyección del ángulo sólido incidente	sr
Ω_s	Proyección del ángulo sólido observado	sr
R	Factor de reflectancia	–
$f_{r,sp}$	Componente especular de la BRDF	–
$f_{r,dd}$	Componente direccional difusa de la BRDF	–
$f_{r,ud}$	Componente uniforme difusa de la BRDF	–
ϕ_A	Desplazamiento del espectrorradiómetro	°
α_X	Rotación respecto al eje X (GCS)	°
α_Y	Rotación respecto al eje Y (GCS)	°
α_Z	Rotación respecto al eje Z (GCS)	°
L_0	Radiancia en el plano de la muestra	$Wm^{-2}sr^{-1}$
E_i	Irradiancia incidente	Wm^{-2}

Símbolo	Magnitud	Unidades
c_s	Componente perpendicular del índice de polarización	–
c_p	Componente paralela del índice de polarización	–
τ_{BS}	Radiancia relativa debida a la oclusión del divisor de haz	–
Lin	Factor de linealidad	–
L_r	Radiancia reflejada	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_t	Radiancia transmitida	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_{rt}	Radiancia total	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_n	Radiancia arbitraria	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_{ref}	Radiancia de referencia	$Wm^{-2}sr^{-1}$
n	Relación entre la respuesta del espectrorradiómetro y un valor de referencia	–
L_M	Radiancia medida	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_{max}	Valor de radiancia máximo	$Wm^{-2}sr^{-1}$
L_{min}	Valor de radiancia mínimo	$Wm^{-2}sr^{-1}$
m	Coefficiente para determinar el valor de L_{ref}	–
L_e	Radiancia esperada	$Wm^{-2}sr^{-1}$
σ_r	Incertidumbre relativa de la repetitividad	–
M	Exitancia	Wm^{-2}
l	Función de distribución de radiancia del haz incidente	sr^{-1}
ω_i^*	Factor geométrico de distribución de energía de los rayos en el haz incidente	sr
f_r	BRDF	sr^{-1}
dL_r	Elemento diferencial de radiancia reflejada	$Wm^{-2}sr^{-1}$
dE_i	Elemento diferencial de irradiancia incidente	Wm^{-2}
g_0	Factor de corrección geométrico para la medida de la radiancia incidente	–
g	Factor de corrección geométrico para la medida de la radiancia en cualquier geometría	–
h	Factor de corrección debido a la pérdida de homogeneidad de la irradiación sobre la muestra	–
τ_0	Transmitancia del filtro para L_0	–
$\tau_{r,j}$	Transmitancia del filtro j para L_r	–
$u_r(f_r)$	Incertidumbre relativa de la BRDF	–
$u_r(L_M)$	Incertidumbre relativa asociada a la componente de la medida del espectrorradiómetro	–

Símbolo	Magnitud	Unidades
$u_r(g_0)$	Incertidumbre relativa asociada a la componente g_0	—
$u_r(g)$	Incertidumbre relativa asociada a la componente g	—
$u_r(h)$	Incertidumbre relativa por pérdida de uniformidad	—
$u_r(\tau_0)$	Incertidumbre relativa asociada a la transmitancia en L_0	—
$u_r(\tau_{r,j})$	Incertidumbre relativa asociada a la transmitancia en observación	—
$u_r(\tau_{BS})$	Incertidumbre relativa asociada a la oclusión del divisor de haz	—
$u_r(\omega_i^*)$	Incertidumbre relativa asociada a la caracterización del factor ω_i^*	—
$u_r(\cos\theta_i)$	Incertidumbre relativa asociada al ángulo de incidencia	—
$u(\theta_i)$	Incertidumbre típica del ángulo de incidencia	—
$\Delta\phi$	Diferencia entre los ángulos acimutales de incidencia y observación	°
F_i	Espectro de una configuración específica	—
\mathbf{S}_F	Matriz de covarianza de los espectros	—
γ_j	Eigenvalues / Autovalores / Valores propios	—
e_j	Eigenvectors / Autovectores / Vectores propios	—
A_j	Eigenspectra / Autoespectros / Espectros propios	—
\mathbf{E}	Matriz ortogonal de autovectores	—
\bar{F}_i	Diferencia entre el espectro F_i y su valor medio	—
$\langle F_i \rangle$	Valor medio de F_i	—
$\bar{\mathbf{F}}$	Matriz de elementos de \bar{F}_i	—
\mathbf{e}_j^T	Elemento de la matriz \mathbf{E}^T	—
\bar{F}_i^λ	Valor de cada longitud de onda en el espectro \bar{F}_i	—
A_j^λ	Autoespectro j para la longitud de onda λ	—
$\mathbf{S2}$	Vector columna de la varianza de los espectros originales	—
\mathbf{G}	Vector columna de autovalores	—
$\mathbf{E2}$	Matriz de las componentes de los autovectores al cuadrado	—
PC	Componente principal	—
$f_{r,rel}$	f_r normalizada	—
H_j	Factor que contiene la información espectral	—
c_j	Factor que contiene la información geométrica	—

Símbolo	Magnitud	Unidades
$\sigma[A_j]$	Desviación típica de A_j	—
$\Delta_r f_r$	Variación relativa de $\langle f_{r,rel} \rangle_\lambda$	—
θ_{nu}	Ángulo de incidencia para el cual la curvatura es nula	°
δ_{il}	Cuantificación de los mayores cambios en la BRDF para ángulos de incidencia pequeños	—
δ_{ih}	Cuantificación de los mayores cambios en la BRDF para ángulos de incidencia grandes	—
δ_{sl}	Cuantificación de los mayores cambios en la BRDF para ángulos de observación pequeños	—
δ_{sh}	Cuantificación de los mayores cambios en la BRDF para ángulos de observación grandes	—
$\theta_{i,ret}$	Ángulo polar de incidencia para el que $\Delta_r f_r$ es mínimo	°
$\theta_{s,ret}$	Ángulo polar de observación para el que $\Delta_r f_r$ es mínimo	°
δ_{ret}	$\Delta_r f_r$ en el mínimo con respecto al valor de referencia	—
$\theta_{sp,i,n}$	Ángulo polar de incidencia a la que se obtiene la máxima variación espectral	°
$\theta_{sp,s,n}$	Ángulo polar de observación a la que se obtiene la máxima variación espectral	°
$\delta_{sp,i,n}$	Máxima variación espectral a $\theta_{sp,i,n}$ constante	—
$\delta_{sp,s,n}$	Máxima variación espectral a $\theta_{sp,s,n}$ constante	—
Υ	Coefficiente de reciprocidad	—
$\Delta f_r(\theta_s)$	Cambio del valor espectral de la BRDF normalizada con respecto a $f_r(8^\circ)$	—
$\Delta f_{r,CBS}$	Δf_r ajustada al modelo CBS	—
I_{CBS}	Potencia reflejada para múltiples reflexiones	rad ⁻¹
I_0	Potencia reflejada para una única reflexión	rad ⁻¹
l^*	Recorrido libre medio	nm
q	Parámetro que relaciona el ángulo de incidencia y la longitud de onda	nm ⁻¹
p_{CBS}	Parámetro que expresa la importancia del efecto de interferencia constructiva en el material	—
$\Delta f_{r,exp}$	Δf_r ajustada a una función exponencial	—

Símbolo	Magnitud	Unidades
a	Parámetro de ajuste en el modelo exponencial	–
b	Parámetro de ajuste en el modelo exponencial	rad ⁻¹
FWHM	Anchura a media altura	°
χ^2	Prueba de bondad de ajuste	–
p-valor	Probabilidad de que el resultado sea debido al azar	–
u_{I_0}	Incertidumbre asociada a I_0	–
u_{l^*}	Incertidumbre asociada a l^*	nm
u_a	Incertidumbre asociada a a	–
u_b	Incertidumbre asociada a b	rad ⁻¹
$\Delta\rho$	Diferencia de reflectancia hemisférica calculada teniendo en cuenta la retrorreflexión y asumiendo comportamiento lambertiano	–
C	Índice de compatibilidad	–
X_{lab}	Valor medido	–
X_{ref}	Valor de referencia	–
U_{lab}	Incertidumbre expandida del valor medido	–
U_{ref}	Incertidumbre expandida del valor de referencia	–
κ	Factor de corrección	–
$f_{r_{8^\circ}}$	f_r en $\theta_s = 8^\circ$ promediado para ϕ_s	–
$\rho_{0^\circ:\text{di}}$	Reflectancia en configuración $0^\circ : di$	–
$\Delta\theta_s$	Paso del ángulo polar de observación	°
$\Delta\phi_s$	Paso del ángulo acimutal de observación	°
$u(\rho_{0^\circ:\text{di}})$	Incertidumbre asociada a $\rho_{0^\circ:\text{di}}$	–
$u(\kappa)$	Incertidumbre asociada a κ	–
$u(f_r)$	Incertidumbre asociada a f_r	–
u_{θ_s}	Incertidumbre asociada a θ_s	–
$u(R_{\text{cal}})$	Incertidumbre asociada a R_{cal}	–
$u(R_{\text{med}})$	Incertidumbre asociada a R_{med}	–
$u_{f_{r_{8^\circ}}}$	Incertidumbre asociada a $f_{r_{8^\circ}}$	–
$C_{\text{HD},j}$	Peso del factor de radiancia en configuración HD para la componente j	–

Siglas y acrónimos

BPDF *Bidirectional Scattering Distribution Function / Función de distribución bidireccional de difusión*

BTDF *Bidirectional Transmittance Distribution Function / Función de distribución bidireccional de transmisión*

BRDF *Bidirectional Reflectance Distribution Function / Función de distribución bidireccional de reflectancia*

PTB *Physikalisch-Technischen Bundesanstalt*

GEFE *Gonioespectrofotómetro Español*

CCD *Charge-Coupled Device / Dispositivo de carga acoplada*

FOV *Field of View / Campo de visión*

BSSRDF *Bidirectional Scattering-Surface Reflectance Distribution Function / Función bidireccional de la Distribución de Difusión en la Superficie*

GCS *Global Coordinate System (XYZ) / Sistema de coordenadas global (XYZ)*

SCS *Sample Coordinate System (xyz) / Sistema de coordenadas muestra (xyz)*

PA *Principal Axis / Eje principal*

OAA *Origin Azimuth Axis / Origen del eje acimutal*

JCGM *Joint Committee for Guides in Metrology*

PCA *Principal Component Analysis / Análisis de componentes principales*

BSI *Bidirectional Spectrimage / Espectrimagen bidireccional*

PRD *Perfectly Reflecting Diffuser / Difusor perfecto*

CIE *Commission Internationale de L'Éclairage / Comisión internacional de iluminación*

CBS *Coherent Backscattering of Light / Teoría de retrodifusión coherente de la luz*

FWHM *Full width at half maximum / Anchura a media altura*

NIST *National Institute of Standards and Technology*

Introducción

En los últimos años, diferentes organizaciones internacionales de estandarización, como la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) han estado trabajando sobre la problemática de la medida de la apariencia de los objetos, cuestión de extremada importancia en nuestra sociedad por las implicaciones de todo tipo que se derivan de ella. El concepto de apariencia está relacionado con los atributos perceptivos de color, brillo, translucidez y textura de los objetos, por lo que la medida de la apariencia tiene que estar relacionada con la de esas otras magnitudes y sus posibles interrelaciones.

En el caso del color de objetos, su medida se basa en la de la reflectancia o la transmitancia y en la correspondiente escala (observadores patrones), siendo una ciencia que a priori está bien establecida y para la que existe instrumentación disponible comercialmente. Sin embargo, existen todavía problemas de diversa índole pendientes de resolución. Por una parte, los materiales modernos de estructura superficial compleja (gonioaparentes) producen percepciones de color muy diferentes en distintos ángulos de incidencia y de observación. Ello quiere decir que ya no basta con la especificación del color para una geometría determinada, como se hace hasta ahora, sino que hay que medir su reflectancia o transmitancia en varios ángulos de incidencia y observación e intentar predecir la dependencia de las coordenadas de color en función de la geometría, lo que se podría denominar como goniocolorimetría y que está desarrollándose en la actualidad con los esfuerzos de diversos grupos de investigación en el mundo, entre los que está el grupo en el que se ha desarrollado esta tesis.

Por otra parte, en las medidas de reflectancia total que se realizan hasta ahora, si se mide un mismo patrón blanco de reflectancia en distintos instrumentos con esfera integradora, aún aplicando los factores de corrección correspondientes, se obtienen valores de reflectancia ligeramente diferentes que no son achacables a errores experimentales de medida, sino que podrían deberse a la falta de “lam-

bertianidad” del patrón.

La solución a los problemas anteriores se encuentra en la medida de la Función de Distribución Bidireccional de Difusión (BSDF, Bidireccional Scattering Distribution Function) usando un goniómetro. La función de distribución de “scattering” bidireccional se define como el cociente entre la radiancia de un objeto en cada dirección del espacio y la irradiancia que recibe. Indica por tanto, cómo un objeto distribuye espacialmente la luz que refleja o transmite, por lo que es la característica básica a determinar para establecer la apariencia física de los objetos: color, brillo, textura y translucidez. Este tipo de medida presenta aún problemas importantes desde el punto de vista metrológico como es la realización de patrones de medida para su calibración o el establecimiento de una ecuación de medida que considere todas las fuentes de incertidumbre y que permita, en consecuencia, trazar este tipo de medida al sistema internacional de unidades.

El conocimiento de la BSDF de los materiales es también muy importante en otras áreas científicas y tecnológicas, puesto que la distribución espacial de la luz tras interactuar con un objeto bien por reflexión, bien por transmisión, se puede relacionar con la estructura del mismo. Algunos ejemplos de áreas tecnológicas en las que estas medidas son importantes son: visión artificial, desarrollo de nuevos materiales (gonioaparentes, materiales fotónicos, pigmentos de interferencia), reproducción de objetos en pantallas, etc. En consecuencia la medida de la BSDF es una herramienta de análisis muy útil para investigar estructuras superficiales (rugosidad, por ejemplo) o de lámina delgada sobre una superficie si se mide la distribución reflejada, o para ver estructuras en el volumen de objetos que no absorban totalmente la radiación, si se mide la distribución transmitida. Asimismo, medidas de BSDF con baja incertidumbre sirven para establecer modelos de interacción entre la radiación y los objetos y/o refinar los modelos existentes.

En los últimos años, entidades de calado internacional como el National Institute for Standards and Technology (NIST) de los Estados Unidos, el National Physical Laboratory (NPL) del Reino Unido, el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) de Alemania o el Laboratoire National de Essais (LNE) de Francia han construido nuevos goniómetros para la medida de la BSDF, lo que indica la importancia que se otorga a este tema de investigación por parte de estas entidades de reconocido prestigio en este campo. Además esto pone de manifiesto que el tipo de medidas goniométricas que hay que realizar no se puede llevar a cabo completamente con instrumentos comerciales existentes, pues es necesario medir la BSDF en todo el espacio, al tiempo que considerar variaciones locales sobre la superficie del objeto de esta función y tener en cuenta los posibles efectos

de fluorescencia de dicho objeto. Es necesario, en consecuencia, poder iluminar el objeto de forma espectral, en cualquier dirección de incidencia, y analizar la radiación reflejada y/o transmitida en todas las direcciones del espacio, teniendo la capacidad de realizar un análisis espectral de la radiación reflejada y siendo capaz de distinguir la zona superficial de la que proviene.

El Laboratorio de Fotometría, Radiometría y Fibras Ópticas del Instituto de Óptica “Daza de Valdés” del CSIC es el Laboratorio de Referencia a nivel regional, nacional e internacional para las magnitudes relacionadas con la medida de radiación óptica, y Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología (CEM). Es además miembro de pleno derecho del Comité Consultivo para la Fotometría y la Radiometría del Comité Internacional de Pesas y Medidas, CIPM, y firmante del Acuerdo de reconocimiento Mutuo de Laboratorios Nacionales, ratificado por los países miembros de la Convención del Metro.

En consecuencia, la misión fundamental de este laboratorio es la de desarrollar, mantener y difundir los patrones para medida de radiación óptica. Por ello en esta tesis nos hemos fijado como objetivo el diseño y construcción de un gonioespectrofotómetro para la medida de la BSDF (BRDF en el caso de materiales opacos) de materiales.

El sistema desarrollado, que hemos denominado GEFE (acrónimo para “GonioEspectroFotómetro Español”), permite realizar medidas absolutas, de baja incertidumbre, de la función de distribución bidireccional de reflectancia (BRDF) tanto dentro como fuera del plano de incidencia.

El diseño es muy versátil tanto en el sistema de iluminación como en el de detección pues presenta características que, hasta donde nuestro conocimiento abarca, son únicas hasta la fecha. El sistema de iluminación es fijo y, en principio, no presenta ninguna restricción respecto al tipo de fuente a utilizar: banda ancha o monocromática, coherente o no coherente; no existiendo tampoco restricciones respecto al rango espectral. Este hecho unido a la capacidad de análisis espectral incorporado también en la detección, permite estudiar los efectos que las diferentes fuentes de radiación pueden tener sobre todo tipo de superficies, en particular las estructuradas.

Como se decidió que el sistema de iluminación fuera fijo, se precisa que la muestra pueda orientarse en las distintas direcciones del espacio con respecto a la dirección de iluminación. De ahí la necesidad de utilización de un brazo robotizado de seis ejes, que permite realizar las medidas en todos los ángulos de incidencia, garantizando en todo momento la constancia espacial de la proyección del área de medida.

Una de las claves para el diseño de GEFE ha sido poder caracterizar las regiones próximas a la incidencia normal y a ángulos rasantes, por lo que la minimización de ángulos muertos ha sido un objetivo prioritario en nuestro diseño. Después de valorar diferentes posibilidades, se optó por incorporar un sistema periscópico, cuyo elemento inferior es semirreflejante. Esta solución permite realizar medidas de la radiación reflejada en incidencia normal y hacer que la oclusión de la muestra no sea total en ninguna dirección de observación.

Finalizado el diseño y construcción, se ha procedido a la caracterización radiométrica de todo el instrumento, con el objetivo de determinar la ecuación y la incertidumbre de medida del instrumento. Al ser un instrumento único por alguna de sus características, ha sido necesario desarrollar rutinas y procedimientos de caracterización específicos para determinar sus propiedades radiométricas.

Los datos espectrales de la función de distribución bidireccional de reflectancia (BRDF) llevan toda la información necesaria para describir, por ejemplo, el color de una superficie. Sin embargo, su dependencia simultánea con la longitud de onda y las direcciones de iluminación y observación la convierten en una función de la que es difícil obtener conclusiones inmediatas. Por ello hemos propuesto formas de representación que permitan obtener información inmediata sobre el color u otros atributos. Además se ha aplicado a la BRDF la técnica de Análisis de Componentes Principales (PCA) para expresar esta función de una manera más intuitiva y manejable. Se ha demostrado que, separando la parte espectral de la parte geométrica, se puede encontrar un número pequeño de espectros cuya combinación lineal reproduce la BRDF sin pérdida de información. Los resultados obtenidos han demostrado tener una enorme riqueza informativa, esencial para obtener modelos físicos, y un alto potencial interés industrial.

Por último, el instrumento se ha usado para la realización de patrones de factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ y reflectancia hemisférica y en la caracterización de materiales gonioaparentes. Estos materiales tienen la característica de cambiar considerablemente de tono de color en función de las condiciones geométricas de irradiación/observación, por lo que tienen un gran interés en la industria, sobre todo en automoción, ofreciendo asimismo muchas posibilidades para su aplicación en seguridad.

Capítulo 1

Contexto y conceptos fundamentales

Contenido

1.1. Definición de BSDF	14
1.2. Modelo teórico	17
1.3. Instrumentos de medición. Estado del arte	19

En el mundo moderno, la armonización de la apariencia de objetos de naturaleza diferente que se encuentran juntos en la misma escena es cada vez más importante, lo mismo que lo es la reproducción fidedigna de los mismos en distintos medios. Muestra de ello son las diversas iniciativas que están surgiendo alrededor de estudios de apariencia (congresos, redes temáticas, publicaciones científicas, etc).

La apariencia visual de un objeto depende de la distribución espectral del iluminante y, por supuesto, de las propiedades espectrales y de difusión del propio objeto. Las propiedades de difusión vienen determinadas por los índices de refracción complejos de los materiales que componen el objeto, los cuales determinan el coeficiente de absorción del material y las curvas de transmisión y reflexión. Por lo que, es la disposición de estos materiales en el objeto la que define propiedades como la reflectancia, la transmitancia, la absortancia o la rugosidad del objeto. Estas características, a su vez, están relacionadas con los atributos perceptibles del color, el brillo (reflexión), la translucidez (transmisión y difusión) y la textura (rugosidad), que son las principales categorías en las que se pueden dividir las propiedades de difusión de los objetos [1]; aunque no está claro cómo interrelacionan entre ellos para producir una percepción determinada de apariencia.

1.1. Definición de BSDF

Para poder establecer esta relación es necesario entender primero el modo en que un objeto difunde la radiación óptica que incide sobre él y la relación entre esa distribución y los atributos perceptibles, relación que está bastante bien establecida en alguno de ellos, como el color, pero no tan bien para otros como la textura o la translucidez o incluso el propio brillo, cuya escala perceptiva está siendo replanteada. En resumen, el estudio de la apariencia parte del conocimiento de la función bidireccional de la distribución de difusión (bidirectional scattering distribution function, BSDF) que, hoy por hoy, ha de ser medida, puesto que los modelos simples existentes no dan cuenta de lo que se observa en muchos objetos.

Es importante encontrar procedimientos para caracterizar la BSDF, no sólo por su íntima relación con la apariencia visual de los objetos, sino también debido a que el conocimiento de esta función hace posible mejorar la calidad de los sistemas ópticos formados por superficies transmisoras (por ejemplo, lentes) o reflectantes (por ejemplo, espejos). A pesar de los esfuerzos realizados para modelar la BSDF de materiales [2] a partir de sus índices de refracción y de la disposición microscópica de sus elementos, es necesario desarrollar instrumentos que realizan medidas directas, pues los modelos todavía son incompletos.

1.1. Definición de BSDF

La función bidireccional de la distribución de difusión (BSDF) expresa cómo un objeto determinado difunde la energía radiante en cada dirección del espacio; esto es, la cantidad de radiancia por unidad de irradiancia que se refleja en cada dirección como una función de la dirección de incidencia [3]. Se define como [4]:

$$\text{BSDF}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) = \frac{dL(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)}{dE(\theta_i, \phi_i)} \quad (1.1)$$

donde dL es el elemento diferencial de radiancia y dE es el elemento diferencial de irradiancia. Sin embargo, las condiciones de no idealidad impiden medir estos elementos infinitesimales. Aunque por cuestiones prácticas, suponiendo estrechos ángulos sólidos y pequeñas superficies, una forma sencilla de expresar la BSDF es:

$$\text{BSDF}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{L(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{E(\theta_i, \phi_i; \lambda)} \quad (1.2)$$

siendo (θ_i, ϕ_i) y (θ_s, ϕ_s) las coordenadas esféricas del haz incidente y esparcido, respectivamente, respecto al sistema de referencia del objeto, L la radiancia del objeto en esa dirección y E la irradiancia sobre el objeto.

La BSDF es suma de dos términos: uno relativo a la transmitancia (función bidireccional de la distribución de transmitancia, BTDF, siglas en inglés) y otro que tiene en cuenta las propiedades de reflectancia (función bidireccional de la distribución de reflectancia, BRDF, siglas en inglés, [4]). En el caso de objetos opacos, la BSDF se reduce a BRDF, y así nos referiremos de ahora en adelante.

A partir de la BRDF es posible calcular la reflectancia y el factor de reflectancia para cualquier geometría; es decir, con cualquier ángulo sólido de observación cuando el objeto es irradiado desde cualquier ángulo sólido. Mediante la ecuación:

$$\rho(\omega_i; \omega_s) = (1/\Omega_s) \cdot \int_{\omega_i} \int_{\omega_s} \text{BRDF}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \cdot d\Omega_s \cdot d\Omega_i \quad (1.3)$$

se obtendrá la reflectancia en una situación general, en la que se incide y refleja con ángulos sólidos no nulos, esta configuración se denomina bicónica. El tratamiento dado al factor de reflectancia es similar, la expresión general para ángulos sólidos no nulos de irradiación y observación (situación bicónica) es:

$$R(\omega_i; \omega_s) = \left(\frac{\pi}{\Omega_i \cdot \Omega_s} \right) \cdot \int_{\omega_i} \int_{\omega_s} \text{BRDF}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \cdot d\Omega_s \cdot d\Omega_i \quad (1.4)$$

Configuraciones particulares son (véase figs. 1.1 y 1.2):

- Incidencia y reflexión en una sola dirección, situación bidireccional.
- Incidencia en una dirección y reflexión con un ángulo sólido no nulo, situación direccional/cónica.
- Incidencia en una dirección y reflexión en todas las direcciones del espacio, situación direccional/hemisférica.
- Incidencia con un ángulo sólido no nulo y reflexión en una dirección, situación cónica/direccional.
- Incidencia con un ángulo sólido no nulo y reflexión en todas las direcciones del espacio, situación cónica/hemisférica.
- Incidencia desde todas las direcciones del espacio y reflexión en una única dirección, situación hemisférica/direccional.
- Incidencia desde todas las direcciones del espacio y reflexión con un ángulo sólido no nulo, situación hemisférica/cónica.
- Incidencia desde todas las direcciones del espacio y reflexión en todas las direcciones del espacio, situación bihemisférica.

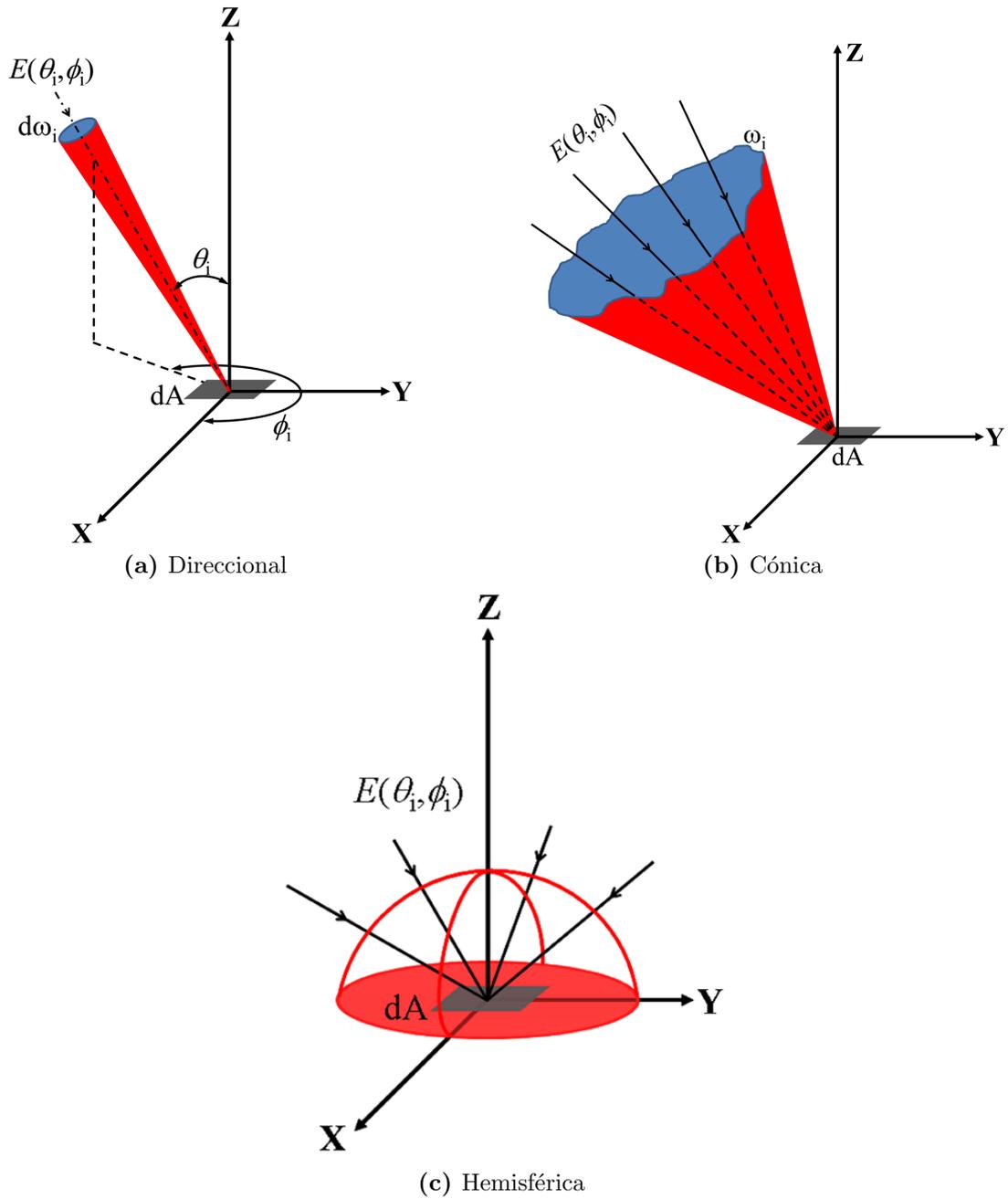


Figura 1.1: Denominación de las geometrías según la extensión del ángulo sólido del haz incidente.

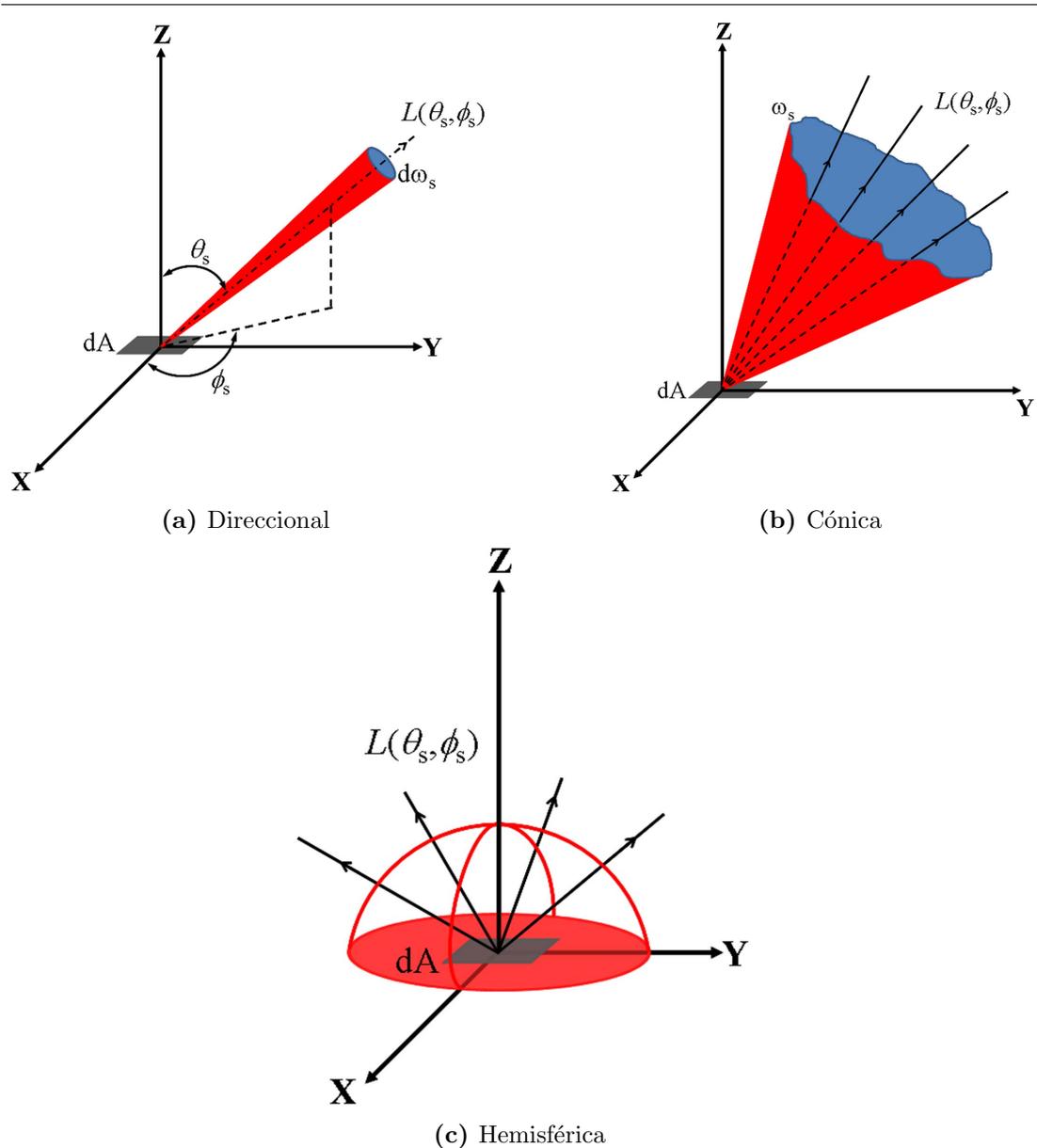


Figura 1.2: Denominación de las geometrías según la extensión del ángulo sólido del haz reflejado.

1.2. Modelo teórico

Las propiedades de reflectancia de un objeto están totalmente caracterizadas en cada uno de los puntos de su superficie mediante la BRDF. De esta manera, determinar la BRDF de un objeto requiere un minucioso muestreo a diferentes configuraciones geométricas, entendido como el conjunto $(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$. Además, este muestreo se hace más complejo si las propiedades reflectantes del objeto son tales que las simplificaciones de simetría e isotropía no son aplicables. En

1.2. Modelo teórico

este sentido, sería muy útil contar con modelos analíticos basados en la óptica física [2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Desafortunadamente, hay que tener en cuenta la gran diversidad de tipos de superficies; por lo que, la búsqueda de un modelo único es una tarea dura. No obstante, sí es posible dar una serie de directrices y métodos que pueden ser aplicados a cada uno de los objetos. En este contexto, cuando se buscan modelos basados en geometrías o en la difusión, una aproximación es asumir que la BRDF está formada por tres componentes independientes (véase fig. 1.3):

- Componente especular ($f_{r,sp}$): se puede calcular basándose en las ecuaciones de Fresnel. Esto se observa cuando la rugosidad de la superficie es pequeña en comparación con la longitud de onda. Todos los haces que vienen de una dirección determinada se reflejan en la misma dirección especular, cuando interactúan con la superficie.
- Componente direccional difusa ($f_{r,dd}$): representa el campo esparcido hacia la semiesfera pero con un cierto carácter direccional. Esto se produce cuando los haces que vienen de una dirección determinada cambian la dirección a otra diferente pero de forma correlacionada, al interactuar con la superficie.
- Componente uniforme difusa ($f_{r,ud}$): representa el campo esparcido uniformemente sobre toda la semiesfera. En este caso, los haces que vienen de una dirección determinada cambian su dirección a otra distinta que no está correlacionada, cuando interactúan con la superficie.

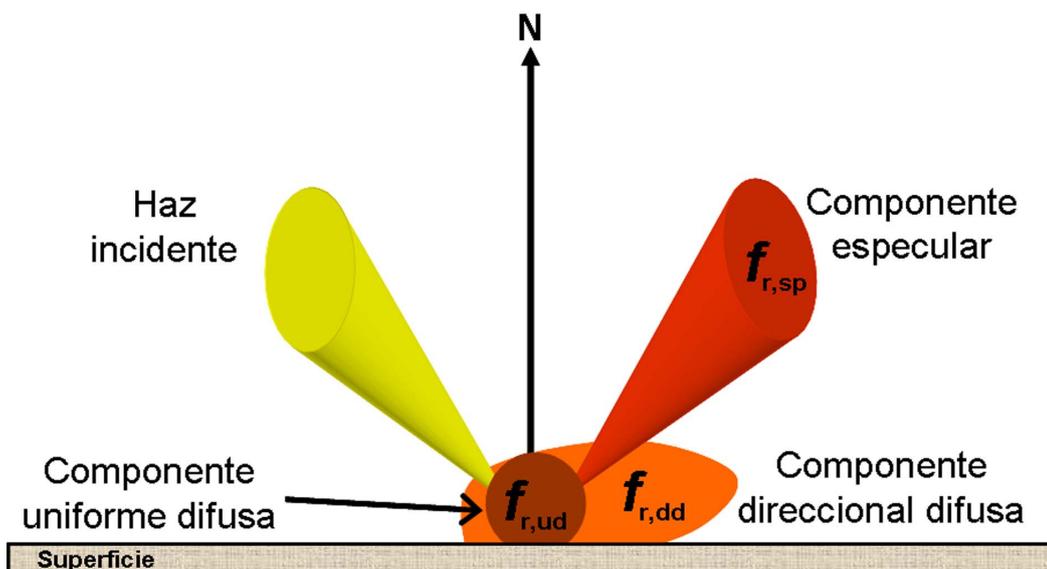


Figura 1.3: Descomposición habitual de la BRDF.

Como consecuencia, cada contribución se origina desde un tipo de interacción haz-superficie diferente. Una BRDF basada en sólo tres componentes es, indiscutiblemente, el resultado de una simplificación fenomenológica útil para el estudio pero, en realidad, debe existir un número indeterminado de posibles interacciones.

1.3. Instrumentos de medición. Estado del arte

La necesidad de medir la BRDF ha dado lugar al desarrollo de instrumentos denominados goniospectrofotómetros, con características diversas, en los últimos años [1, 15, 16, 17, 18, 19]. En casi todos ellos, el sistema de irradiación no es móvil, obligando a mover el detector y la muestra para cambiar las configuraciones geométricas de incidencia y reflexión. Mientras que en otros, como por ejemplo el gonioreflectómetro instalado en el Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) [17], el sistema de irradiación es móvil y con una distribución lambertiana de radiancia; es decir, una radiancia constante en todas las direcciones. Los sistemas de irradiancia sin movilidad son más versátiles, permitiendo usar fuentes espectrales o de amplio espectro con relativa facilidad, pero tienen la restricción en la divergencia del haz incidente sobre la muestra.

Estos instrumentos, aunque suelen estar diseñados para distintos propósitos, pueden clasificarse según el número de grados de libertad y capacidad metrológica. La BRDF es un parámetro de cinco dimensiones (longitud de onda más las cuatro coordenadas esféricas: dos (ángulos polar y acimutal) para la dirección de incidencia y dos más para la dirección de reflexión) y, el sistema requiere un grado de libertad por dimensión para caracterizar completamente la BRDF. Obviamente, la complejidad del sistema aumenta con el número de grados de libertad; por esto, en muchos casos, se ha reducido este número, limitando la evaluación de la BRDF para medidas en el plano de incidencia, y prescindiendo de las de fuera de plano (por ejemplo, sin grado de libertad acimutal para la observación) o asumiendo objetos isótropos con respecto a la irradiancia (sin grado de libertad acimutal para la incidencia) o utilizando radiación monocromática. Cuanto mayor es el número de grados de libertad, mayor es la necesidad de automatizar estos instrumentos, en primer lugar debido a la dificultad intrínseca del posicionamiento manual, y en segundo lugar, para reducir el tiempo de medida, que aumenta con el número de variables.

Por otra parte, el tiempo de medida se puede optimizar mediante el uso de técnicas de escaneo simultáneo; esto es, medir la BRDF correspondiente a varios

1.3. Instrumentos de medición. Estado del arte

valores de una variable dada en una única adquisición. El ejemplo más claro de este planteamiento es el uso de espectrorradiómetros (longitud de onda), pero también se han ideado otros mecanismos para detectar simultáneamente múltiples ángulos [5, 20, 21, 22].

Algunos instrumentos son sólo capaces de medir la BRDF, mientras que con otros, más complejos, se puede medir la BSDF total [16, 23, 24].

La importancia de disponer de instrumentos cada vez más complejos y con mayor número de grados de libertad [15, 17, 18, 19] viene dada, en parte, por el reciente desarrollo de superficies con estructura superficial compleja, denominadas recubrimientos con efectos especiales o gonioaparentes, que se producen por la deposición de pigmentos complejos sobre una base. Estos materiales presentan un color que tiene una dependencia con el ángulo de incidencia y de reflexión, por lo que es necesario realizar medidas en direcciones que no están contenidas en el plano de incidencia, ya que pueden dar lugar a anisotropías [25]. Además, suelen mostrar difusión direccional a ángulos aspeculares.

En muestras tradicionales, la medida de la retrorreflexión se interpola porque los instrumentos fabricados en los últimos años no son capaces de medir en esta dirección. Sin embargo, esta aproximación deja de ser válida en estas nuevas superficies complejas y también en las tradicionales. Puesto que, como se menciona en la literatura, se origina un aumento de la reflectancia en torno a la dirección de retrorreflexión que no es posible extrapolar si no se conoce su distribución angular. Como se verá en el capítulo 5, este efecto se conoce con el nombre de surge, entre otros.

Capítulo 2

Goniospectrofotómetro GEFE

Contenido

2.1. Descripción del instrumento	22
2.1.1. Sistema de irradiación	23
2.1.2. Sistema de posicionamiento de la muestra	26
2.1.3. Sistema de detección	28
2.2. Sistemas geométricos de referencia	29
2.3. Procedimiento de medida	31
2.3.1. Alineamiento del sistema	31
2.3.2. Alineamiento del objeto	33
2.3.3. Medición	35
2.4. Caracterización radiométrica	35
2.4.1. Características de la irradiancia	36
2.4.2. Perturbación debida al divisor de haz	39
2.4.3. Espectrorradiómetro	41
2.4.4. Determinación de la irradiancia sobre la muestra	47

En este capítulo se presenta la descripción y caracterización radiométrica del goniospectrofotómetro GEFE (acrónimo para “GonioEspectroFotómetro Español”) que se ha desarrollado para realizar medidas absolutas de baja incertidumbre de la función bidireccional de la distribución de reflectancia (BRDF) tanto dentro como fuera del plano de incidencia. Además, se detalla el procedimiento físico de medición. GEFE cumple con todos los requisitos demandados; esto es, tiene los cinco grados de libertad mencionados, da la posibilidad de medir

2.1. Descripción del instrumento

tanto en reflectancia como en transmitancia, así como en la dirección de retroreflexión, muestrea simultáneamente en todo el intervalo visible del espectro y está automatizado, logrando una velocidad de muestreo de cinco posiciones por minuto.

2.1. Descripción del instrumento

GEFE consta de tres sistemas (fig. 2.1): irradiación, posicionamiento de la muestra y detección. El primero es fijo, mientras que los otros dos son móviles: la muestra se posiciona en cualquier orientación requerida respecto al haz incidente y el detector gira sobre un anillo dentado alrededor de ella. Esta disposición permite un muestreo rápido y preciso.

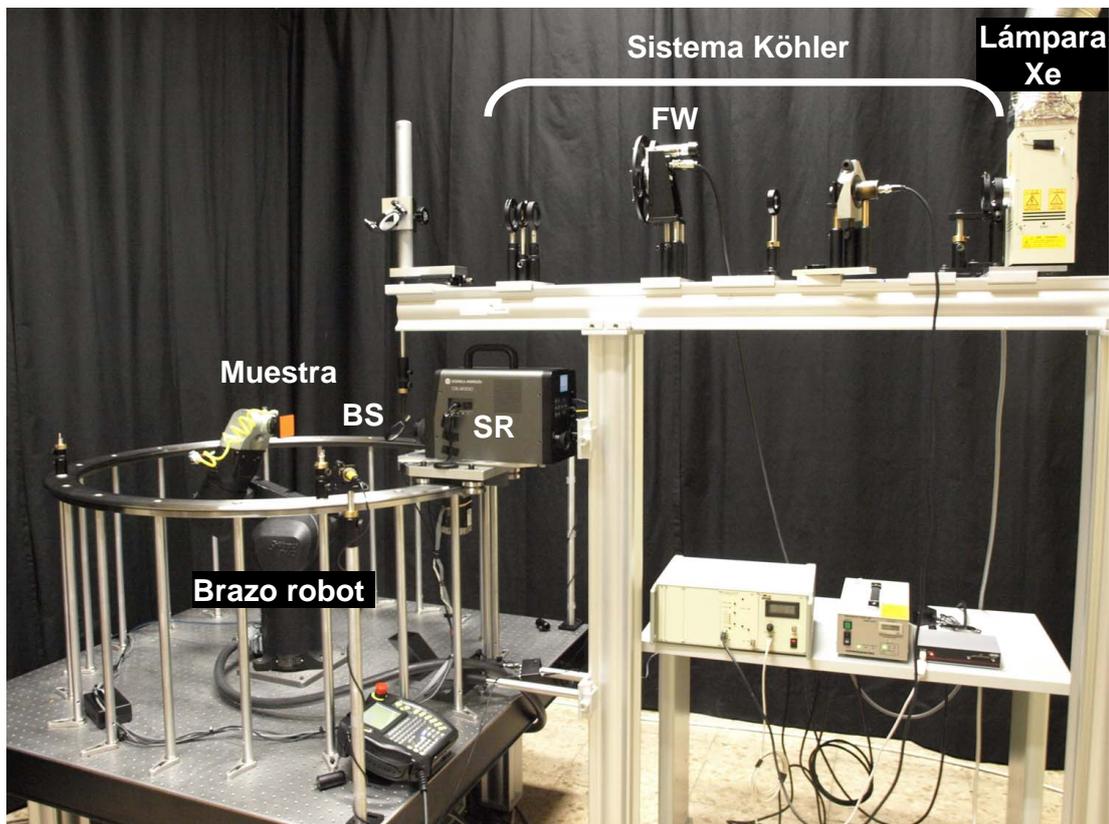


Figura 2.1: Fotografía del goniómetro GEFE. FW: rueda de filtros, BS: divisor de haz, SR: espectrorradiómetro.

El instrumento también incluye un sistema de alineamiento, basado en dos láseres colocados a 45° y a -45° respecto a la dirección de incidencia. Este sistema de alineamiento físico da cuenta del origen de las coordenadas esféricas de inci-

dencia y observación como el punto de cruce de los dos haces láser propagados en dos direcciones diametrales del anillo dentado.

2.1.1. Sistema de irradiación

Con el fin de caracterizar la BRDF espectral en el rango visible, se opta por una fuente colimada [1, 18], la cual tiene mayor rendimiento en términos de potencia radiante incidente que una esfera integradora. Es importante tener la mayor potencia radiante incidente posible ya que se va a utilizar un divisor de haz para realizar la medida de retrorreflexión, lo que significa que el 75 % de la señal incidente se perderá por transmisión o reflexión antes de alcanzar el detector. Además, una fuente colimada tiene la ventaja de reducir la luz parásita hasta niveles insignificantes.

Si bien este diseño permite utilizar distintos tipos de fuente de irradiación, incluyendo fuentes de banda espectral estrecha como LEDs o láseres, se eligió, en principio, una fuente de banda ancha, en concreto, una lámpara de xenón, que emite en el rango espectral de 185 nm a 2000 nm; en la tabla 2.1 se muestran algunas de sus características. La lámpara está dentro de una carcasa que lleva la óptica integrada para enfocar el haz, y está conectada a una fuente de alimentación eléctrica de corriente estable. Se selecciona este tipo de fuente porque, aun siendo más inestable que una lámpara incandescente, emite mayor potencia para las longitudes de onda cortas, zona en la que la respuesta del espectrorradiómetro es menor.

Tabla 2.1: Características destacables de la lámpara de xenón.

Propiedad	Valor típico
Corriente de alimentación	7,5 A
Voltaje	20 V típico
Material del bulbo	Sílice fundida
Rango espectral de emisión	185 nm - 2000 nm

Delante de la fuente de luz se sitúa un sistema óptico que produce una irradiancia uniforme sobre la muestra; de hecho, este área irradiada es siempre mayor que el área vista desde el sistema de detección (a condición de que la orientación de la muestra sea inferior a 85°), y con una divergencia de tan sólo 1° (bajo ángulo sólido de incidencia) (fig. 2.2). Para obtener este grado de uniformidad y colimación, se sustituyó la óptica integrada en la lámpara por un sistema Köhler. Éste consta de dos lentes convergentes (2" de diámetro) de sílice fundida de grado

2.1. Descripción del instrumento

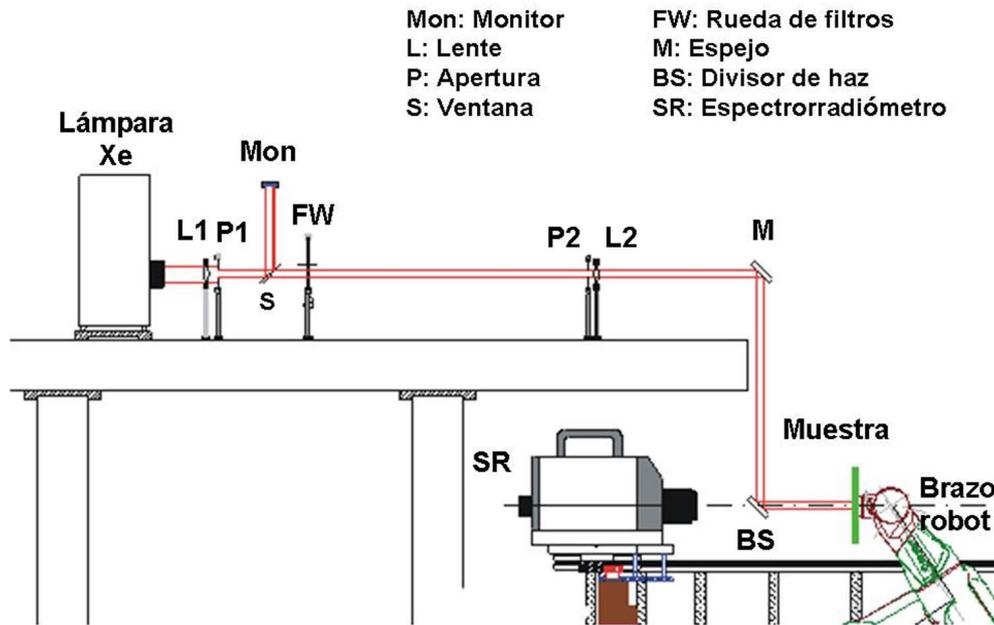
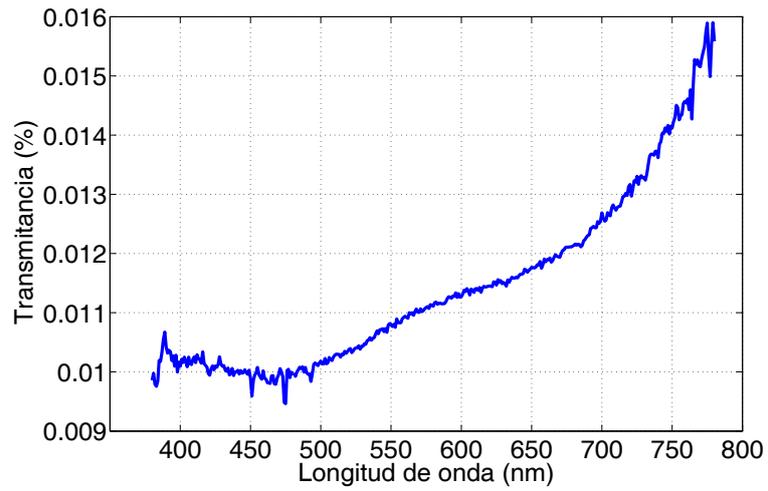


Figura 2.2: Sistema de irradiación.

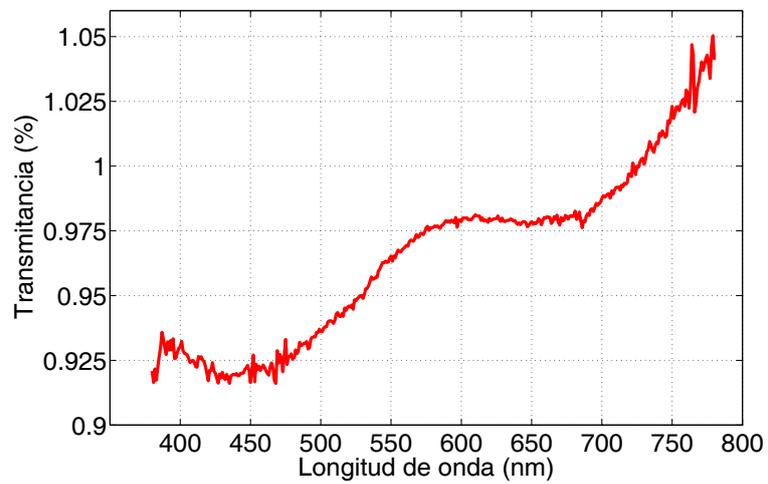
UV (L1 y L2), cuyas focales son 75 mm y 500 mm, respectivamente.

Tras la primera lente se sitúa un diafragma (P1) que define el tamaño de la zona irradiada sobre la muestra. Del mismo modo, se coloca un segundo diafragma tras la lente L2 (P2) de un diámetro de 2 cm para reducir la luz esparcida y, modificando su diámetro cambia el ángulo sólido de irradiación. La distancia entre la lente L1 y el arco de la lámpara es 9 cm, formándose la imagen a una distancia de 88 cm respecto a la lente L1, posición en la que se sitúa la lente L2. La imagen del diafragma en la lente L1, se localiza sobre la muestra, colocada a 113 cm respecto a la lente L2. De este modo, el aumento lateral del sistema es 1,3.

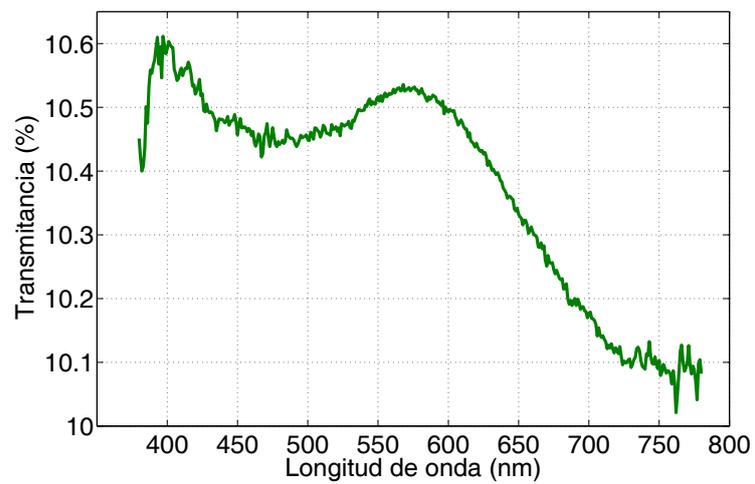
Situado entre L1 y L2 se encuentra una rueda motorizada de filtros de densidad neutra (FW), cuyo movimiento se realiza con un motor de un eje con control de posición, alimentado por una fuente externa. Esta rueda de filtros de densidad neutra permite alcanzar distintos niveles de irradiancia sobre la muestra en función de las condiciones de medida. Los filtros son de sílice fundida y sus valores de transmitancia son prácticamente constantes en todo el rango visible. En el caso de los filtros de densidad neutra instalados actualmente, de transmitancia nominal 0,01 % (DN4), 1 % (DN2) y 10 % (DN1), sus valores se encuentran siempre entre 0,0095 % y 0,016 % (fig. 2.3a), 0,92 % y 1,05 % (fig. 2.3b) y entre 10,02 % y 10,61 % (fig. 2.3c), respectivamente, en el intervalo visible del espectro.



(a) Transmitancia del filtro de DN4 (Transmitancia nominal 0,01 %)



(b) Transmitancia del filtro de DN2 (Transmitancia nominal 1 %)



(c) Transmitancia del filtro de DN1 (Transmitancia nominal 10 %)

Figura 2.3: Transmitancia de los filtros de densidad neutra en uso.

2.1. Descripción del instrumento

Anterior a la rueda de filtros, se posiciona una ventana de sílice fundida de grado UV sin recubrimiento (S) que dirige un 10 % del haz incidente hacia un fotodiodo (Mon), cuya función es monitorizar la intensidad de la lámpara.

A continuación del sistema Köhler se sitúa un espejo a 45° (M), seguido de un divisor de haz 50:50 de sílice fundida de grado UV (BS), también a 45° . Esta configuración periscópica permite realizar medidas de retrorreflexión, colocando simplemente el espectrorradiómetro (SR) tras el divisor de haz.

2.1.2. Sistema de posicionamiento de la muestra

Como la dirección de incidencia es fija, se necesita poder orientar la muestra en todas las direcciones del espacio. La solución que se ha adoptado es el uso de un brazo robot de seis ejes (fig. 2.4). Este brazo robot permite orientar la muestra con rapidez y en la dirección deseada. Los seis ejes de los que dispone, proporcionan seis grados de libertad para situar el sistema de referencia a lo largo de las tres dimensiones del espacio (traslación) y para realizar rotaciones alrededor de cada eje del sistema de referencia. En particular, permite elegir un sistema de referencia que se relaciona fácilmente con el ángulo de incidencia. Además, tiene una resolución angular menor que $0,0002^\circ$ por eje, según las especificaciones del fabricante.

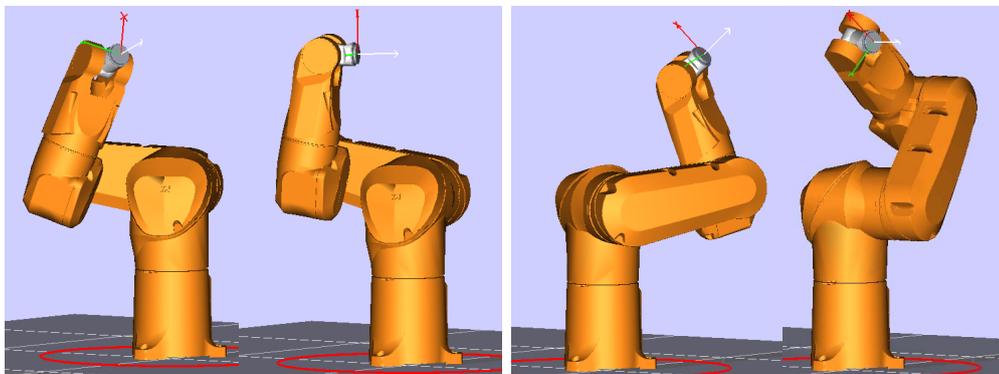


Figura 2.4: Sistema de posicionamiento: brazo robot.

Se puede derivar de las especificaciones del brazo robot que la incertidumbre angular de estas rotaciones es menor que $0,005^\circ$. Como se mostrará en la sección 2.2, es necesario realizar una transformación entre el sistema de referencia fijo y el ligado a la muestra.

El objeto se sujeta en el brazo robot mediante una ventosa que puede ser de diferentes tamaños (fig. 2.5). Asistida por un eyector de vacío en línea (fig. 2.6), se adapta a diversas superficies (dependiendo del tamaño y peso del objeto). La

unión de estos elementos se representa en la figura 2.7.



Figura 2.5: Tamaño de las ventosas en uso.

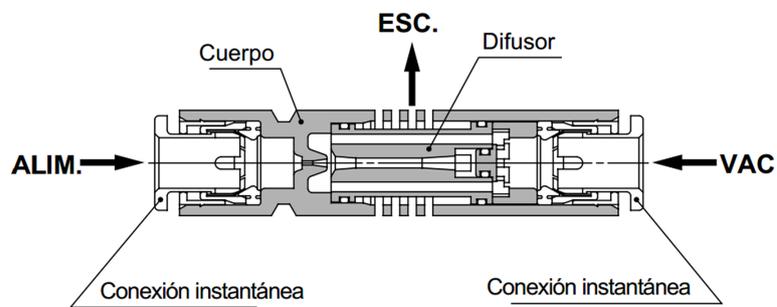


Figura 2.6: Eyector de vacío en línea.

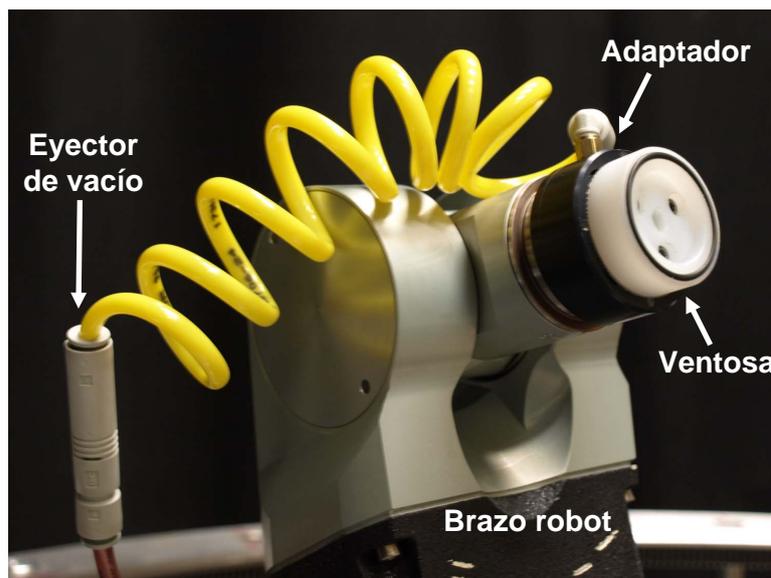


Figura 2.7: Sistema de sujeción.

2.1.3. Sistema de detección

El sistema de detección está constituido por un espectrorradiómetro CS-2000 A (Konica-Minolta) basado en un detector CCD. Tiene una respuesta espectral en el rango visible (380 nm - 780 nm) y un campo de visión (FOV) variable (0,1°, 0,2° y 1°). Estas y otras características destacadas se muestran en la tabla 2.2. El espectrorradiómetro está montado sobre una plataforma que se desplaza a lo largo de un anillo dentado de 1,03 m de diámetro describiendo una circunferencia. El movimiento a lo largo del anillo se realiza por medio de un motor de pasos con un codificador de ángulos, incorporado para el control de la posición.

Tabla 2.2: Especificaciones del espectrorradiómetro CS-2000 A.

Propiedad	Valor
Campo de visión	0,1° – 0,2° – 1°
Rango espectral	380 nm – 780 nm
Resolución	0,9 nm/pixel
Ancho de banda	4 nm
Mínima distancia de medida	350 mm
Precisión espectral	± 0,3 nm
Mínimo tiempo de integración	0,005 s
Tiempo de medida	1 s – 243 s
Temperatura de operación	5 °C – 35 °C
Rango de humedad relativa	máximo 80 % (sin condensación)
Tamaño (ancho × alto × largo)	158 mm × 262 mm × 392 mm
Peso	6,2 kg

Utilizando los láseres de alineamiento, se pudo establecer que la incertidumbre del posicionamiento es $\pm 0,1^\circ$ y se asume que la variación de la posición es despreciable.

En una segunda fase, se introducirá una cámara con capacidad de análisis espacial en el sistema de detección, de manera que se pueda determinar la BSSRDF (Bidirectional Scattering-Surface Reflectance Distribution Function) de la superficie del objeto en estudio.

2.2. Sistemas geométricos de referencia

Como se menciona en la sección 2.1.2, el sistema de posicionamiento se basa en un brazo robot de seis ejes que permite ubicar y orientar la muestra respecto del haz incidente en las direcciones del espacio que se requiera en cada momento; de ahí, que sea necesario definir dos sistemas de referencia (fig. 2.8): uno fijo y global (GCS, *Global Coordinate System*) XYZ, y otro dinámico y local, ligado a la muestra (SCS, *Sample Coordinate System*) xyz (fig. 2.9). Ambos comparten el origen de coordenadas, localizado en el eje de rotación del espectrorradiómetro en torno a la muestra. Este punto también corresponde al centro de la superficie del objeto.

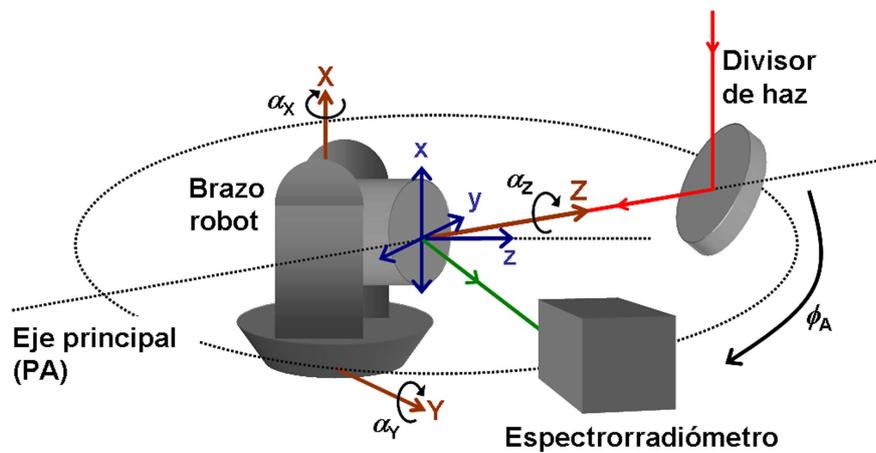


Figura 2.8: Definición de las variables geométricas del sistema y representación visual del SCS, xyz, y del GCS, XYZ.

El eje Z del GCS (denominado *Eje Principal*, PA) se define por la dirección de incidencia del haz, mientras que el eje X coincide con el eje de rotación del anillo dentado, el cual pasa por su centro. El plano YZ es paralelo al anillo dentado.

El eje z del SCS es normal a la superficie de la muestra, y los ejes x e y están contenidos en un plano que es tangente a la superficie de la muestra. El eje x está definido respecto al origen de rotación del brazo robot en torno a z, y se denota como *Eje Acimutal Origen* (OAA), pues es la referencia para las geometrías de incidencia y observación.

Las direcciones de incidencia y observación se definen usando las coordenadas esféricas del SCS, ángulos polar, θ , y acimutal, ϕ , utilizando los subíndices i y s para indicar incidencia y observación, respectivamente (fig. 2.9).

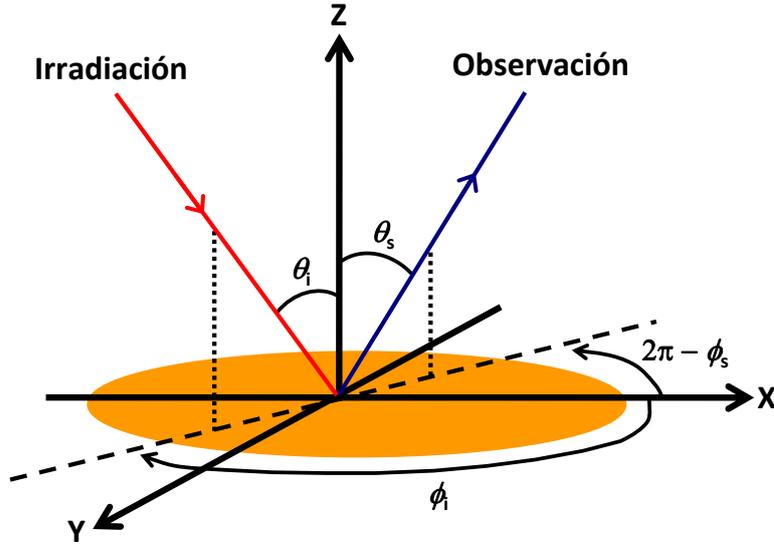


Figura 2.9: Sistema de coordenadas de la muestra.

El sistema experimental consta de siete grados de libertad: seis dados por el brazo robot y un séptimo relativo al movimiento angular del espectrorradiómetro sobre el anillo dentado, ϕ_A (véase fig. 2.8). El origen de ϕ_A está en la dirección de incidencia. Tres grados de libertad del brazo robot se utilizan, exclusivamente, para posicionar la muestra en el origen de coordenadas, mientras que los otros tres permiten las tres rotaciones respecto a los ejes de GCS y se designan α_X , α_Y y α_Z .

Como la BRDF está definida por una función de las coordenadas esféricas de incidencia y observación (θ_i , ϕ_i , θ_s y ϕ_s) (fig. 2.9), estas coordenadas se deben convertir en los grados de libertad de nuestro sistema (α_X , α_Y , α_Z y ϕ_A) mediante una transformación geométrica. La derivación de tal transformación está descrita ampliamente y en detalle en la literatura [15, 16]:

$$\phi_A = \arccos(\cos \theta_i \cos \theta_s + \cos \phi_i \cos \phi_s \sin \theta_i \sin \theta_s + \sin \phi_i \sin \phi_s \sin \theta_i \sin \theta_i) \quad (2.1)$$

$$\alpha_X = \arctan \left(\frac{\cos \theta_s - \cos \theta_i \cos \phi_A}{\cos \theta_i \sin \phi_A} \right) \quad (2.2)$$

$$\alpha_Y = \arcsin \left(\frac{-\sin \theta_i \sin \theta_s \sin (\phi_s - \phi_i)}{\sin \phi_A} \right) \quad (2.3)$$

$$\alpha_Z = \arctan \left(\frac{\sin \theta_i \cos \theta_s \sin \phi_i - \sin \theta_s \cos \theta_i \sin \phi_s}{\sin \theta_s \cos \theta_i \cos \phi_s - \sin \theta_i \cos \theta_s \cos \phi_i} \right) \quad (2.4)$$

2.3. Procedimiento de medida

Una vez descrito el gonioespectrofotómetro y teniendo claro cuáles son los parámetros con los que se trabajará, hay que desarrollar un procedimiento para la realización de la medición, ya sea para caracterizar el instrumento o para el estudio de materiales.

Este proceso consta de tres fases: la primera, y más importante, es el alineamiento del sistema general, GCS, la segunda es el alineamiento del objeto a estudio, SCS, y la tercera es el procedimiento que se lleva a cabo para la medida propiamente dicha.

2.3.1. Alineamiento del sistema

El alineamiento es parte fundamental en el desarrollo del instrumento. El posicionamiento incorrecto del punto de referencia de la superficie de la muestra en el centro de giro del sistema de detección, da lugar a errores sistemáticos en la medida de la BRDF. Para evitar estos errores se ha diseñado un subsistema, a partir del cual quedan definidos tanto el GCS como el SCS. El eje de visión del espectrorradiómetro es el elemento que va a determinar la altura a la que se encuentra el origen de ambos sistemas de coordenadas. El plano de observación del espectrorradiómetro define el plano YZ del GCS.

Se fijan cuatro posiciones en el anillo dentado que determinan dos diámetros del mismo, donde se ubican cuatro vástagos de alineamiento. Su altura queda definida por la altura del campo de visión del espectrorradiómetro y se mantiene fija para este alineamiento inicial y los posteriores. Con dos de estos vástagos queda definido el origen de ϕ_A (fig. 2.10) como la distancia angular media entre ambos.

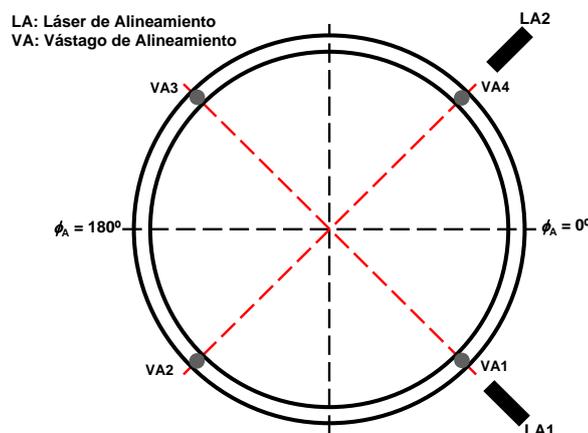


Figura 2.10: Definición del origen de los sistemas de referencia.

2.3. Procedimiento de medida

Dos láseres de alineamiento se propagan a lo largo de estos dos diámetros, de forma que el punto en el que se cruzan pasa por el eje del anillo y, en consecuencia, es el centro de giro del sistema de detección, a su vez, es el origen del GCS. Los haces de los láseres tienen un diámetro de un milímetro aproximadamente, por lo que la posición del origen de coordenadas se determina con una incertidumbre despreciable. Dicha posición se busca para la superficie del brazo robot que sujeta la muestra, de forma manual, de manera que su localización sea una postura cómoda y de no estrés para realizar los movimientos asociados a las configuraciones deseadas en cada situación. Una vez encontrado el punto, es necesario un espejo de alineamiento para comprobar que el plano XY es perpendicular al eje Z. Esto se consigue viendo que la dirección de reflexión de un haz láser de alineamiento es coincidente con la dirección de incidencia del otro haz láser y viceversa (fig. 2.11). Este sistema de referencia es fijo e inamovible.

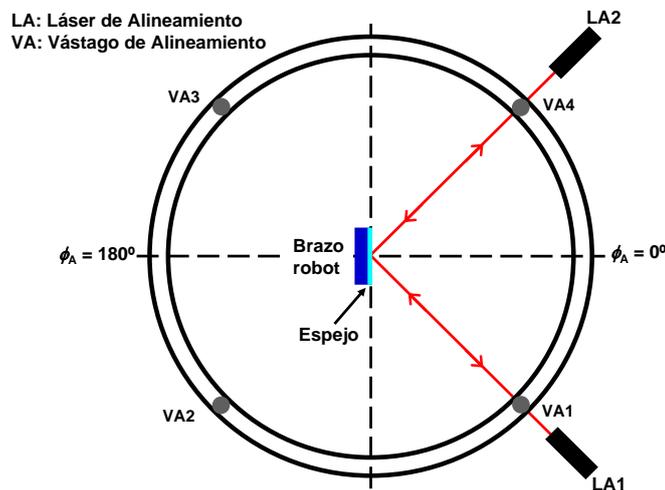


Figura 2.11: Alineamiento de la superficie del brazo robot.

Se define la dirección fija de incidencia como la coincidente con el eje Z. Fijado el origen de ϕ_A , primero se alinea el anillo dentado con el banco óptico. Es necesaria la presencia de un espejo de alineamiento en el brazo robot para definir la dirección de incidencia del sistema y facilitar la tarea de alineamiento de los elementos ópticos. Una vez alineada la superficie del espejo (véase sección 2.3.2), se rota el brazo robot 45° respecto al eje X, de manera que uno de los láseres de alineamiento reproduce dicha dirección, tal y como se muestra en la figura 2.12. Otro espejo de alineamiento sujeto, de manera vertical, en el pie del banco óptico verifica que el haz láser incidente y el reflejado están superpuestos y, por tanto, queda perfectamente alineado el banco óptico.

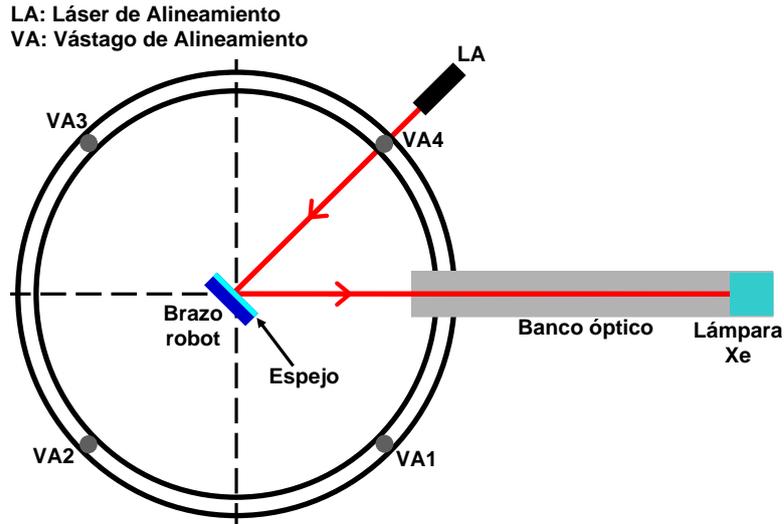


Figura 2.12: Alineamiento del eje fijo de irradiación.

Seguidamente, se coloca el sistema periscópico y la lámpara de xenón (en el extremo opuesto del banco óptico). Se alinea el sistema de irradiación con el eje Z, manipulando las direcciones de las normales del divisor de haz (parte inferior) y del espejo (parte superior) del sistema periscópico. El primer elemento que encuentra el haz láser es el divisor de haz, se comprueba que incide en el centro, de lo contrario, se regula la altura y se modifica su posición transversal. Tras él, se localiza el espejo, al igual que para el divisor de haz, se verifica que está centrado, si no lo está, hay que rectificar su posición. La altura del espejo se define respecto al centro de la lámpara de xenón, concretamente, centrado entre el cátodo y el ánodo del bulbo. Esto se comprueba mirando por la parte posterior de la carcasa de la lámpara.

Una vez definido el eje óptico, se coloca el resto de elementos del sistema óptico como se ha descrito en la sección 2.1.1. Todos los elementos están centrados respecto al eje Z y son perpendiculares a él, excepto la ventana, que dirige una parte de la señal al fotodiodo y el propio fotodiodo.

2.3.2. Alineamiento del objeto

Para alinear la muestra, se parte de la posición del origen de coordenadas del GCS (véase fig. 2.11). Se colocan los accesorios intermedios entre el brazo robot y el objeto a caracterizar (véase fig. 2.7). Todos estos elementos desplazan el origen de coordenadas una distancia a tener en cuenta pues los grosores de las diferentes piezas no se pueden considerar despreciables en la determinación del SCS.

2.3. Procedimiento de medida

Para empezar, se debe regresar al origen de coordenadas. Al igual que en la búsqueda del origen del GCS, hay que encontrar el lugar de corte de los dos haces láser de alineamiento; en este caso, con una simple traslación del sistema completo en la dirección Z (véase fig. 2.8) o z será suficiente porque, para el alineamiento inicial, estos ejes son coincidentes.

Localizado el origen, el siguiente paso es cerciorarse de la perpendicularidad del plano xy con respecto al eje z. Del mismo modo que para el brazo robot (sección 2.3.1) y manteniendo los haces láser, se comprueba que ambos haces son coincidentes con los reflejos. Generalmente esto no sucede, por consiguiente hay que realizar pequeñas rotaciones individuales en torno a los ejes x e y hasta cumplir con la condición. Para muestras con acabado en mate, la reflexión de los láseres se esparce; por tanto, será necesario el espejo de alineamiento para finalizar el proceso.

La diferencia entre las coordenadas del GCS y del SCS hay que plasmarla en el programa del brazo robot (programación máquina, VAL3, específico del dispositivo), para que cuando ejecute los movimientos correspondientes a la medida, sepa donde está el origen del SCS (fig. 2.13).

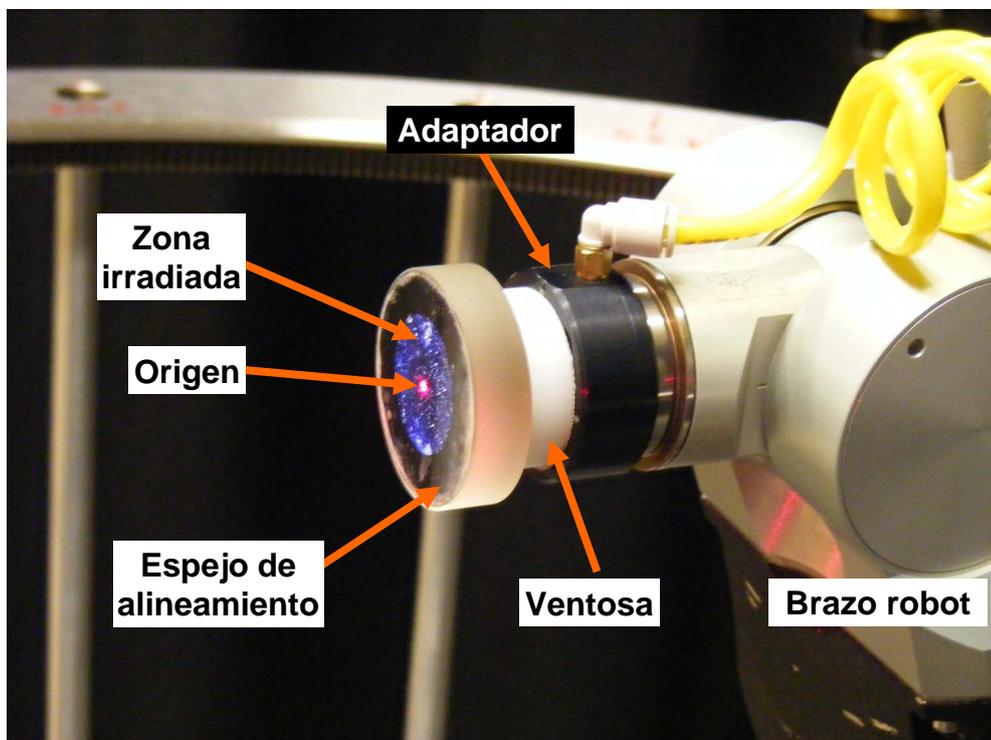


Figura 2.13: Muestra alineada.

2.3.3. Medición

Alineado el conjunto, un programa residente en el ordenador de control coordina las órdenes de todos los instrumentos. De forma manual, se introducen las configuraciones geométricas convenientes para el estudio de un material concreto. Por otra parte, se determina la posición inicial del espectrorradiómetro ($\phi_A = 0^\circ$).

Comienza la medida. El primer paso que realiza el goniotespectrofotómetro es medir la radiancia en el plano de la muestra, L_0 . De esta medida se derivará la irradiancia como se explicará en la sección 2.4.4. Para ello, el brazo robot se retira, la rueda de filtros gira hasta alcanzar la posición del filtro más denso (filtro de densidad neutra con transmitancia nominal del 0,01 %), evitando la saturación del espectrorradiómetro. Éste se coloca en $\phi_A = 180^\circ$ y realiza la adquisición de datos. Al mismo tiempo, el monitor registra las posibles fluctuaciones de la señal de la lámpara de xenón. Seguidamente, el brazo robot se dirige a su primera posición (primera configuración geométrica de medida), la rueda de filtros regresa a su posición inicial (sin filtro) y el espectrorradiómetro se coloca en el lugar que le corresponde en esta primera medida de radiancia.

Si el espectrorradiómetro se satura, la rueda de filtros rota hasta el primer filtro de densidad neutra con transmitancia nominal del 10 % (filtro menos denso). Si no fuera suficiente, la rueda de filtros se posicionará en el segundo filtro de densidad neutra con transmitancia nominal del 1 %. Por último, si el espectrorradiómetro sigue detectando demasiado flujo radiante, la rueda de filtros colocará su filtro de densidad neutra con transmitancia nominal del 0,01 % (filtro más denso) y se podrá medir. Conforme el espectrorradiómetro realiza la adquisición de datos, el fotodiodo monitoriza la señal de la lámpara de xenón.

Finalizado el registro, el brazo robot se dirige a la segunda posición (segunda configuración geométrica), la rueda de filtros rota a su posición inicial y el espectrorradiómetro se traslada a lo largo del anillo dentado a su nueva localización. Se repite el proceso anterior. Así sucesivamente hasta muestrear todas las configuraciones geométricas deseadas.

2.4. Caracterización radiométrica

Para interpretar correctamente las medidas y sus incertidumbres se debe caracterizar radiométricamente el sistema; esto significa, estudiar el comportamiento de la irradiancia, del posicionamiento de la muestra y de la detección. Un caso especial, que será estudiado aparte, es la situación de detección en condiciones de retroreflexión, cuando la medida es perturbada por el divisor de haz. Además,

se presenta un procedimiento para medir la irradiancia incidente, necesario para realizar medidas absolutas de la BRDF.

2.4.1. Características de la irradiancia

2.4.1.1. Distribución de la radiancia

En un contexto teórico, la BRDF se expresa como una función de cada dirección de incidencia. Esto implica que, para caracterizar completamente esta magnitud, la muestra debería estar irradiada idealmente con un haz de rayos paralelos y no con un ángulo sólido no nulo, como sucede en la práctica, debido al límite de difracción y a otras restricciones impuestas por el sistema óptico; principalmente por el diámetro del diafragma P2 (2 cm) y su distancia a la muestra (113 cm). Además, a diferencia del caso ideal, no todos los rayos dentro del cono de irradiación tienen necesariamente la misma radiancia. Esta distribución de radiancia está influenciada por la forma en que P2 está irradiada. En este caso, por tratarse de un sistema Köhler, es la imagen del arco de la lámpara de xenón la que se forma sobre esta apertura. Caracterizar esta distribución de radiancia debe permitir evaluar la radiancia de forma más precisa para todo ángulo de incidencia.

Se estudia la distribución de radiancia del haz incidente utilizando el propio espectrorradiómetro pero colocando una apertura de 2 mm de diámetro frente a su objetivo; así, la medida no se ve limitada por el ángulo sólido de observación. El procedimiento consiste en registrar la irradiación directa con el espectrorradiómetro, enfocado en el plano donde se sitúa la muestra y realizando un barrido angular en la región del haz. Como el sistema de irradiación está fijo y el detector sólo tiene un grado de libertad sobre el anillo dentado, para realizar el muestreo angular en la dirección perpendicular se usa un espejo, sujeto por el brazo robot, cuya reflexión especular es observada.

La figura 2.14 muestra el resultado correspondiente a la distribución angular del rayo central normalizado a su valor máximo, con un ángulo polar de incidencia de 45° , un campo de visión (FOV) de observación de $0,1^\circ$ en el espectrorradiómetro y un paso angular de $0,2^\circ$. Tiene una forma alargada (menos de 1° de ancho y ligeramente por encima de 1° de largo) que coincide visualmente con la imagen del arco en el diafragma P2. Con una divergencia tan pequeña, se puede considerar que el haz está colimado; esto significa que, la irradiancia se calculará para cada configuración asumiendo que todos los rayos tienen la misma dirección de incidencia θ_i [$E_i(\theta_i) = \int \int L(\theta, \phi) \cos \theta_i \sin \theta d\theta d\phi = \cos \theta_i \int \int L(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$].

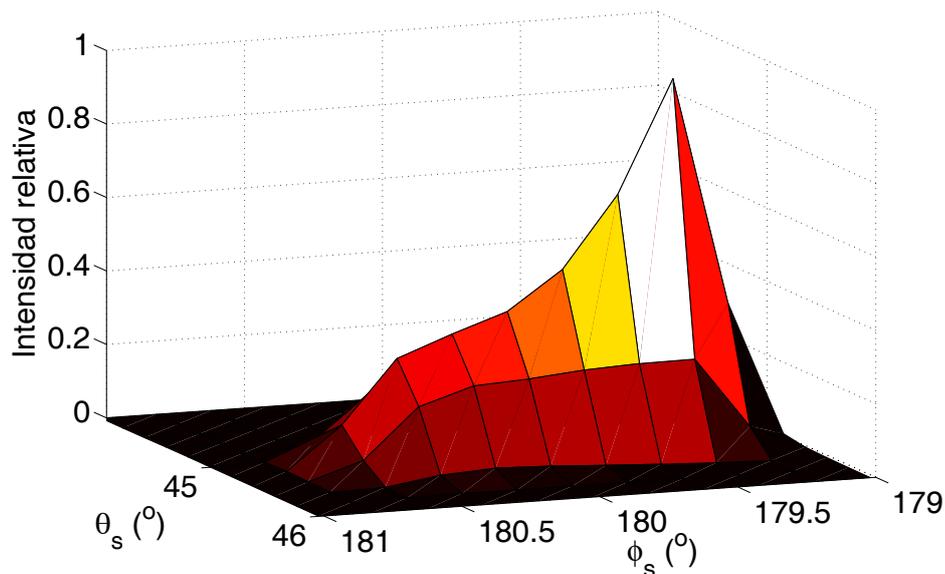


Figura 2.14: Distribución angular de la radiancia del haz incidente en dos direcciones perpendiculares, obtenida usando la reflexión en un espejo con $\theta_i = 45^\circ$, $\text{FOV} = 0,1^\circ$ y un paso angular de $0,2^\circ$.

2.4.1.2. Irradiancia uniforme sobre la muestra

Debido al tamaño del campo de visión del espectrorradiómetro, la región irradiada debe ser uniforme y lo suficientemente grande como para que su proyección sea mayor que el campo de visión a cualquier ángulo de observación. La falta de uniformidad de la irradiancia daría lugar a medidas de la radiancia que serían dependientes del ángulo de observación.

Para medir la uniformidad de la radiancia sobre la muestra, se utiliza un fotodiodo enmascarado con una apertura de 1,5 mm de diámetro que se sujeta con el propio brazo robot. Se realiza un muestreo en el plano del objeto, durante el cual se monitoriza la irradiancia incidente. En la figura 2.15 se muestra el resultado de este barrido sobre una mancha de aproximadamente 3 cm de diámetro, con un paso de 1mm en las dos dimensiones. Dentro de un círculo central de 5,25 mm de radio, la uniformidad de la irradiancia (definida como la desviación típica de las lecturas) es igual a 1,08 %, mientras que dentro de un círculo de 10,50 mm de radio asciende a 1,75 %. Sin embargo, lo realmente importante es evaluar cuánto varía la irradiancia dentro de cada área, integradas por el sistema de observación; esto es, para distintos θ_s .

El círculo y las elipses en la figura 2.15 representan las regiones observadas por el campo de visión de 1° del espectrorradiómetro, para diferentes θ_s y para $\theta_i = 0^\circ$. Hay que tener en cuenta que cuando cambia la inclinación de la muestra

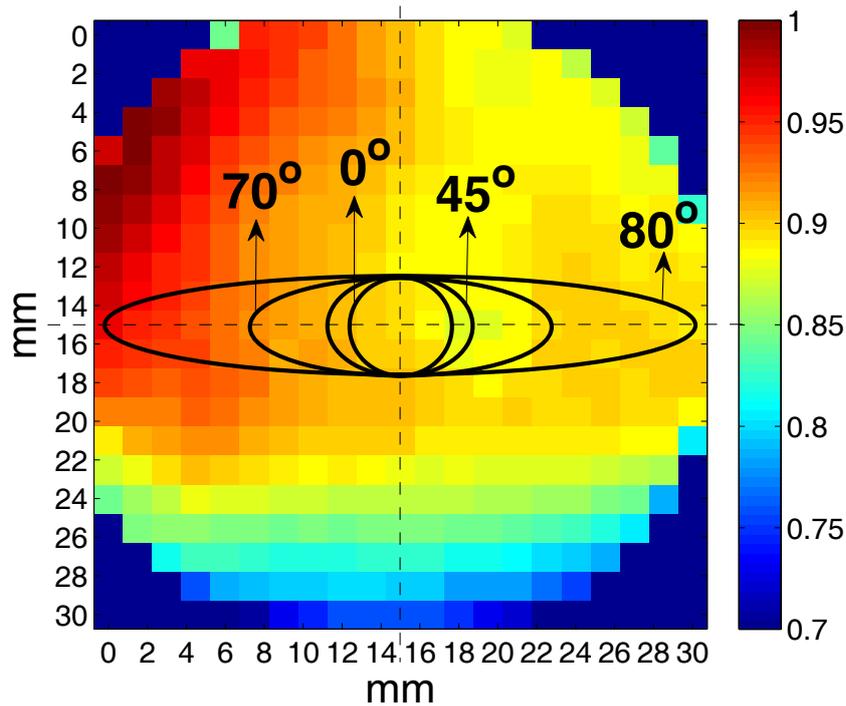


Figura 2.15: Uniformidad de la zona irradiada (de 3 cm de diámetro aprox.) sobre la muestra. El círculo y las elipses representan las regiones observadas por el espectrorradiómetro con un FOV de 1° para distintos θ_s (0° , 45° , 70° , 80°) y para $\theta_i = 0^\circ$.

θ_i , también se proyecta la zona irradiada, resultando un aumento del tamaño de la región y, como consecuencia, la incertidumbre asociada debida a la uniformidad disminuye. Cuando θ_s aumenta, la desviación típica de la irradiancia media dentro de la elipse está siempre por debajo del 0,4 %. Este valor máximo se alcanza para $\theta_s = 85^\circ$. Cuando se utilicen campos de visión menores ($0,1^\circ$ ó $0,2^\circ$, con menos de 1 mm de área observada), la no uniformidad, la cual se computa sobre la región central más pequeña, se encuentra siempre por debajo de 0,07 %.

Por otra parte, realizando pequeñas variaciones de posición en el sistema Köhler se observa que el goniospectrofotómetro tiene la suficiente profundidad de campo como para que cuando se produzcan las rotaciones del plano del objeto, la uniformidad no se vea afectada por el cambio de posición física del plano de la muestra.

2.4.1.3. Polarización

Aunque se asume que la luz de la lámpara está despolarizada, las reflexiones sobre el espejo y el divisor de haz (ambos a 45°) la polarizan parcialmente, ya que en ambos casos el porcentaje de luz reflejado es más pequeño para la componente

paralela que para la perpendicular [26].

Se define el índice de polarización como la contribución relativa de estas dos componentes de luz tras la reflexión en estos elementos ópticos. Para medirlo, se coloca un polarizador a continuación del divisor de haz.

Los resultados muestran que la componente perpendicular (c_s) es, aproximadamente, un 20 % mayor que la componente paralela (c_p) (fig. 2.16). Esto se deberá tener en cuenta para las medidas de brillo, pero su efecto es, generalmente, despreciable para muestras difusas. Cuando sea necesario, se colocará un polarizador en el sistema de irradiación para medir la BRDF para las dos direcciones de polarización, paralela y perpendicular.

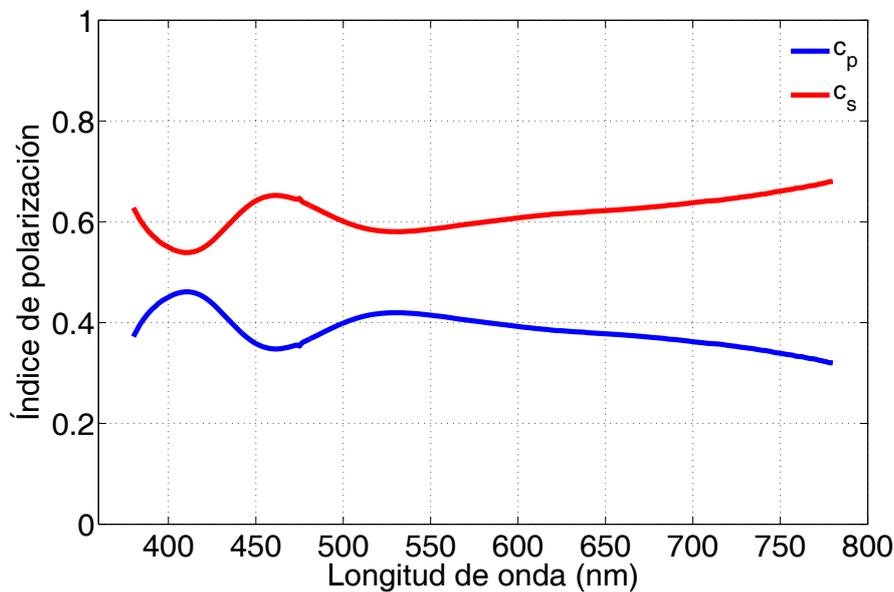


Figura 2.16: Polarización de la señal tras el paso por el sistema de irradiación.

2.4.2. Perturbación debida al divisor de haz

Cuando se realizan las medidas de retrorreflexión, las cuales se registran tras el divisor de haz, es este elemento quien perturba la radiación óptica que llega al espectrorradiómetro de dos formas diferentes, que deben ser completamente caracterizadas: presencia de luz retrodifundida (backscattered) y oclusión causada por la montura del divisor de haz.

2.4.2.1. Luz esparcida

La luz esparcida en este instrumento tiene dos orígenes distintos: luz retroesparcida por el divisor de haz y radiación parásita de fondo. La primera es debida

2.4. Caracterización radiométrica

a las reflexiones que ocurren entre las superficies del divisor de haz, esto ocurre incluso en aquellos divisores de haz que tienen un recubrimiento antirreflejante en la segunda superficie. Esta componente de luz espuria es proporcional al flujo radiante que llega a la muestra y tiene el mismo contenido espectral. Para caracterizarla se sitúa el espectrorradiómetro tras el divisor de haz y se realizan adquisiciones sin muestra. La señal que se obtiene es 4×10^{-5} veces la intensidad de la irradiación. Cuando el espectrorradiómetro se coloca fuera de la región del divisor de haz, aparece otro tipo de luz parásita; esto es debido a los diferentes elementos emisores que pueden estar dentro del laboratorio. Esta componente de luz parásita tiene diferente contenido espectral, y su rango de valores se encuentra entre 10^{-7} y 10^{-8} veces el flujo que llega a la muestra cuando no se utiliza ningún filtro de densidad neutra (fig. 2.17).

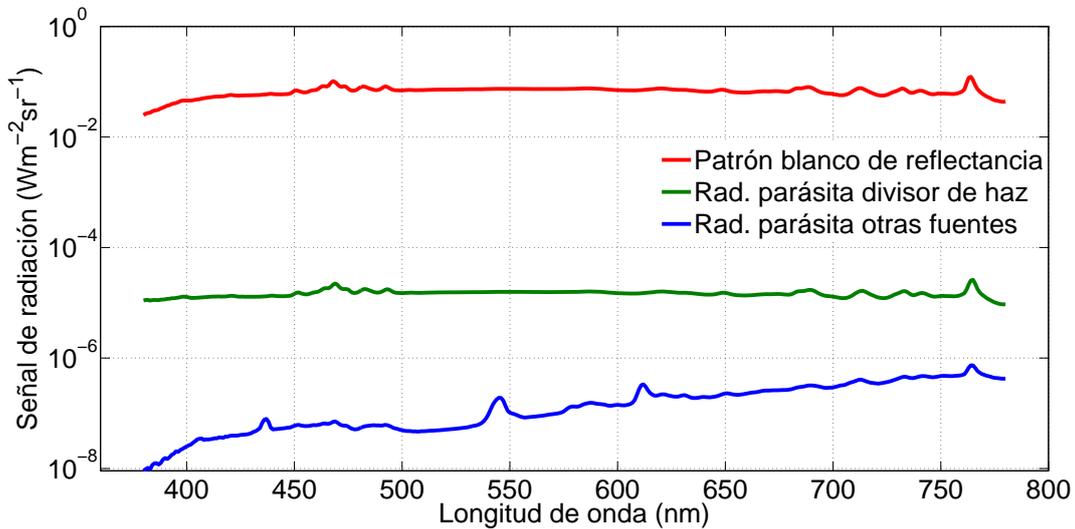


Figura 2.17: Señal de radiación parásita debida a las interreflexiones en el divisor de haz y a la radiación parásita de fondo comparada con la radiancia de una muestra típica.

2.4.2.2. Oclusión

Para la caracterización de la oclusión se utiliza un patrón de flujo luminoso (WI40/G) que se sitúa en el origen del sistema de coordenadas GCS para establecer el grado de pérdida de señal causada por la montura del divisor de haz. La relación de radiancia con y sin divisor de haz, τ_{BS} , se mide colocando el espectrorradiómetro en varias posiciones próximas a la dirección de incidencia, $\phi_{\text{A}} = 0^\circ$. La figura 2.18 muestra la radiancia relativa (promediada espectralmente) respecto al desplazamiento angular del espectrorradiómetro, ϕ_{A} . Se puede apreciar que

entre 3° y 4° comienza la región en la que la apertura del espectrorradiómetro se encuentra tras la montura del divisor de haz, mientras que para ángulos mayores que 8° , el espectrorradiómetro ya ha salido de esa región. Se observa que la respuesta relativa no baja del 25 %, incluso en la región donde la oclusión es mayor.

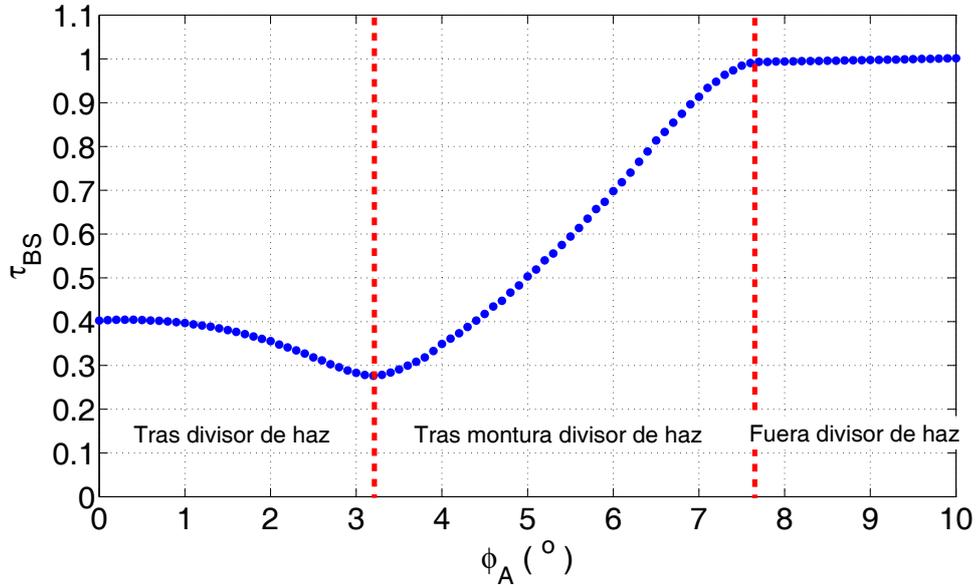


Figura 2.18: Oclusión: radiancia relativa, τ_{BS} , medida entorno a la dirección de incidencia.

2.4.3. Espectrorradiómetro

2.4.3.1. Linealidad

No es necesario realizar una calibración absoluta del espectrorradiómetro, ya que expresamos la BRDF como el cociente entre dos medidas de radiancia. Sin embargo, sí es necesario caracterizar la linealidad del sistema, la cual se mide mediante un procedimiento de adición de estímulos. Para ello, se emplean los haces reflejado y transmitido por el divisor de haz. Se coloca un espejo normal a cada haz, detrás de un obturador y a la misma distancia, para igualar los caminos ópticos. Para medir su linealidad, el espectrorradiómetro se sitúa tras el divisor de haz, mientras que los dos obturadores se abren y cierran alternativamente, como se describe en la figura 2.19.

El factor de linealidad, Lin , se calcula como sigue:

$$Lin = \frac{L_{rt}}{L_r + L_t} \quad (2.5)$$

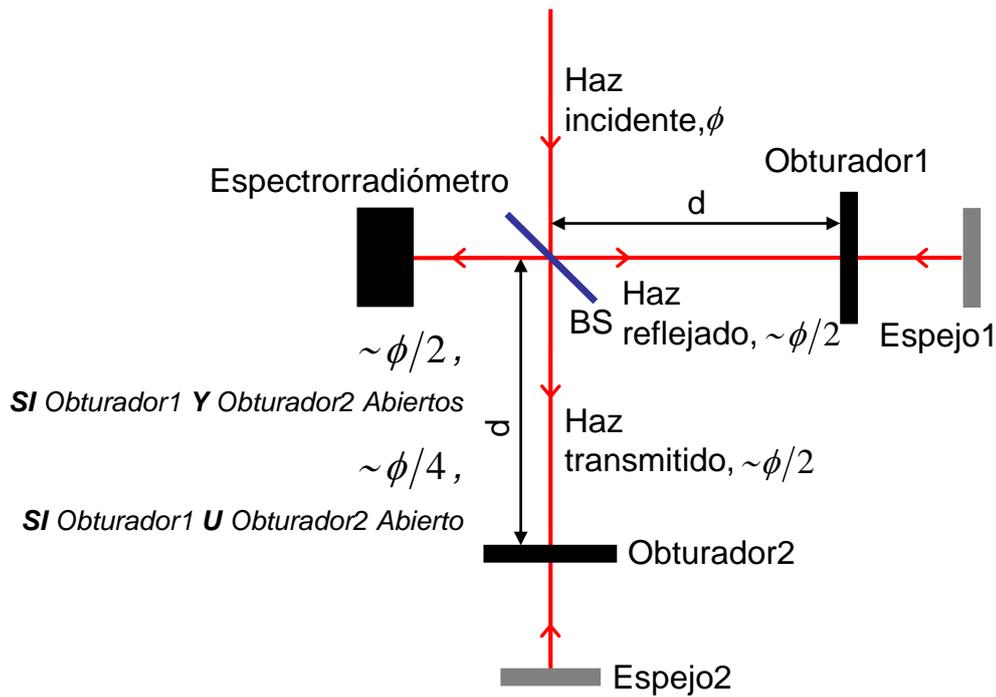


Figura 2.19: Configuración para la evaluación de la linealidad del espectrorradiómetro mediante adición de estímulos.

donde L_r es la radiancia medida cuando el obturador 2 está cerrado, L_t es la radiancia medida cuando el obturador 1 está cerrado, mientras que L_{rt} es la radiancia medida cuando ambos obturadores están abiertos. Todas las medidas se realizaron con un tiempo de integración AUTO (automático), como recomienda el manual del equipo. En todo caso, se sustrajo la señal con los obturadores cerrados a las medidas de radiancia. Se obtienen varios niveles de radiancia usando filtros de densidad neutra. El factor de linealidad, Lin , se calcula cada nanómetro entre 380 nm y 780 nm. Para dar una idea de los valores obtenidos, en la figura 2.20 se representa el factor de linealidad, Lin , en función de lo que se observa cuando uno de los obturadores está cerrado, en este caso, la señal que se utiliza es L_t . Nótese que el eje abscisas, señal L_t , está en escala logarítmica para una mejor visualización de los datos. Para no enmascarar la gráfica, se muestra el rango espectral entre 400 nm y 700 nm cada 20 nm.

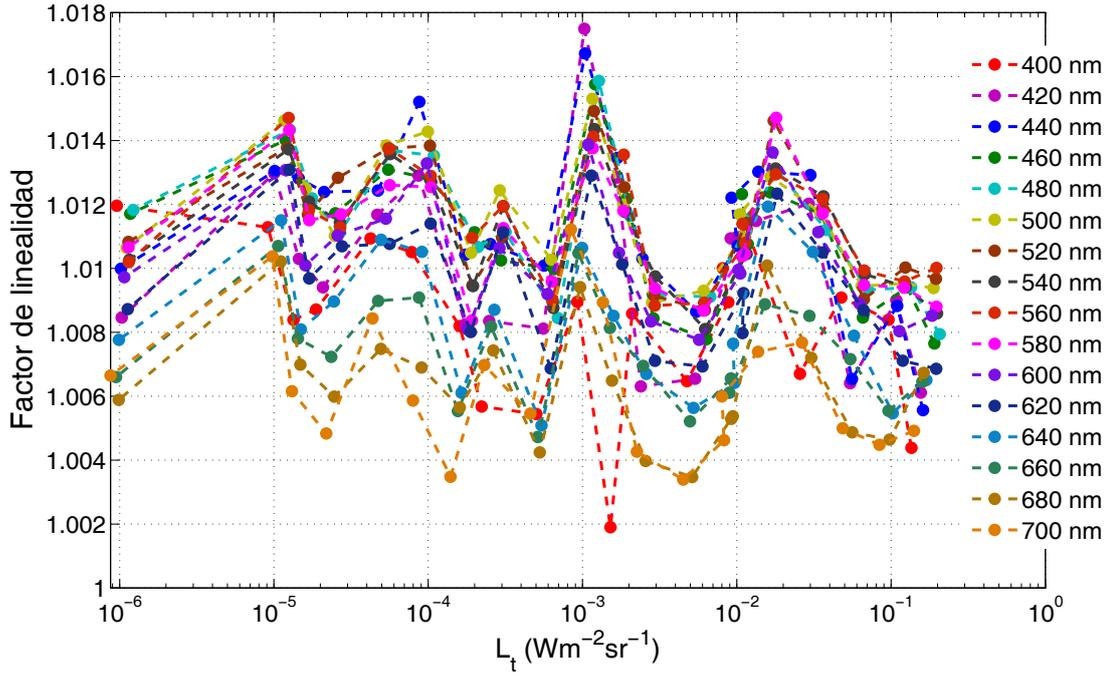


Figura 2.20: Factor de linealidad versus L_t .

Si bien el resultado mostrado corresponde a unas pocas longitudes de onda, el factor de linealidad se caracteriza para cada una de ellas entre 380 nm y 780 nm (espectro visible) y, de igual modo, se realizan las correcciones correspondientes. El factor de linealidad para el conjunto de longitudes de onda está en torno a 1,009 en todo el rango de radiancia estudiado; por tanto, la corrección de linealidad se puede considerar constante. Este resultado significa que la no linealidad es predecible y corregible teniendo en cuenta el siguiente desarrollo matemático.

Se define $a(\lambda)$ como el cociente de señales:

$$a(\lambda) = \frac{L_r(\lambda)}{L_t(\lambda)} \quad (2.6)$$

De las ecuaciones (2.5) y (2.6) se puede deducir que:

$$L_{rt} = L_t Lin(1 + a) \quad (2.7)$$

donde se ha suprimido la dependencia espectral por facilidad de escritura. Esta expresión se puede generalizar, con el fin de poder relacionar un valor cualquiera de radiancia, L_n , con un valor de radiancia de referencia, L_{ref} :

$$L_n = L_{ref}(1 + a)^n Lin^n \quad (2.8)$$

2.4. Caracterización radiométrica

siendo n el número de veces que la respuesta del espectrorradiómetro (L_M) se dobla/divide respecto a la señal de referencia (L_{ref}), aproximadamente:

$$n = \frac{\log\left(\frac{L_M}{L_{\text{ref}}}\right)}{\log(1 + a)} \quad (2.9)$$

y donde L_{ref} se define como un nivel intermedio entre el valor máximo y mínimo (L_{max} y L_{min} , respectivamente) de las lecturas del espectrorradiómetro en cada medida de la BRDF:

$$L_{\text{ref}} = 2^{m/2} L_{\text{min}} \quad (2.10)$$

donde m se define como:

$$m = \frac{\log\left(\frac{L_{\text{max}}}{L_{\text{min}}}\right)}{\log 2} \quad (2.11)$$

Por otra parte, en el caso ideal de linealidad ($Lin = 1$), la radiancia esperada L_e se comporta como:

$$L_e = L_{\text{ref}}(1 + a)^n \quad (2.12)$$

Viendo la relación existente entre las ecuaciones (2.8) y (2.12), se puede derivar la corrección para una adquisición no lineal L_n como sigue:

$$L_e = \frac{L_n}{Lin^n} \quad (2.13)$$

2.4.3.2. Repetitividad y resolución espectral

La repetitividad es la propiedad de un instrumento que determina cómo de constante es su respuesta en idénticas condiciones de medida. Se caracteriza dicha cualidad para el espectrorradiómetro con varios niveles de radiancia y realizando veinte repeticiones en cada nivel.

En la figura 2.21 se muestran los resultados de la incertidumbre relativa de la repetitividad, σ_r , en función del nivel de radiancia. Para no enmarañar la figura, se presentan los datos obtenidos en el rango espectral entre 400 nm y 700 nm cada 20 nm. La incertidumbre relativa es ligeramente peor a niveles altos de radiancia que a bajos y está por debajo del 0,35 %, a excepción de la longitud de onda de 400 nm. Por consiguiente, se puede concluir que el espectrorradiómetro es repetitivo.

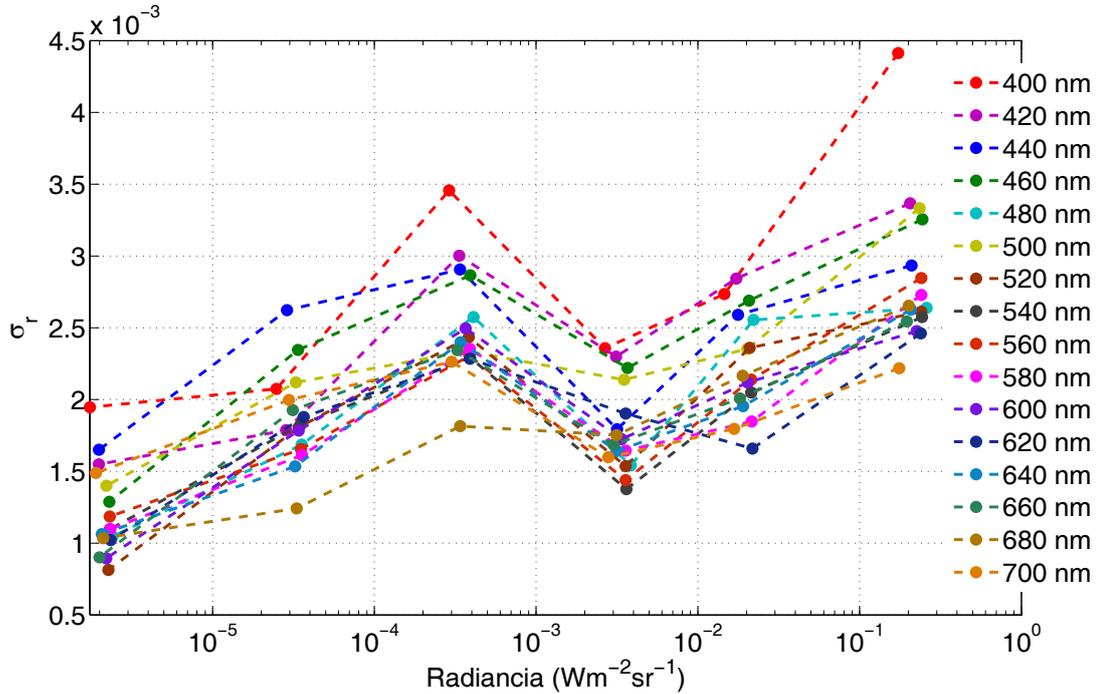


Figura 2.21: Incertidumbre relativa de la repetitividad en función del nivel de radiancia.

Además, la incertidumbre relativa de la repetitividad depende del nivel de radiancia dado por el espectrorradiómetro, L_M , de la siguiente forma:

$$\sigma_r = [(0,4 \pm 0,3)L_M + (0,2 \pm 0,03)]\% \quad (2.14)$$

donde L_M está expresada en $\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}$.

Finalmente, se comprueba la calibración espectral del espectrorradiómetro utilizando dos lámparas espectrales: una de mercurio y otra de kriptón. Se realizaron tres mediciones para cada una de las lámparas y se determinaron los picos de cada una de ellas por medio de la interpolación “cubic spline”.

La interpolación “spline” es una forma de interpolar donde el interpolador es un tipo especial de polinomio a trozos llamado spline. Es aconsejable la utilización de la interpolación spline frente a la interpolación polinómica porque el error de interpolación puede hacerse pequeño incluso cuando se utilizan polinomios de bajo grado para la spline. Además, la interpolación “cubic spline” se caracteriza por ser continua en la primera y segunda derivada, por lo que da una función de interpolación suave.

En la siguiente tabla (tab. 2.3) se presenta la calibración en longitud de onda. En la primera columna aparecen los nombres de las dos lámparas utilizadas, Hg (mercurio) y Kr (kriptón), en la segunda columna se encuentran los valores

2.4. Caracterización radiométrica

promedio de las longitudes de onda de los picos (λ_{meas}), en la tercera columna están las longitudes de onda de emisión de las lámparas utilizadas ($\lambda_{\text{emission}}$) y en la cuarta columna se muestra la diferencia entre ellas ($\lambda_{\text{emission}} - \lambda_{\text{meas}}$). Se observa una desviación en torno al 0,2 %.

Tabla 2.3: Calibración espectral del espectrorradiómetro

Lámpara	λ_{meas}	$\lambda_{\text{emission}}$	$\lambda_{\text{emission}} - \lambda_{\text{meas}}$
Hg	406	404,66	-1,34
	437	435,84	-1,16
	547	546,07	-0,93
	578	579,07	1,07
Kr	759,33	760,15	0,82
	768,33	769,45	1,12

Además, tras el análisis de la anchura de los picos, se establece que la resolución espectral es de 4 nm y tiene un poder de resolución $\Delta\lambda/\lambda \simeq 5 \times 10^{-3}$.

2.4.3.3. Ángulo sólido de observación

El ángulo sólido de observación viene dado por el área de la pupila de entrada del objetivo y por su distancia a la muestra, 40 cm aproximadamente. Para su caracterización se procede como en la sección 2.4.1, la única diferencia es que, en este caso, no se coloca la apertura delante del objetivo. Lo que realmente se caracteriza así es la convolución entre el ángulo sólido de incidencia y el de observación. Sin embargo, esta convolución está claramente dominada por el ángulo sólido de observación pues el haz incidente está prácticamente colimado como se ha mostrado en la sección 2.4.1. En la figura 2.22 se presenta el resultado de esta medida, normalizada a la radiancia central ($\theta_i = 45^\circ$ y $\phi_i = 180^\circ$). Se utiliza un ángulo polar de incidencia de 45° , el campo de visión de observación de 1° y un paso angular de 1° . El resultado muestra que la resolución angular de la medida de la BRDF no puede ser mayor que $2,5^\circ$. Para mejorar esta resolución angular, una solución sería limitar la pupila del objetivo colocando una apertura delante. Sin embargo, esto reduciría el flujo radiante incidente, aumentando el tiempo de adquisición.

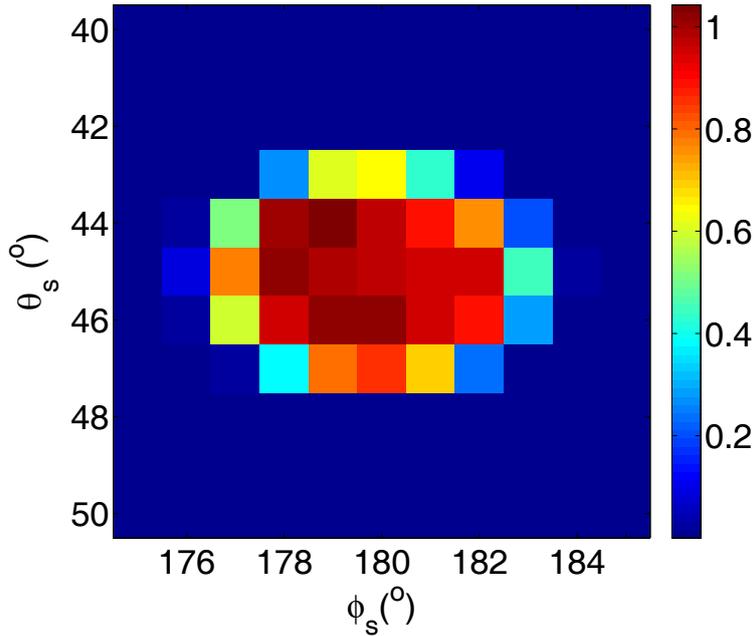


Figura 2.22: Caracterización del ángulo sólido de observación en dos direcciones perpendiculares. Se utiliza un ángulo polar de incidencia de 45° , un campo de visión de observación de 1° y un paso angular de 1° .

2.4.4. Determinación de la irradiancia sobre la muestra

Se quiere medir la irradiancia haciendo uso del espectrorradiómetro del sistema. De esta manera, la BRDF obtenida es la relación entre dos medidas hechas con el mismo aparato, evitando tener que realizar una calibración del espectrorradiómetro y la medida no se referencia a un patrón.

La irradiancia sobre el plano de la muestra, $E_i(\theta_i)$, coincide con la exitancia de ese plano en ausencia de muestra. Esta magnitud se puede determinar utilizando la ecuación radiométrica que relaciona la exitancia, M , con la radiancia:

$$M = \int L(\theta, \phi) d\Omega \quad (2.15)$$

donde se integra sobre el ángulo sólido incidente proyectado ($\Omega_i = \omega_i \cos \theta$, siendo ω_i el ángulo sólido incidente) y el coseno puede salir de la integral ya que el haz incidente se considera colimado ($\theta = \theta_i$). $L(\theta, \phi)$ es la radiancia del haz incidente en cada dirección. Se puede expresar como el producto de la radiancia del rayo central (L_0 , que se puede determinar en ausencia de muestra por medio del espectrorradiómetro situado a $\phi_A = 180^{\circ}$ y es sólo una radiancia calculada suponiendo que la apertura del espectrorradiómetro está totalmente llena, que no

2.4. Caracterización radiométrica

es el caso) y una función que se denomina $l(\theta, \phi)$. Esta función es, precisamente, la que se derivó anteriormente, en la sección 2.4.3 (véase fig. 2.22), que ya contiene la información sobre la distribución del haz incidente. Por consiguiente, esta medida se utilizará para calcular $E_i(\theta_i)$ a través de la siguiente integral:

$$E_i(\theta_i) = L_0 \cos \theta_i \int \int l(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.16)$$

que puede expresarse de un modo más compacto como sigue:

$$E_i(\theta_i) = L_0 \cos \theta_i \omega_i^* \quad (2.17)$$

donde $\omega_i^* = \int \int l(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$. Se ha utilizado esta notación debido a su similitud con la utilizada generalmente en la literatura, donde se suele representar el ángulo sólido incidente como ω_i .

En la integral de la ecuación (2.16), el $\sin \theta d\theta d\phi$ representa el elemento diferencial del ángulo sólido y las coordenadas esféricas se refieren a θ_s y ϕ_s respecto al sistema de referencia local de la muestra.

Por consiguiente, a fin de calcular ω_i^* , se puede reescribir la integral de la ecuación (2.16) como:

$$\omega_i^* = \sum_{k=1}^{M_\theta} \sum_{j=1}^{M_\phi} l(\theta_{sm,k}, \phi_{sm,j}) \sin \theta_{sm,k} d\theta_{sm} d\phi_{sm} \quad (2.18)$$

donde M_θ y M_ϕ representan el número de las distintas coordenadas esféricas (θ_{sm} y ϕ_{sm} , respectivamente) que se utilizan para el muestreo de la distribución de radiancia (fig. 2.23).

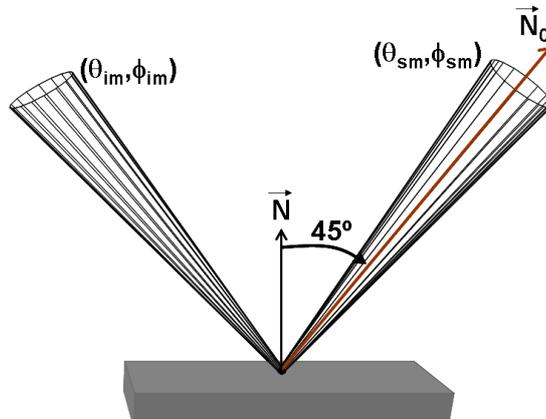


Figura 2.23: Definición de la configuración geométrica para calcular la irradiancia incidente con un espejo a 45° .

En la figura 2.24 se representa el resultado de ω_1^* , evaluado de la forma que se explica en párrafos anteriores. Su valor espectral promedio es 0,005 sr y su desviación típica es igual a 0,00013 sr, lo cual revela una cierta dependencia de la longitud de onda. Esto se debe, fundamentalmente, a la distribución espectral de la fuente, que tiene bandas estrechas muy concretas en las zonas donde las fluctuaciones son mayores. Esta dependencia se origina en el hecho de que $E_i(0^\circ)$ y L_0 no necesariamente tienen la misma distribución espectral [recuérdese que ω_1^* es el cociente entre $E_i(0^\circ)$ y L_0 (suma de radiancias en una dirección dada dividida de la radiancia en la dirección central)]. Aunque, de ahora en adelante se referirá de este modo, se debe hacer notar que, en este caso, ω_1^* no sólo incluye el ángulo sólido, sino también esta dependencia con la longitud de onda.

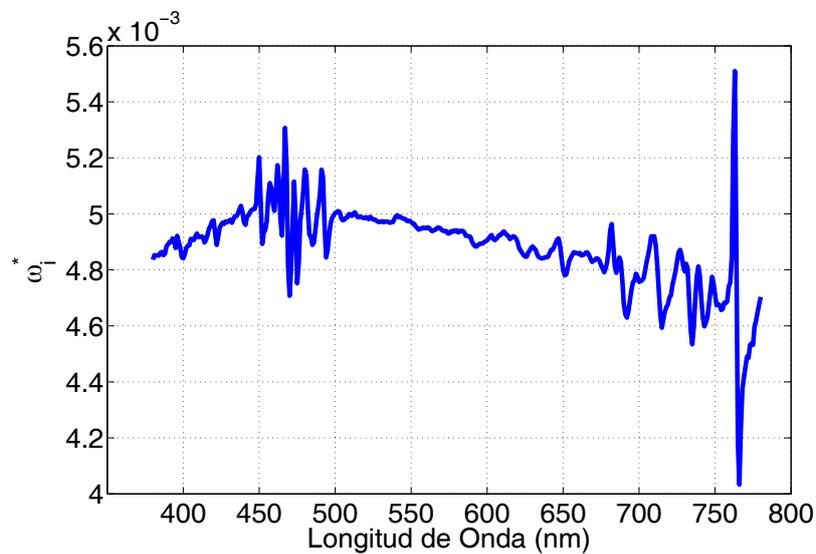


Figura 2.24: Dependencia de ω_1^* con la longitud de onda.

Capítulo 3

Ecuación de medida e incertidumbre

Contenido

3.1. Ecuación experimental de la medida de la BRDF	52
3.2. Estimación de la incertidumbre	53
3.2.1. Incertidumbres asociadas a la medida del espectrorradiómetro	54
3.2.2. Incertidumbre en el posicionamiento en la medida de L_0	55
3.2.3. Incertidumbre en el posicionamiento de la medida de L_M	55
3.2.4. Incertidumbre por la uniformidad de la irradiancia sobre la muestra	56
3.2.5. Incertidumbre de la transmitancia de los filtros de densidad neutra	56
3.2.6. Incertidumbre por la oclusión del divisor de haz	56
3.2.7. Incertidumbre por el ángulo sólido incidente	56
3.2.8. Incertidumbre debida al ángulo de incidencia, θ_i	57

Construido y caracterizado el gonioespectrofotómetro, se desarrolla la expresión para la medida de la BRDF y se determina la incertidumbre relativa asociada de acuerdo con las reglas para el cálculo de la incertidumbre de medida de la norma JCGM 100:2008 [27].

3.1. Ecuación experimental de la medida de la BRDF

La BRDF, f_r , es una función de distribución que relaciona la irradiancia incidente sobre una muestra desde una dirección dada y la radiancia que refleja en otra dirección. Teóricamente, se puede expresar como una derivada que representa la relación entre la radiancia, dL_r , en una dirección de un elemento infinitesimal de área y la irradiancia, dE_i , incidente sobre dicho elemento de superficie infinitesimal [4]:

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{dL_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{dE_i(\theta_i, \phi_i; \lambda)} \quad (3.1)$$

Sin embargo, no es posible medir directamente la BRDF tal y como está definida, ya que se requeriría la existencia de elementos de superficie infinitesimales. Por lo que, debe calcularse a partir de medidas realizadas sobre elementos finitos tanto de superficie como de ángulo sólido:

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) \simeq \frac{L_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{E_i(\theta_i; \lambda)} \quad (3.2)$$

$E_i(\theta_i; \lambda)$ se puede expresar como el producto de la irradiancia en incidencia normal y el coseno del ángulo de incidencia, $\cos \theta_i$. La irradiancia en incidencia normal se puede obtener a partir del producto de la radiancia en el plano de la muestra en esa dirección [$L_0(\lambda)$] y un factor geométrico que tiene en cuenta la distribución de energía de los rayos en el haz incidente, $\omega_i^*(\lambda)$ (véase sección 2.4.4):

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{L_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{L_0(\lambda)\omega_i^*(\lambda)\cos\theta_i} \quad (3.3)$$

L_0 y L_r son medidas, a las que hay que modificar con un conjunto de factores de corrección que también contribuyen a la incertidumbre final de la medida:

$$L_0(\lambda) = g_0 L_M(\lambda, \phi_A = \pi) \quad (3.4)$$

$$L_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = h(\theta_i; \theta_s)g(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)L_M(\lambda, \phi_A) \quad (3.5)$$

donde g_0 tiene como valor esperado la unidad, incluye la incertidumbre de posicionamiento del detector y representa la relación entre la radiancia L_0 y la lectura del espectrorradiómetro, L_M . Del mismo modo, $g(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ lleva implícita la incertidumbre del posicionamiento angular para la configuración geométrica $(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ y depende de la distribución de radiancia reflejada por la muestra.

$h(\theta_i; \theta_s)$ es el cociente entre la irradiancia media dentro del campo de visión del espectrorradiómetro para un ángulo de incidencia θ_i y un ángulo de observación θ_s , y la irradiancia cuando estos ángulos son iguales a cero; esto es, considera la pérdida de homogeneidad de la irradiación sobre la muestra. Además, la relación entre L_0 y L_r debe corregirse según la transmitancia de los distintos filtros de densidad neutra utilizados y, en condiciones de retrorreflexión, también se introducirá la transmitancia del divisor de haz. Teniendo en cuenta todo lo anterior, la BRDF se puede expresar como sigue:

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{h(\theta_i; \theta_s)g(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)L_M(\lambda, \phi_A)\tau_0(\lambda)}{g_0L_M(\lambda, \phi_A = \pi)\omega_1^*(\lambda)\tau_{r,j}(\lambda)\cos\theta_i} \quad (3.6)$$

donde $\tau_0(\lambda)$ es la transmitancia del filtro de densidad neutra utilizado para medir L_0 y $\tau_{r,j}(\lambda)$ es la transmitancia del filtro de densidad neutra j utilizado para medir L_r . En situación de retrorreflexión, se incluye la componente τ_{BS} asociada a la transmitancia del divisor de haz.

3.2. Estimación de la incertidumbre

De acuerdo con la ecuación (3.6), aplicando el procedimiento recomendado en la norma ISO 100:2008 y suponiendo que las variables no están correlacionadas, la incertidumbre típica relativa de la BRDF viene dada por:

$$u_r^2(f_r) = u_r^2(L_M) + u_r^2(g_0) + u_r^2(g) + u_r^2(h) + u_r^2(\tau_0) + u_r^2(\tau_{r,j}) + u_r^2(\omega_1^*) + u_r^2(\cos\theta_i) \quad (3.7)$$

donde $u_r(L_M)$ representa la incertidumbre típica relativa asociada a la componente de la medida del espectrorradiómetro; $u_r(g_0)$ y $u_r(g)$ son las incertidumbres típicas relativas asociadas a las componentes de la medida de radiancia, debidas a la incertidumbre del posicionamiento, derivadas del alineamiento inicial, g_0 , y de las posiciones del brazo robot y del espectrorradiómetro, g . $u_r(h)$ es la incertidumbre típica relativa de la componente que causa pérdida de uniformidad sobre la muestra irradiada; $u_r(\tau_0)$ y $u_r(\tau_{r,j})$ representan las incertidumbres típicas relativas de las componentes asociadas a la medida de transmitancia de los filtros de densidad neutra utilizados en irradiación y observación, respectivamente. En condiciones de retrorreflexión, se debe incluir $u_r(\tau_{BS})$ que corresponde a la incertidumbre típica relativa asociada a la oclusión del divisor de haz. $u_r(\omega_1^*)$ es la incertidumbre típica relativa asociada a la caracterización del factor ω_1^* y,

3.2. Estimación de la incertidumbre

$u_r(\cos \theta_i)$ es la incertidumbre típica relativa del coseno del ángulo de incidencia. Los valores de estas componentes de incertidumbre se explican a continuación y se muestran en la tabla 3.1.

3.2.1. Incertidumbres asociadas a la medida del espectrorradiómetro

La adquisición de datos del espectrorradiómetro (L_M) tiene cinco componentes de incertidumbre: repetitividad, linealidad, polarización, la corrección de la deriva temporal de la lámpara y la luz esparcida, aunque esta última no tiene efecto sobre la medida y se considera despreciable. Además, para las lecturas tomadas detrás del divisor de haz, se considera un componente adicional debido a la difusión de la luz.

3.2.1.1. Repetitividad

La repetitividad de la adquisición de datos se evalúa a partir de la desviación típica de las lecturas bajo las mismas condiciones de irradiación. Por lo general, al menos se toman tres lecturas, produciendo un valor para la incertidumbre típica menor que 0,3 %. Si es necesario, esta incertidumbre se puede disminuir promediando un mayor número de adquisiciones.

3.2.1.2. Linealidad

La linealidad se puede corregir de las medidas descritas en la sección 2.4.3 según la ecuación (2.13). A través del análisis de propagación de incertidumbres de esta ecuación, se obtiene que la incertidumbre relativa es $0,05 \times |n|$ %, donde 0,05 % es la incertidumbre relativa de la linealidad, Lin , y n es, aproximadamente, el número de veces que la respuesta del espectrorradiómetro (L_M) se multiplica o divide relativa a la referencia (L_{ref}).

3.2.1.3. Polarización

Ya que el grado de polarización del haz incidente es pequeño ($\simeq 20$ %), esta fuente de incertidumbre se considera despreciable para muestras difusoras. Como se menciona en la sección 2.4.1, esta incertidumbre tendrá que ser estimada para muestras con una reflectancia especular relevante.

3.2.1.4. Deriva temporal

La deriva de la lámpara se tiene en cuenta con un fotodiodo de silicio integrado en el montaje cuya señal se utiliza para corregir la lectura del espectrorradiómetro. La incertidumbre de esta corrección está dada por el ruido de ese detector monitor: 0,04 %.

3.2.1.5. Difusión de la luz tras el divisor de haz

La luz difundida por el divisor de haz es proporcional a la irradiancia incidente sobre la muestra y eso se sustrae de la medida. Esta incertidumbre es 4×10^{-5} veces la irradiancia como se representa en la sección 2.4.2. Este valor es, generalmente, despreciable excepto para muestras muy oscuras.

Luego la incertidumbre de la lectura corregida del espectrorradiómetro tiene dos componentes importantes: repetitividad y linealidad. Su valor será aproximadamente 0,3 % para lecturas próximas al valor de referencia para la linealidad ($n < 4$).

3.2.2. Incertidumbre en el posicionamiento en la medida de L_0

La incertidumbre en la medida de L_0 debida a la incertidumbre en la posición es tenida en cuenta por g_0 . Este parámetro se caracteriza colocando el espectrorradiómetro en $\phi_A = \pi$ y quitando la muestra, para medir la radiancia incidente. Se evalúa la variabilidad de la radiancia entorno a 180° , desplazando el espectrorradiómetro un paso con el motor de pasos. La incertidumbre se obtiene como la diferencia de las lecturas en ambas posiciones dividida por el desplazamiento angular correspondiente a un paso multiplicado por la incertidumbre en la posición angular. Se obtiene una incertidumbre relativa máxima de 0,16 %.

3.2.3. Incertidumbre en el posicionamiento de la medida de L_M

La incertidumbre en la medida de L_M debida a la incertidumbre en la posición es tenida en cuenta por $g(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ y, está relacionada con la pendiente de $L_M(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)$. La incertidumbre está dada por esa pendiente multiplicada por la incertidumbre de la posición angular. Para una muestra muy difusora, esta

3.2. Estimación de la incertidumbre

contribución se puede considerar despreciable. En el caso de un espejo (altamente reflectante), la incertidumbre sería comparable a la dada para L_0 .

3.2.4. Incertidumbre por la uniformidad de la irradiancia sobre la muestra

Esta incertidumbre se tiene en cuenta en el parámetro h . Como la irradiación en la mancha no es completamente uniforme, depende del campo de visión del espectrorradiómetro (tamaño del área) y del ángulo de incidencia, porque el área proyectada varía con el coseno de este ángulo. La incertidumbre de la uniformidad se puede obtener de la medida presentada en la sección 2.4.1 como la desviación típica del valor medio de la irradiancia en el área vista por el espectrorradiómetro. En el peor de los casos, el mayor campo de visión (1°) y el mayor ángulo de incidencia (85°), se obtiene una incertidumbre relativa típica de 0,4 %.

3.2.5. Incertidumbre de la transmitancia de los filtros de densidad neutra

La transmitancia de los filtros se mide directamente en GEFE como el cociente de la señal del espectrorradiómetro, situado en $\phi_A = 180^\circ$, con y sin filtro. La incertidumbre relativa después de la corrección de no linealidad es 0,25 %, 0,35 % y 0,48 % para los filtros de transmitancia nominal del 10 %, 1 % y 0,01 %, respectivamente.

3.2.6. Incertidumbre por la oclusión del divisor de haz

La atenuación producida por el divisor de haz se mide utilizando una lámpara patrón de flujo luminoso como se indica en la sección 2.4.2. La incertidumbre relativa después de la corrección de no linealidad es 0,2 %.

3.2.7. Incertidumbre por el ángulo sólido incidente

La incertidumbre relativa de ω_i^* es despreciable comparada con la asociada a L_0 ; ya que, en esencia, esta incertidumbre es igual a la suma cuadrática media de la incertidumbre de k valores de radiancia que se miden de forma similar a L_0 [$\sigma(\omega_i^*)/\omega_i^* = \sigma(L_0)/(L_0\sqrt{k})$]. La incertidumbre relativa es 0,06 %.

3.2.8. Incertidumbre debida al ángulo de incidencia, θ_i

El ángulo de incidencia está presente en la medida como una función coseno. Por eso, la componente de la incertidumbre típica relativa debida al ángulo de incidencia viene dado por la expresión $\tan(\theta_i) \times u(\theta_i)$, donde $u(\theta_i)$ es la incertidumbre típica del ángulo de incidencia. Esta incertidumbre viene dada por el posicionamiento del brazo robot y es muy pequeña, menos de 10^{-3} radianes, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

La tabla 3.1 recoge los valores de todas las incertidumbres que entran en juego para la medida de la BRDF. Estas incertidumbres están calculadas para un factor de cobertura $k = 1$; lo que significa que la incertidumbre expandida asociada corresponde a una probabilidad de cobertura de, aproximadamente, un 68,27 %. Además, se distinguen dos tipos de incertidumbre: Tipo A y Tipo B. La evaluación Tipo A de la incertidumbre típica es el método de evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. En este caso, la incertidumbre típica es la desviación típica experimental de la medida que se deriva de un procedimiento promediado o de un análisis de regresión. La evaluación Tipo B de la incertidumbre típica es el método de evaluar la incertidumbre mediante un procedimiento distinto al análisis estadístico de una serie de observaciones. En este caso, la estimación de la incertidumbre típica se basa en otros conocimientos científicos. Los valores que caen dentro de esta categoría pueden derivarse de:

- Datos obtenidos de mediciones anteriores.
- Experiencia o conocimientos generales sobre el comportamiento y las propiedades de los materiales e instrumentos más importantes.
- Especificaciones de los fabricantes.
- Datos obtenidos de calibraciones y de otros certificados.
- Incertidumbres asignadas a los datos de referencia obtenidos de manuales.

3.2. Estimación de la incertidumbre

Tabla 3.1: Incertidumbres asociadas a la medida de la BRDF.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre ($k = 1$) (%)	
	Tipo A	Tipo B
Repetitividad del espectrorradiómetro	$< 0,3^a$	
Linealidad del espectrorradiómetro		$0,05 \times n ^b$
Deriva temporal		0,04
Incertidumbre en la posición cuando se mide $L_0(g_0)$		$0,16^c$
Incertidumbre en la posición cuando se mide $L(g)$		Muestra ^d
Uniformidad de la irradiancia		$< 0,4^{c,e}$
Filtros de densidad neutra ($\tau_{r,j}$ y τ_0)		$\leq 0,48^f$
Transmitancia del divisor de haz (τ_{BS})		0,2
ω_i^*		0,06
$\cos \theta_i$		$\leq 10^{-3} \times \tan \theta_i$

^aEs menor cuando se aumenta el número de repeticiones.

^b n es, aproximadamente, el número de veces que la respuesta del espectrorradiómetro (L_M) se duplica/divide relativa a la referencia (L_{ref}): $2^n = L_M/L_{ref}$ ($n_{max} \sim 13$).

^cPara un campo de visión = 1° .

^dDependiente de la muestra y las condiciones (especular o difusa).

^eEste 0,4 % se obtiene en condiciones muy desfavorables de $\theta_i = 85^\circ$.

^fLa incertidumbre es 0,25 %, 0,35 % y 0,48 % para los filtros de transmitancia de 10 %, 1 % y 0,01 %, respectivamente.

Por tanto, teniendo en cuenta todas las componentes de incertidumbre como se muestra en la tabla 3.1 y sumándolas en cuadratura, ya que en principio se pueden considerar no correlacionadas, se puede concluir que la incertidumbre típica de la medida de una muestra espectralmente neutra con una reflectancia del 50 %, es menor del 0,5 %.

Capítulo 4

Procesado de datos

Contenido

4.1. Visualización: espectrimagen bidireccional	60
4.2. Representación cartesiana	65
4.2.1. Representación cartesiana espectral	65
4.2.2. Representación cartesiana angular	67
4.3. Técnica de análisis multivariable	69

Establecer criterios en el tratamiento de datos tras una medición de la BRDF, f_r , no es un problema trivial debido a la enorme cantidad de datos a procesar. Téngase en cuenta que en la medición de la BRDF intervienen cinco parámetros (cuatro geométricos y la longitud de onda), por lo que el conjunto de datos puede superar el millar si se realiza un muestreo relativamente denso. Antes de tratar los registros obtenidos en la adquisición de la BRDF, es apropiado visualizarlos para entender el comportamiento del objeto y, a su vez, detectar posibles errores.

Una organización adecuada de los datos permite interpretar fácilmente la BRDF medida para obtener información básica como puede ser la isotropía de la muestra respecto a la orientación de la irradiación, simetría de la radiación respecto al plano de incidencia, detectar las configuraciones geométricas con mayor intensidad, etc. Por ello en este capítulo se propone una forma de visualizar el resultado de la BRDF que permita obtener esa información.

A priori, existen dos posibilidades: un análisis de la dependencia espectral y otro análisis de la dependencia angular. Ambos aportan información complementaria al usuario.

El estudio de la dependencia espectral de un objeto consiste en tomar una determinada configuración geométrica de irradiación/observación y analizar el

4.1. Visualización: espectrimagen bidireccional

comportamiento de la luz reflejada respecto de la incidente. Gráficamente, la BRDF se sitúa en el eje de ordenadas y las longitudes de onda, λ , en el eje de abscisas. Como se verá en un ejemplo más adelante, se aprecia la diferencia entre las regiones especular y difusa; esta distinción es más clara cuanto más brillante sea el objeto bajo investigación.

Por otra parte, el estudio de la dependencia angular muestra el cambio producido cuando se utilizan diferentes configuraciones geométricas. Este cambio puede depender de la longitud de onda, por tanto habría que hacer representaciones en 3 dimensiones o elegir un valor de longitud de onda o un promedio en un intervalo dado.

Las representaciones anteriores dan información parcial, por consiguiente se presentan los datos de la BRDF a partir de una técnica de análisis multivariante, *Análisis de Componentes Principales* (PCA), la cual reduce de manera considerable los datos a tratar sin pérdida de información. Con el PCA es posible representar de forma sencilla y simultánea la naturaleza espectral y angular de la BRDF.

4.1. Visualización: espectrimagen bidireccional

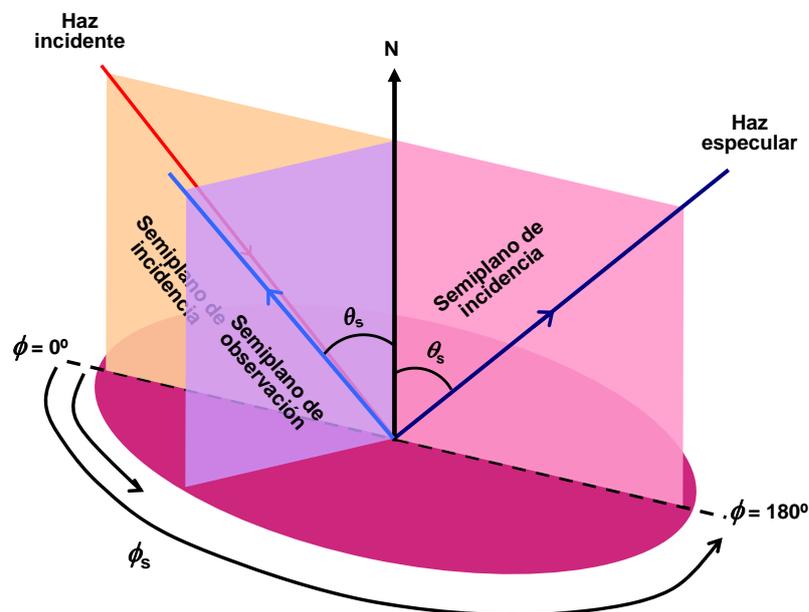


Figura 4.1: Definición del plano de incidencia y de un semiplano de observación fuera del plano de incidencia.

En este apartado se propone un nuevo método de visualización de las componentes de la BRDF que proporciona información sobre la muestra en un primer

vistazo. El método de visualización de la BRDF que se presenta lo hemos denominado *Espectrimagen Bidireccional* (BSI, siglas en inglés). Consiste en disponer los valores espectrales a lo largo de un eje horizontal utilizando un código de color para indicar el valor de la BRDF y situar las componentes correspondientes a las distintas geometrías una encima de la otra. En la figura 4.1 se representa un esquema con la notación habitual de los ángulos que intervienen en la medida de la BRDF.

Para llevar a cabo la ordenación es más conveniente usar como variable $\Delta\phi = \phi_s - \phi_i$ en lugar de ϕ_s , pues $\Delta\phi$ representa el ángulo de observación de la radiación respecto al semiplano de la irradiación, ϕ_i (véase fig. 4.1), con lo que se tendrá información sobre el comportamiento de la BRDF conforme la dirección de observación se separa del plano de incidencia.

La ordenación de estas configuraciones geométricas empieza agrupando todas las que tienen el mismo ángulo acimutal de incidencia, ϕ_i . Dentro de cada una de estas categorías se agrupan las componentes que están en un plano de observación separado del de incidencia por el mismo ángulo, $\Delta\phi$, formándose categorías que corresponden con distintos planos. En cada plano, se agrupan las que corresponden al mismo ángulo polar de incidencia, θ_i , formando una categoría que incluye las componentes que sólo se diferencian en el ángulo polar de observación, θ_s . En la figura 4.2 se esquematiza esta estructura.

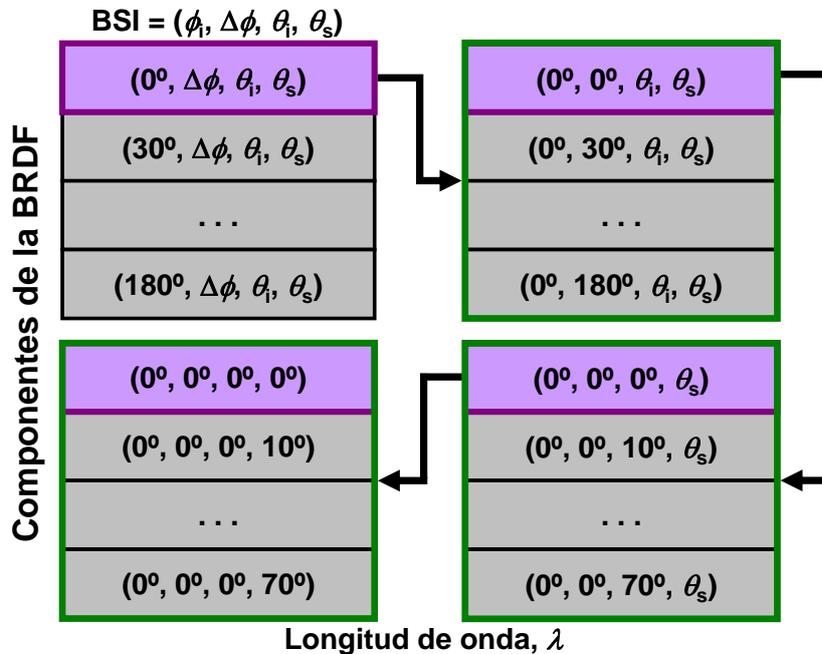


Figura 4.2: Estructura de las componentes de la BRDF en el *Espectrimagen Bidireccional* (BSI) para una medida completa.

4.1. Visualización: espectrimagen bidireccional

Para ilustrar un ejemplo de BSI, se utiliza un patrón colorimétrico cerámico rosa oscuro con acabado en brillo (Ceramic Colour Standard - Series II), cuyas dimensiones son $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ (fig. 4.3) cuya BRDF se ha medido en el laboratorio con GEFE utilizando 900 configuraciones geométricas que se corresponden con todas las combinaciones posibles de asignar a θ_i y a θ_s los valores de 0° , 20° , 40° , 60° y 70° y a ϕ_i y ϕ_s los valores de -120° , -60° , 0° , 60° , 120° y 180° . La figura 4.4 muestra la medida completa, donde se observa la periodicidad con las configuraciones geométricas. En primer lugar, se observa el mismo patrón repetido seis veces, una por cada valor de ϕ_i .



Figura 4.3: Patrón colorimétrico cerámico rosa oscuro con acabado en brillo (CCS - Series II).

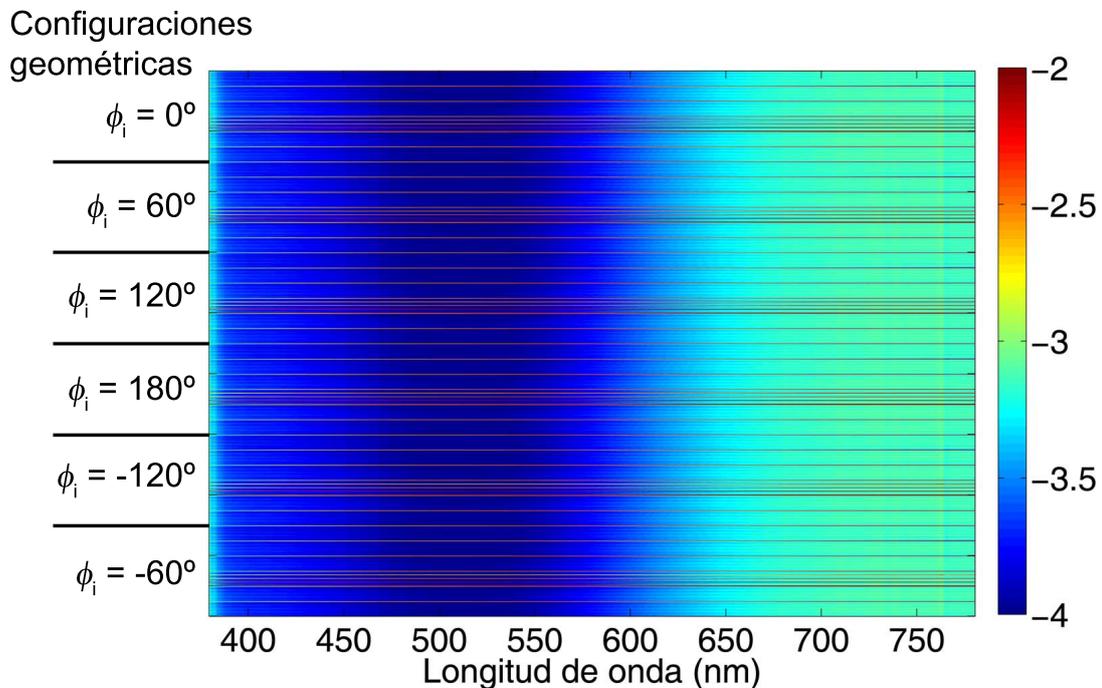


Figura 4.4: BSI de la medición completa de la BRDF para el patrón colorimétrico cerámico rosa oscuro con acabado en brillo.

El desglose de la BSI se muestra en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 conforme se va fijando cada coordenada esférica como se ha descrito anteriormente. Este patrón repetido es lo esperado para un objeto cuya reflectancia no depende del ángulo acimutal de incidencia que podríamos llamar isótropo respecto a la irradiación. El grado de semejanza de los seis patrones se relaciona con el grado de isotropía. En muestras isótropas como ésta, es posible reducir las medidas a un único valor del ángulo acimutal (ϕ_i), o disminuir el ruido haciendo un promedio de los valores para este ángulo acimutal.

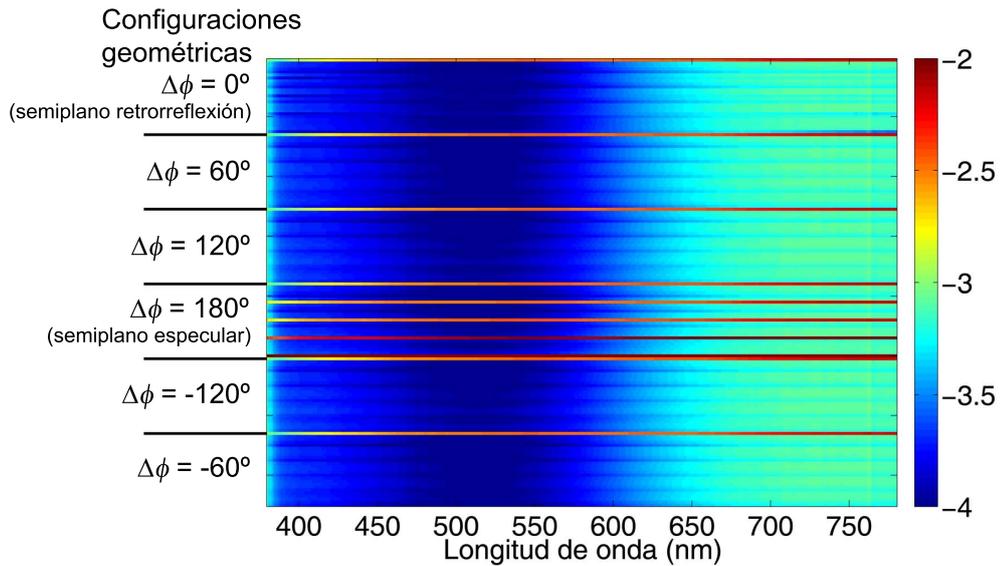


Figura 4.5: Primer desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$ para todas las combinaciones posibles de $\Delta\phi$, θ_i , θ_s .

Cada uno de los patrones que exhibe la imagen del BSI de la medida completa (fig. 4.4) se divide a su vez en tantas categorías como número de semiplanos de observación se hayan medido (fig. 4.5). En este caso, como ejemplo, se ha tomado la segregación para $\phi_i = -120^\circ$ pero recuérdese que al ser un objeto isótropo, el comportamiento es el mismo para cualquier otro valor de ϕ_i . $\Delta\phi = 0^\circ$ representa la observación en el mismo semiplano de la dirección de incidencia (dirección de retrorreflexión). En el semiplano $\Delta\phi = 180^\circ$ deben aparecer las reflexiones más direccionales pues es el semiplano donde se encuentra la dirección especular.

Cuando coinciden los resultados en los semiplanos ($\Delta\phi$) y ($2\pi - \Delta\phi$), se puede decir que la reflexión es simétrica respecto al plano de incidencia. Cuando el resultado es idéntico en todos los semiplanos, la muestra es un difusor homogéneo.

Asimismo, cada una de las categorías presentes en $\phi_i = -120^\circ$ (fig. 4.5) vuelve a ser dividida en otras cinco categorías (fig. 4.6), una por cada ángulo polar de incidencia θ_i . En este caso, se ha tomado como ejemplo la segregación para $\Delta\phi =$

4.1. Visualización: espectrimagen bidireccional

0° . Y, finalmente, cada una de ellas se descompone en otras cinco (fig. 4.7), una por cada ángulo polar de observación θ_s . Aquí, se ha tomado la descomposición para $\theta_i = 0^\circ$. Como se ha comentado, esta visualización permite saber con una simple observación si el material es isotrópico y homogéneo respecto a la reflexión, además de tener una idea de su variación espectral para cada geometría.

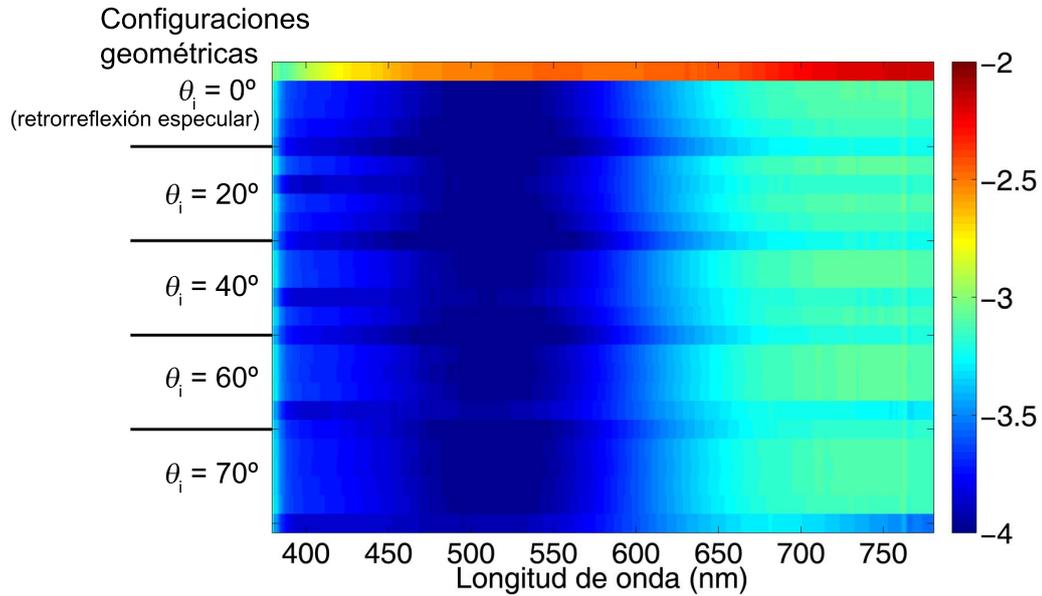


Figura 4.6: Segundo desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$ y $\Delta\phi = 0^\circ$ para todas las combinaciones posibles de θ_i, θ_s .

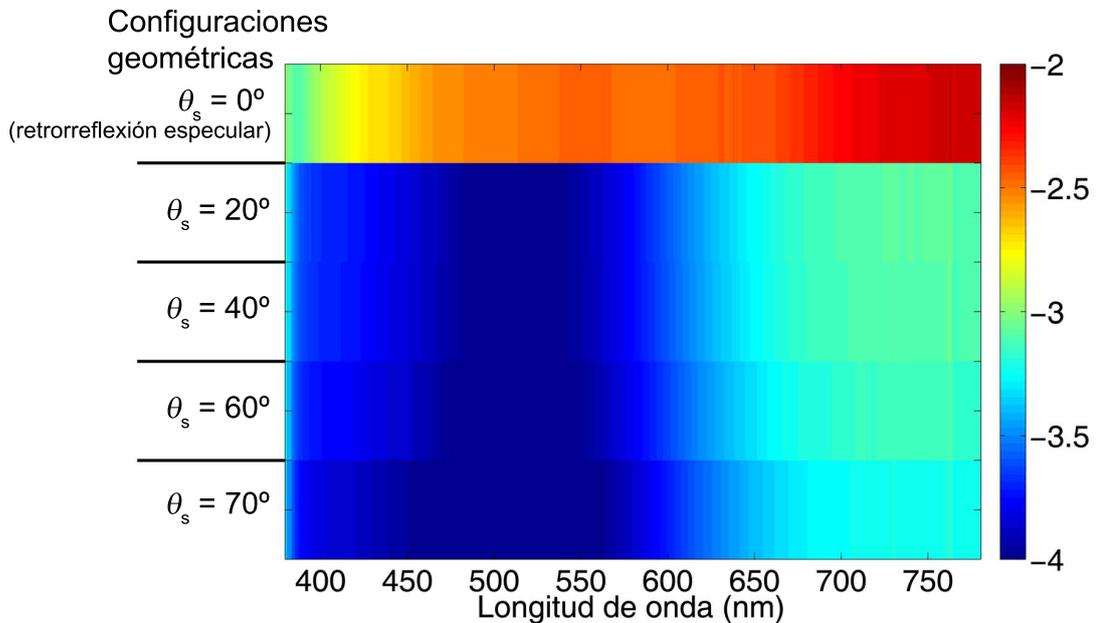


Figura 4.7: Tercer desglose de la BSI. Ejemplo manteniendo $\phi_i = -120^\circ$, $\Delta\phi = 0^\circ$ y $\theta_i = 0^\circ$ para todas las combinaciones restantes de θ_s .

4.2. Representación cartesiana

Como se explica en el inicio de este capítulo, los datos registrados se pueden representar usando ejes cartesianos de dos maneras diferentes que suministran información complementaria. Un tipo de representación es la espectral en la que las componentes de la BRDF se dibujan en función de la longitud de onda. La otra representación cartesiana es la angular en la que las componentes se dibujan en función de algún ángulo de incidencia u observación con las diferentes configuraciones geométricas.

Para explicar estas representaciones, se utiliza la medida de la BRDF de un patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate (Ceram Research, serie GA98), cuyas dimensiones son $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ (fig. 4.8). Los ángulos polares de incidencia (θ_i) y observación (θ_s) se toman iguales a 0° , 20° , 40° , 60° y 70° , y los ángulos acimutales de incidencia (ϕ_i) y observación (ϕ_s) iguales a -120° , -60° , 0° , 60° , 120° y 180° , con lo que se obtiene un total de 900 configuraciones geométricas.



Figura 4.8: Fotografía del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate (Ceram Research, serie GA98).

4.2.1. Representación cartesiana espectral

La representación espectral de las componentes de la BRDF del patrón colorimétrico se pueden observar en la figura 4.9. Por ser un material mate se debería ver un único grupo de líneas espectrales. En cambio, lo que se observa es un conjunto masivo de líneas espectrales en la parte inferior de la gráfica y tres agrupaciones superiores con diferentes valores de BRDF y menor cantidad de líneas espectrales. Esto significa que el material mate no es un difusor homogéneo sino que tiene cierta direccionalidad en las configuraciones rasantes. Es de notar la gran similitud entre todas las distribuciones espectrales. Además, en el grupo

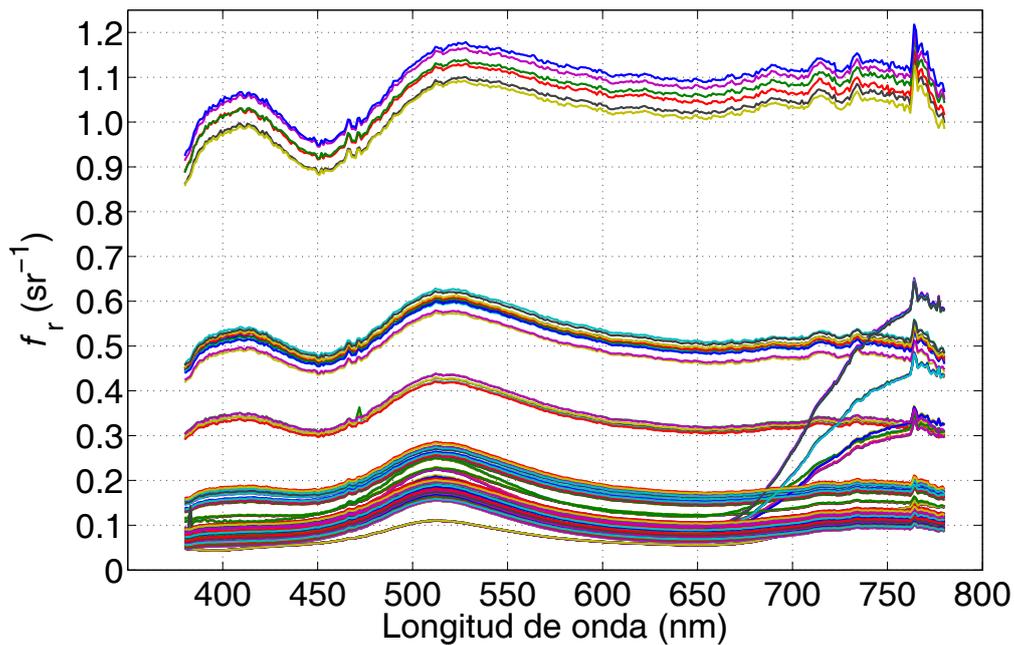


Figura 4.9: Dependencia espectral de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate para las configuraciones geométricas medidas.

masivo se distingue un comportamiento anómalo de ciertas líneas espectrales para las longitudes de onda más largas en las configuraciones de retrorreflexión.

Como se aprecia en la figura 4.9, la mayor modulación espectral de la radiancia (responsable de la cromaticidad) está en las componentes de menor valor de BRDF que se parece a la que se conoce para la reflectancia $0^\circ:d$ de este patrón colorimétrico (fig. 4.10), donde se distingue un máximo absoluto para la longitud de onda de 515 nm y otro relativo en torno a 750 nm.

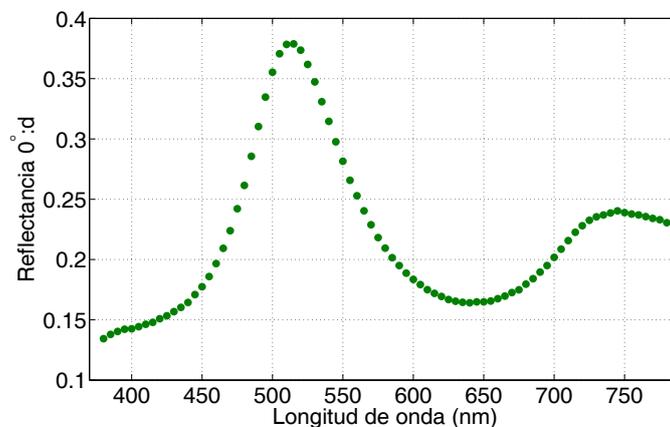


Figura 4.10: Reflectancia $0^\circ:d$ del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate medida en el laboratorio (componente especular incluida).

Como se muestra en la figura 4.9, la representación espectral muestra la distribución espectral de la BRDF para cada geometría de medida. Es una manera sencilla de ver la evolución del comportamiento espectral pero de difícil interpretación cuando el número de geometrías utilizadas es alto. Para incluir de una forma más explícita la dependencia con las distintas geometrías, esta figura debe complementarse con una representación de la BRDF promedio o a una longitud de onda específica en función de las geometrías. En cualquier caso, la dependencia espectral con las geometrías de medida es de difícil interpretación.

4.2.2. Representación cartesiana angular

Este tipo de representación consiste en dibujar el valor de la BRDF en función de un ángulo, generalmente el polar de incidencia o de observación, pues muchos instrumentos sólo miden en el plano de incidencia. En las figuras 4.11 y 4.12 se representa la BRDF del patrón colorimétrico verde con acabado mate en función del ángulo polar de observación (θ_s) para cuatro ángulos de incidencia (θ_i) diferentes. Se exhiben los datos más significativos para la longitud de onda de 550 nm (donde se tiene mejor relación señal/ruido al ser una muestra de color verde) tanto en el plano de incidencia (véase fig. 4.11) como en dos semiplanos simétricos fuera del plano de incidencia (véase fig. 4.12). Los resultados para otros semiplanos y longitudes de onda son análogos.

Se definen los ángulos polares de observación positivos y negativos de manera que, cuando $\theta_s > 0$, se está hablando del semiplano $\Delta\phi = 180^\circ$, mientras que si $\theta_s < 0$ se trata del semiplano $\Delta\phi = 0^\circ$ en el caso del plano de incidencia (véase fig. 4.11). Para el caso de los dos semiplanos fuera del plano de incidencia, $\theta_s > 0$ se refiere, en este ejemplo, al semiplano $\Delta\phi = 120^\circ$ y cuando $\theta_s < 0$ se identifica con el semiplano $\Delta\phi = -120^\circ$ (véase fig. 4.12).

De las gráficas de representación angular (figs. 4.11 y 4.12) se deduce que no hay una dirección privilegiada o especular pues es un material con acabado mate, pero sí se observa un aumento de la BRDF en el semiplano del haz especular ($\theta_s > 0$), mayor cuanto mayor es el ángulo polar de incidencia (véase fig. 4.11). Dicho aumento significa que no es un difusor homogéneo sino que tiene una cierta componente especular que se muestra conforme aumenta el ángulo polar de incidencia, θ_i . También es de notar la aparición de un máximo relativo en las direcciones de observación próximas a la de incidencia. Se podría decir que se da un efecto de intensificación en la retroreflexión pero téngase en cuenta que se trata de un material con acabado mate.

Además, en cada gráfica se podría representar el valor de BRDF para distintos

4.2. Representación cartesiana

valores del ángulo acimutal, ϕ_i , que proporcionaría información sobre la isotropía de la reflexión de la muestra. Esto es lo que está dibujado en ambas figuras, donde no se observa diferencia al ser una muestra de acabado mate. Al estar solapados se pone de manifiesto que la muestra es isótropa con respecto a la irradiación y el resultado de la BRDF, f_r , es independiente de la orientación desde donde se irradia el objeto.

La representación de la figura 4.11 es la angular más habitual, pues la mayor parte de los instrumentos sólo realizan la medida de la BRDF en el plano de incidencia de la radiación. En la gráfica superior izquierda se puede observar el típico comportamiento simétrico de la radiancia de estas muestras en incidencia normal, con la caída habitual de radiancia para las direcciones de observación que se alejan de la normal.

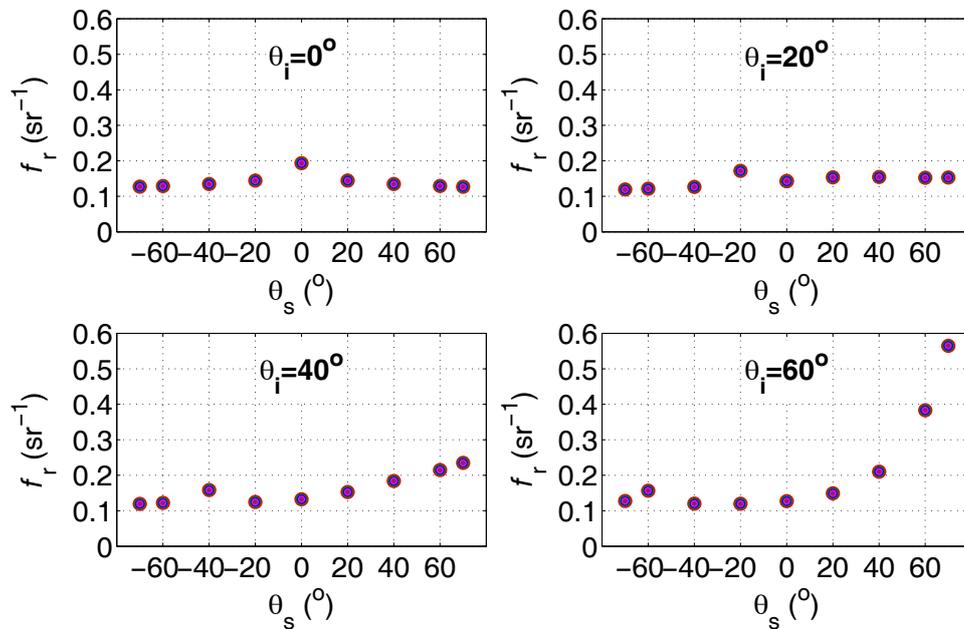


Figura 4.11: Dependencia angular de los datos de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate en el plano de incidencia.

En la figura 4.12 se muestran los resultados de la BRDF observando desde fuera del plano de incidencia. Estos semiplanos corresponden a posiciones desplazadas 60° respecto al semiplano de incidencia que contiene la dirección especular. Los ángulos acimutales de observación, ϕ_s , son 120° y -120° , semiplanos simétricos respecto al plano de incidencia. Se puede apreciar si hay simetría en relación al ángulo polar de observación para todos los ángulos de incidencia, con lo que la muestra sería isótropa, como ocurre en este caso. Es de notar el mínimo de radiancia que se produce cuando $\theta_s = 0^\circ$.

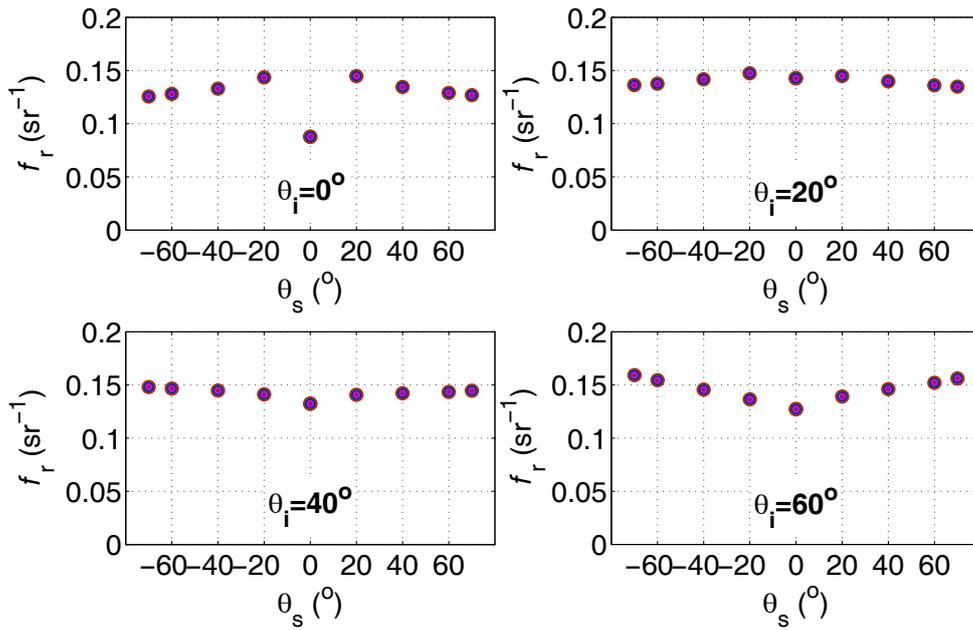


Figura 4.12: Dependencia angular de los datos de la BRDF, f_r , del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado mate en dos semiplanos simétricos fuera del plano de incidencia.

4.3. Técnica de análisis multivariable

La técnica de análisis multivariable, *Análisis de Componentes Principales* (PCA), es eficaz en el análisis o la caracterización de datos multivariantes [28, 29, 30]. Este procedimiento permite reducir la multidimensionalidad de los datos adquiridos a un número intrínseco mínimo.

Aplicando dicha técnica a las componentes de la BRDF, se reduce el número de datos considerablemente y esa reducción a elementos mínimos se puede utilizar para ver si existen relaciones con los fenómenos de reflexión. Para conocer la relación con los distintos procesos de interacción en la superficie, hay que asumir que cada uno de ellos afecta de un modo determinado a la distribución espectral incidente. El resultado asociado a este tipo de procedimiento permite entender mejor las contribuciones a la BRDF y hace mucho más sencilla la búsqueda de modelos.

El análisis de componentes principales, PCA, es una potente técnica estadística que permite identificar y cuantificar contribuciones ortogonales a una varianza total de una colección de datos. El elemento clave es la definición de una variable aleatoria multidimensional, $F = \{F_1, F_2, \dots, F_N\}$, que se realiza M veces. Para los datos de la BRDF, esta variable se compone de una concatenación de N elementos F_i , cada uno correspondiente con la medida de BRDF en una configu-

4.3. Técnica de análisis multivariable

ración geométrica específica. El conjunto de valores espectrales extraídos de los diferentes espectros correspondientes a una longitud de onda determinada se toma como realización de la variable multidimensional; el número de realizaciones, M , coincide con el número de longitudes de onda.

Supongamos una colección de datos en una matriz de M filas por N columnas. Cada fila contiene el valor espectral de la BRDF para todas las configuraciones geométricas deseadas para una longitud de onda determinada. La matriz de covarianza de los espectros se obtiene como una matriz $N \times N$, \mathbf{S}_F . Esta matriz de covarianza es, típicamente, no diagonalizable, lo que demuestra las correlaciones internas entre espectros.

Con el método PCA se diagonaliza esta matriz de covarianza produciendo tres tipos de elementos: N eigenvalues o autovalores o valores propios, γ_j , N eigenvectors o autovectores o vectores propios, $e_{i,j}$, y N eigenspectra o autoespectros o espectros propios, A_j . Los autovalores cuantifican la importancia y la contribución a la varianza total de los datos de su autoespectro asociado. Realmente, γ_j es la varianza del autoespectro A_j . Los autovectores se pueden ver como los coeficientes de la transformación de las variables correlacionadas dadas por los espectros a un nuevo conjunto de variables no correlacionadas expresadas por el autoespectro. Estos autovectores se pueden organizar como una matriz ortogonal $N \times N$, \mathbf{E} , donde $\mathbf{E}^T = \mathbf{E}^{-1}$ (\mathbf{E}^T significa matriz transpuesta). Por último, los autoespectros, A_j , describen los datos no correlacionados que proporcionan la información espectral de las diferentes contribuciones a la BRDF. A_j se calcula como:

$$A_j = \sum_{i=1}^N e_{j,i} \bar{F}_i = \bar{\mathbf{F}} \mathbf{e}_j^T \quad (4.1)$$

donde \bar{F}_i se obtiene restando al espectro original i -ésimo, F_i , su valor medio ($\bar{F}_i = F_i - \langle F_i \rangle$). La importancia de un autoespectro concreto, A_j , dentro del conjunto, se cuantifica por su autovalor asociado, γ_j . Mediante el uso de los autovectores, es posible migrar del sistema de coordenadas experimental, $\{F_1, \dots, F_N\}$, al sistema de coordenadas de los autoespectros, $\{A_1, \dots, A_N\}$, y viceversa. Esta transformación se puede escribir como:

$$\bar{F}_i = \sum_{j=1}^N e_{i,j} A_j \quad (4.2)$$

A partir de la ecuación (4.2), se puede obtener una versión filtrada de los espectros mediante la selección de un subconjunto específico de autovectores y

sus autoespectros asociados. Esto se hace, fácilmente, mediante la elección de un subconjunto dentro del sumatorio. Por lo que, también es posible eliminar o seleccionar una determinada colección de contribuciones caracterizadas por sus autoespectros asociados.

Un cálculo interesante es expresar la varianza de los espectros originales como combinación de las varianzas asociadas con los autoespectros. La varianza de un espectro, F_i , viene dada por:

$$\sigma^2[F_i] = \sigma^2[\bar{F}_i] = \frac{1}{M-1} \sum_{\lambda=1}^M (\bar{F}_i^\lambda)^2 \quad (4.3)$$

donde \bar{F}_i^λ es el valor para la longitud de onda λ en el espectro \bar{F}_i de valor medio cero. La expresión (4.2) incluye la descomposición de la componente principal en el cálculo de $(\bar{F}_i^\lambda)^2$ como sigue:

$$(\bar{F}_i^\lambda)^2 = \left(\sum_{j=1}^N e_{i,j} A_j^\lambda \right)^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e_{i,j} e_{i,k} A_j^\lambda A_k^\lambda \quad (4.4)$$

Incluyendo la ecuación (4.4) en el cálculo de la varianza, ecuación (4.3), es posible pasar del sumatorio a lo largo de las M longitudes de onda, etiquetadas con el superíndice λ , a un sumatorio doble en j y k .

$$\sigma^2[F_i] = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e_{i,j} e_{i,k} \frac{1}{M-1} \sum_{\lambda=1}^M A_j^\lambda A_k^\lambda = \sum_{j=1}^N e_{i,j}^2 \gamma_j \quad (4.5)$$

donde se aplica el hecho de que los autovectores no están correlacionados, lo que permite cancelar todos los términos con $j \neq k$. Cuando $j = k$, el término resultante es la varianza de los autovectores A_j que, por definición, es igual a γ_j . La expresión (4.5) se puede reescribir como un producto matricial:

$$\mathbf{S2} = \mathbf{E2} \cdot \mathbf{G} \quad (4.6)$$

donde $\mathbf{S2}$ es un vector columna cuyos elementos contienen los valores de la varianza de los espectros originales, $\mathbf{S2}_i = \sigma^2[F_i]$, \mathbf{G} es un vector columna cuyos elementos contienen a los autovalores, $\mathbf{G}_j = \gamma_j$, y $\mathbf{E2}$ es una matriz cuyos elementos son las componentes de los autovectores al cuadrado, $\mathbf{E2}_{i,j} = e_{i,j}^2$.

Siguiendo la derivación anterior, se puede concluir que la contribución de un determinado espectro, A_j , en la varianza de una selección de espectros originales, F_i , viene dada por $e_{i,j}^2 \gamma_j$. Del mismo modo, la contribución a la desviación típica

4.3. Técnica de análisis multivariable

del espectro original i debido sólo al autoespectro j , viene dada por:

$$\sigma_{i,j} = |e_{i,j}| \sqrt{\gamma_j} \quad (4.7)$$

Como $\sum_{j=1}^N e_{i,j}^2 = 1$, los elementos de $\mathbf{E2}$ representan la contribución relativa a la varianza de los espectros originales de la varianza de los autoespectros obtenidos por el método PCA.

Para ilustrar el potencial de este método, a continuación se presenta el resultado que se obtiene al aplicarlo a la BRDF de un patrón colorimétrico, cerámico, verde con acabado en brillo (véase fig. 4.13). El análisis se ha aplicado a un muestreo de 448 configuraciones geométricas, que corresponden a todas las combinaciones resultantes de asignar a θ_i y a θ_s los valores de 0° , 10° , 20° , 30° , 40° , 50° , 60° y 70° , a ϕ_i solamente 0° y a ϕ_s los valores de 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° y 180° . Las medidas se realizan en el espectro visible (380 nm - 780 nm) cada 1 nm, lo que da un total de 401 valores espectrales.



Figura 4.13: Fotografía del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado en brillo (Ceram Research, serie GA98).

Es importante reescalar adecuadamente los datos registrados porque, como sucede en este caso, los espectros especulares tienen una varianza relativa menor que los espectros difusos y, además, hay muchos más espectros difusos que especulares; por eso, si se aplicara el PCA al conjunto de datos donde se tomara como criterio el cociente de cada espectro respecto a su varianza relativa, daría menor peso a las componentes especulares. Esta consideración debería hacerse antes de utilizar la técnica del PCA al mismo tipo de datos ya que aplicar diferentes criterios a los registros de entrada devolverá valores propios distintos. Aquí se toman los espectros absolutos como variable de entrada en el PCA para obtener un resultado acorde con las propiedades del material.

Al aplicar el PCA a la BRDF de este patrón como se ha descrito anteriormente, se tiene $M = 401$ longitudes de onda, $N = 448$ espectros correspondientes a

las distintas configuraciones geométricas, y una matriz covariante de 448×448 elementos. Los autoespectros significativos resultantes se muestran en la figura 4.14. Estos son los espectros asociados a los cuatro autovalores mayores (en orden descendente) que son, por consiguiente, los más importantes a la hora de calcular la varianza total de los datos. La unión de sus contribuciones suma el 99,61 % de la varianza y los autovalores son: 0,9864, 0,0066, 0,0018 y 0,0013 para estos cuatro autoespectros. El autovalor para el siguiente autoespectro es 0,0003, que ya no se considera.

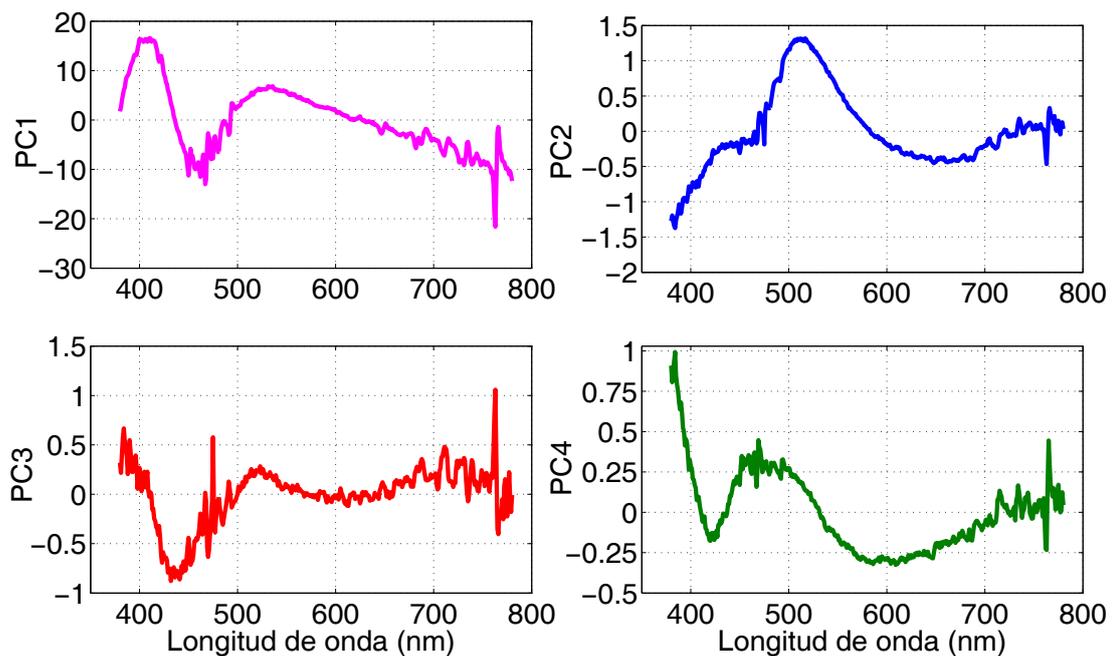


Figura 4.14: Autoespectros de la medida de BRDF del patrón colorimétrico cerámico verde con acabado en brillo.

Los autoespectros representados en las gráficas están todos orientados de una manera natural para facilitar su interpretación pero los autoespectros obtenidos tras PCA están, a veces, invertidos (multiplicados por -1). Con el fin de determinar la orientación real de un determinado autoespectro A_j , la forma más sencilla es localizar el espectro i donde este autoespectro tiene una contribución sustancial a la varianza total. Después, uno sólo necesita mirar el signo de $e_{i,j}$. Si el signo es negativo, el autoespectro A_j tiene que invertirse en la representación pero no en los cálculos posteriores.

La contribución de un autoespectro a la varianza de un espectro determinado se calcula como se explica en el párrafo que sigue a la ecuación (4.7). En las figuras 4.15 y 4.16 se presentan las contribuciones relativas de las cuatro primeras componentes principales a la varianza espectral tanto dentro como fuera del plano

4.3. Técnica de análisis multivariable

de incidencia, respectivamente. Es una representación cartesiana angular de las contribuciones relativas de las componentes en función del ángulo polar de observación para cuatro ángulos polares de incidencia diferentes en el plano de incidencia (véase fig. 4.15) y para dos ángulos polares de incidencia diferentes en dos semiplanos fuera del plano de incidencia (véase fig. 4.16). Cabe señalar que, en cada configuración, las contribuciones relativas a las cuatro componentes deben sumar prácticamente uno. Si en algún caso, esto no fuera así, se estaría dejando fuera una componente no despreciable y se tendría que añadir el autoespectro correspondiente.

Como se definió en la sección 4.2.2, cuando se representa el plano de incidencia, los ángulos polares de observación negativos, $\theta_s < 0$, se refieren al semiplano $\Delta\phi = 0^\circ$ y cuando los ángulos polares de observación son positivos, $\theta_s > 0$, se está hablando del semiplano $\Delta\phi = 180^\circ$ (fig. 4.15). Por otra parte, en este ejemplo, cuando se representan dos semiplanos fuera del plano de incidencia, los ángulos polares de observación negativos se refieren al semiplano $\Delta\phi = 30^\circ$ mientras que los ángulos polares de observación positivos hablan del semiplano $\Delta\phi = 150^\circ$ (fig. 4.16).

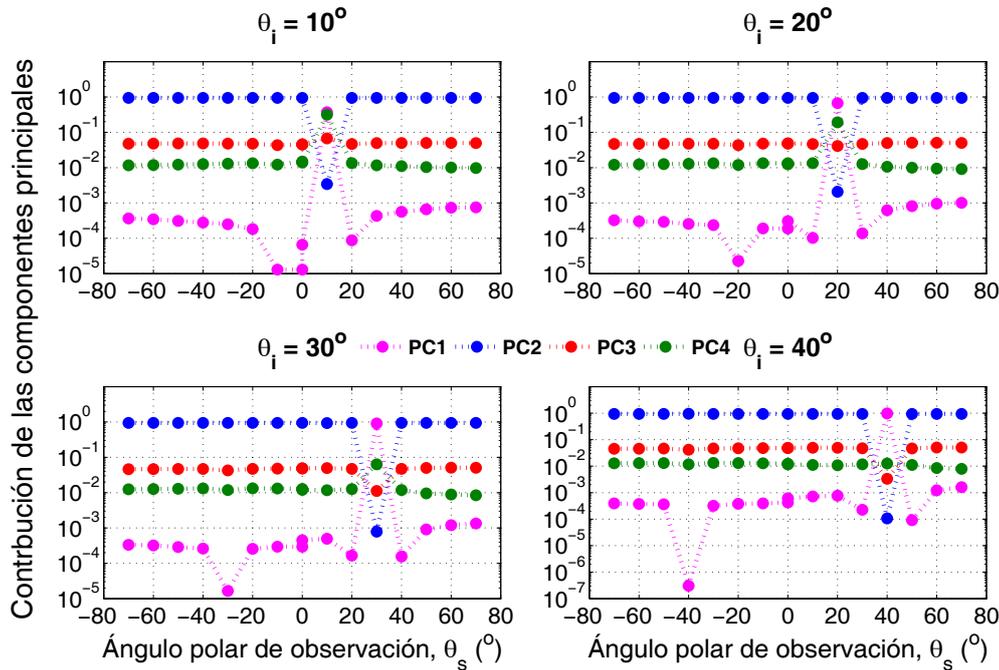


Figura 4.15: Contribuciones relativas de las cuatro primeras componentes a la varianza espectral en el plano de incidencia para ángulos polares de incidencia, θ_i , iguales a 10° , 20° , 30° y 40° .

Las representaciones asociadas al PCA permiten observar si hay o no simetría e isotropía en la reflexión que se da en la muestra. En el caso de este ejemplo, se

observa una tendencia no simétrica fuera del plano de incidencia (véase fig. 4.16).

Dependiendo del tipo de material con el que se está trabajando, este esquema de interpretación también permite visualizar la existencia de la componente especular y la retrorreflexión para cada ángulo polar de incidencia en el plano de incidencia (véase fig. 4.15) y su comportamiento fuera de él. En este caso, las componentes principales no muestran ninguna alteración descatalogable fuera del plano de incidencia, esto es debido a que el material tiene un acabado en brillo y su mayor contribución se produce en las configuraciones geométricas especulares (véase fig. 4.16).

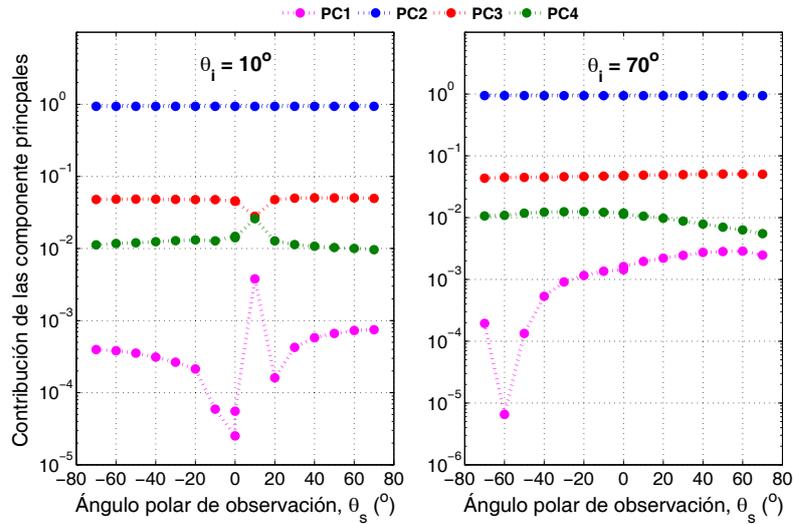


Figura 4.16: Contribuciones relativas de las cuatro primeras componentes a la varianza espectral en un plano fuera del plano de incidencia para ángulos polares de incidencia, θ_i , iguales a 10° y 70° .

Considerando las figuras 4.15 y 4.16 se puede hacer un análisis sobre el significado físico de cada autoespectro teniendo en cuenta la naturaleza de la reflexión que se da en la muestra: especular o difusa o ambas. El autoespectro PC1 siempre contribuye en situaciones de reflexión especular (fig. 4.15) y nunca contribuye de manera notable en otro tipo de configuración (fig. 4.16). El autoespectro PC2 predomina sobre el resto de componentes, excepto para el caso de la reflexión especular; representa la componente difusa de la BRDF. El autoespectro PC3 también contribuye a la componente difusa de la BRDF. La razón por la que el PCA presenta a los autoespectros PC2 y PC3 como dos componentes separadas, aunque su contribución a la reflexión se de la misma naturaleza, es porque, en condiciones de reflexión especular a ángulos de incidencia pequeños, la contribución del autoespectro PC3 a la varianza es, claramente, más relevante que la contribución del autoespectro PC2. Por tanto, a juzgar por el comportamien-

4.3. Técnica de análisis multivariable

to bastante diferente en condiciones de reflexión especular, se puede decir que las distribuciones espectrales asociadas a los autoespectros PC2 y PC3 se originan a partir de distintos fenómenos físicos. El autoespectro PC4, a pesar de que contribuye más que el autoespectro PC1 bajo condiciones de observación no especulares, tiene una contribución mucho menor que la de los otros dos autoespectros (PC2 y PC3). Es, bajo condiciones especulares con $\theta_i = 10^\circ$ y $\theta_i = 20^\circ$, donde esta componente es realmente significativa (fig. 4.15). Quizás, esto se podría explicar por la presencia en el material de una segunda interfaz generadora de una lámina o película, donde ángulos de incidencia pequeños podrían ser reflejados y transmitidos, y donde ángulos mayores quedan atrapados debido a la reflexión total.

Tras este análisis, es posible usar la información resultante del PCA para identificar las componentes no correlacionadas de la BRDF en las interacciones a diferentes capas de la superficie. Se podría proponer un modelo de capas a partir de la información dada por el PCA, como punto de partida, para la interpolación con los modelos físicos. Nótese que las variables no correlacionadas no son siempre independientes.

Capítulo 5

Realización de patrones de medida de reflectancia

Contenido

5.1. Caracterización angular y espectral	78
5.1.1. Procedimiento de medida	80
5.1.2. Resultados	82
5.1.3. Discusión	95
5.2. Principio de reciprocidad de Helmholtz	98
5.2.1. Discusión	106
5.3. Retrorreflexión de patrones en incidencia normal	107
5.3.1. Procedimiento de medida	108
5.3.2. Resultados	109
5.3.3. Discusión	112
5.4. Realización de patrones de medida	118
5.4.1. Patrón de factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$	118
5.4.2. Patrón de reflectancia $0^\circ:di$	133

La realización de patrones de medida de reflectancia y factor de reflectancia/radiancia se basa en materiales difusores blancos pues tienen una distribución espectral relativamente uniforme. Idealmente, estos patrones deberían reproducir al difusor perfecto o lambertiano (Perfectly Reflecting Diffuser, PRD) pero, en realidad, sólo se aproximan a este concepto, ya que ninguno refleja toda

5.1. Caracterización angular y espectral

la radiación incidente ni es totalmente lambertiano; es decir, su radiación no es constante para todo ángulo de observación.

Cualquier material utilizado como patrón de reflectancia difusa debe cumplir una serie de condiciones ópticas. Entre ellas se destacan la alta reflectancia por razones prácticas, alta opacidad para evitar la influencia de la radiación de fondo y las pérdidas de borde, uniformidad para que el valor de la reflectancia a lo largo de la superficie del patrón sea constante, ausencia de luminiscencia excepto en aquellas situaciones donde se quiera estudiar su influencia en ciertas regiones espectrales, condiciones goniofotométricas: en muchos casos es necesaria una superficie con acabado mate (próxima a un difusor lambertiano); sin embargo, para otras aplicaciones, una superficie con acabado en brillo puede ser preferible [31].

Además, estos materiales no deberían verse afectados por la temperatura (termocromismo), la irradiación (fotocromismo) o por otras condiciones atmosféricas, tales como la humedad, los aerosoles, etc. Por otra parte, tienen que ser estables; esto es, ser capaces de mantener la mayoría de las propiedades mencionadas durante el mayor periodo de tiempo posible. Esta característica se requiere en la mayoría de las aplicaciones para garantizar la consistencia de las medidas.

En general, todas estas condiciones no se cumplen simultáneamente ni totalmente y la aplicación para la que se utilice el patrón determinará cuáles de estas propiedades se requieren o cuáles son prioritarias.

En este capítulo se realiza un estudio de cuatro materiales usados para patrones de reflectancia comerciales y disponibles en el laboratorio. Estos materiales blancos son: Spectralon, vidrio de ópalo (opal glass) conocido como blanco ruso mate, blanco cerámico mate y una pastilla de polvo prensado de sulfato de bario, preparada en nuestras instalaciones antes de realizar la medición. Estos materiales son de gran interés ya que se utilizan comúnmente como patrones para transferir la reflectancia difusa o el factor de reflectancia/radiancia [32, 33, 34, 35]. No se consideran las tejas cerámicas blancas de acabado en brillo, pues aunque se usan en laboratorios industriales, son menos interesantes para patrones de alto nivel metrológico.

5.1. Caracterización angular y espectral

Es importante evaluar cuánto se alejan los patrones de reflectancia difusa del difusor perfecto ya que diferentes errores sistemáticos pueden estar relacionados con esta desviación [36]. Por tanto, cuanto mejor se caracterice esta diferencia,

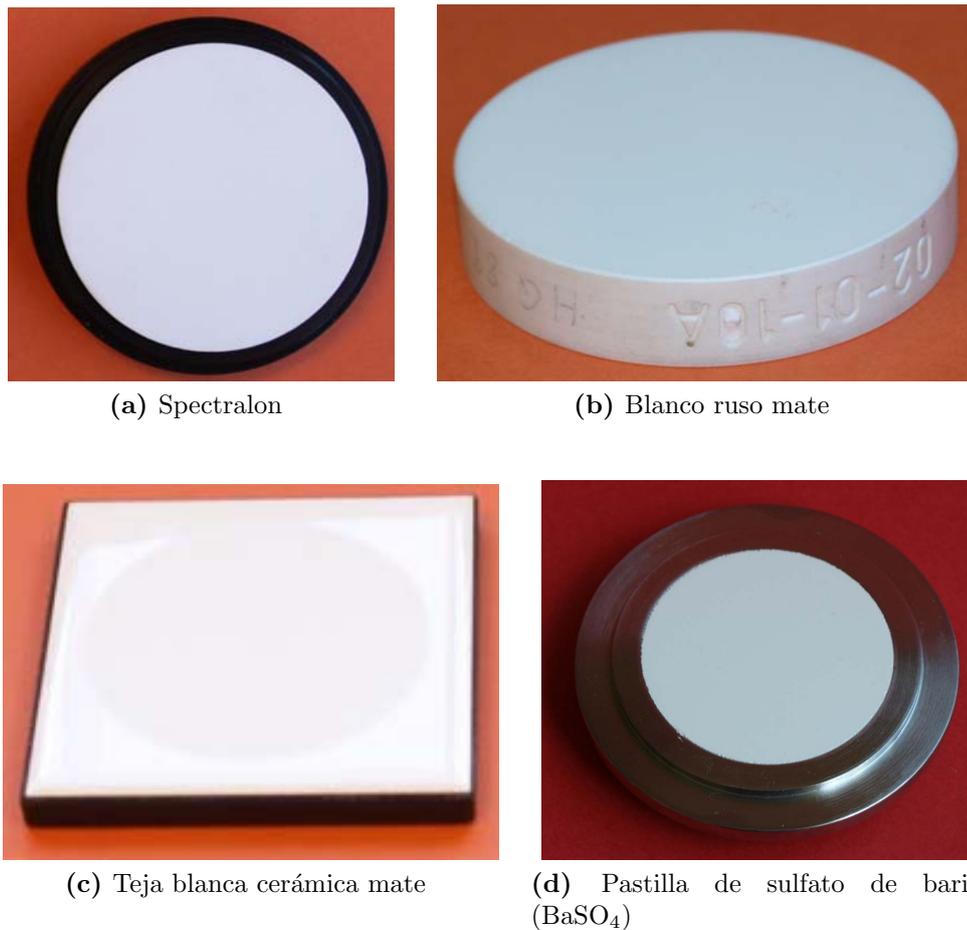


Figura 5.1: Fotografías de los cuatro patrones de reflectancia difusa más habituales.

menor será la incertidumbre de las medidas que hacen uso de estos patrones de referencia o, por lo menos, se podrán explicar mejor.

En la bibliografía se pueden encontrar varios estudios sobre la distribución de la reflectancia espectral de los patrones de reflectancia difusa más típicos para intervalos espectrales específicos en el UV cercano, visible e infrarrojo cercano y geometrías de irradiación/observación como por ejemplo $0^\circ:d$, $45^\circ:0^\circ$ y viceversa [32, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. Sin embargo, ninguno ha abordado la caracterización completa dentro del rango visible. En la actualidad, el desarrollo de goniospectrofotómetros más complejos [15, 16, 17, 18, 19] permite obtener datos espectrales para casi cualquier geometría de medida; por tanto, se puede hacer una comparación más completa entre los patrones de reflectancia difusa reales y el difusor perfecto (PRD). La mejor manera de hacerlo es medir su BRDF espectral [4] porque, por definición, un PRD tiene una BRDF constante e igual a $1/\pi \text{ sr}^{-1}$.

5.1.1. Procedimiento de medida

La medida de la BRDF (descrita en la sección 2.3) se lleva a cabo mediante el goniospectrofotómetro GEFÉ (descrito en la sección 2.1). El haz de irradiación de la muestra está casi colimado y su divergencia queda determinada por el diámetro de la apertura P2 (2 cm) y su distancia a la muestra (113 cm) (véase fig. 2.2). Aproximadamente, se toma el mismo ángulo sólido de observación, colocando una apertura de 7 mm de diámetro frente al espectrorradiómetro (véase fig. 5.2). Se polariza la luz incidente situando un polarizador lineal delante de la apertura (fig. 5.2); de manera que, el plano de polarización de la luz transmitida es paralelo al eje de transmisión del polarizador (orientación paralela al plano del anillo del instrumento). Es importante especificar el estado de polarización, puesto que existe una dependencia de la BRDF espectral con la polarización, mayor cuanto más dominantes son las reflexiones sobre la superficie (ángulos de incidencia rasantes y direcciones especulares). La incertidumbre de la variable a estudiar (BRDF espectral relativa) está limitada por la repetibilidad del espectrorradiómetro (0,6 %, $k = 2$) (véase sección 3.2).

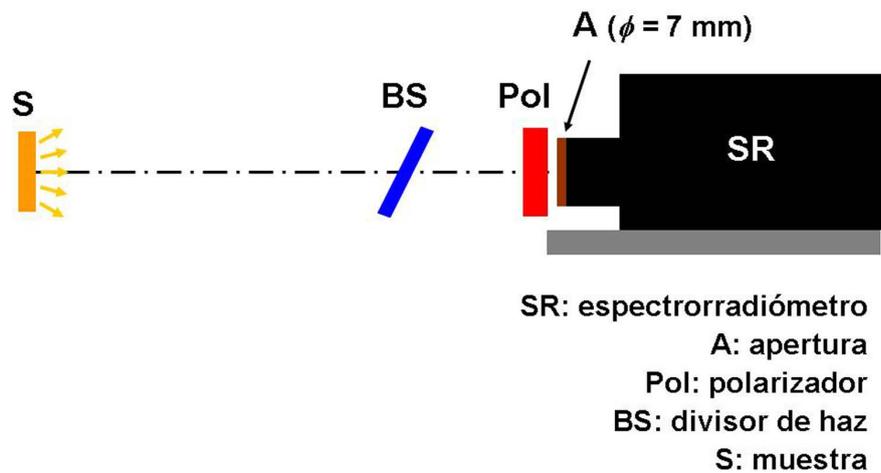


Figura 5.2: Esquema de medida de la BRDF para los patrones de reflectancia difusa (vista lateral).

Para determinar la BRDF espectral de estos patrones de reflectancia, se realiza una medida en 512 configuraciones angulares diferentes que corresponden a las combinaciones de los ángulos polares de incidencia (θ_i) y observación (θ_s) entre 0° y 75° , cada 5° , el ángulo acimutal incidente (ϕ_i) se mantiene fijo en 0° pues se asume isotropía respecto a la dirección de incidencia y el ángulo acimutal de observación (ϕ_s) toma los valores de 0° y 180° ; esto es, los dos semiplanos que componen el plano de incidencia (véase fig. 4.1).

La BRDF espectral, $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)$, se normaliza con respecto al espectro obtenido en la configuración geométrica ($\theta_i = 0^\circ$, $\theta_s = 45^\circ$, $\phi_i = 0^\circ$, $\phi_s = 180^\circ$) denominada, a partir de ahora, geometría de referencia. Ésta es una de las geometrías recomendadas por la CIE para especificar el factor de reflectancia de materiales.

$$f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{f_r(0^\circ, 0^\circ; 45^\circ, 180^\circ; \lambda)} \quad (5.1)$$

Como consecuencia de esta normalización, los errores sistemáticos de la medida se reducen considerablemente cuando se evalúa la variación de la distribución espectral entre los espectros a diferentes geometrías.

Para un difusor perfecto, la $f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)$ debería ser la unidad en cualquier configuración geométrica y longitud de onda. En el caso de que la distribución espectral fuera invariante a lo largo de las geometrías, $f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)$ sería independiente de la longitud de onda. Como se mostrará más adelante, esto no es precisamente lo que sucede con estos patrones de reflectancia difusa (aunque son los materiales más próximos a un difusor perfecto), por lo que un objetivo es caracterizar esa dependencia con la longitud de onda. Para tal fin, se estudia la variación espectral de la $f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)$ en función de las configuraciones geométricas con el análisis de componentes principales (PCA). Si se expresa la BRDF de manera que la variación espectral aparezca separada de la variación geométrica, se simplifica la concepción de un modelo y la representación de los datos:

$$f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \langle f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) \rangle_\lambda \times [1 + \sum_{j=1}^M c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) H_j(\lambda)] \quad (5.2)$$

Esta expresión corresponde a la multiplicación de dos factores: el promedio espectral de $f_{r,\text{rel}}$ ($\langle f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) \rangle_\lambda$), únicamente con dependencia angular, y la suma de $M+1$ sumandos o componentes (dentro de los corchetes), siendo el primero la unidad. Cada sumando se factoriza en dos: uno que contiene la información espectral, $H_j(\lambda)$ (con promedio espectral nulo y con una desviación típica de valor la unidad), y otro factor que contiene la información geométrica, $c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$, considerado como el peso de cada distribución espectral a diferente configuración geométrica y, de acuerdo con el formalismo propuesto, como la variación relativa de la distribución espectral de la geometría de referencia. Escribiendo la BRDF de esta manera, los cálculos necesarios para obtener la reflectancia espectral o el factor de reflectancia/radiancia espectral se simplifican porque no es necesario integrar sus distribuciones espectrales sino sólo sus pesos.

5.1. Caracterización angular y espectral

Los datos adquiridos de la BRDF espectral se pueden estructurar como en la ecuación (5.2) mediante la aplicación de la técnica multivariante del PCA (véase sección 4.3). Esta herramienta permite expresar los espectros de la BRDF en cualquier configuración geométrica como una combinación lineal de unos pocos espectros ($A_j(\lambda)$, autoespectros) que se relacionan con $H_j(\lambda)$ y los autovectores $e_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ con los pesos $c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$. El principal inconveniente de este tipo de análisis es que los autoespectros no tienen significado físico porque se obtienen de un análisis puramente estadístico de un conjunto de distribuciones espectrales constituyentes de la BRDF espectral de la muestra; por tanto, no se pueden relacionar directamente con los parámetros físicos del objeto que rigen los fenómenos de reflexión de la luz en él.

Los autoespectros y autovectores se calculan como se describe en la sección 4.3; de manera que, para obtener $H_j(\lambda)$ con una desviación típica de valor la unidad, la relación entre $A_j(\lambda)$ y $H_j(\lambda)$ debe ser la siguiente:

$$H_j(\lambda) = \frac{A_j(\lambda)}{\sigma[A_j(\lambda)]} \quad (5.3)$$

donde $\sigma[A_j(\lambda)]$ es la desviación típica de $A_j(\lambda)$. Además, la relación entre el autovector $e_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ y el peso $c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ se puede escribir como:

$$c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) = e_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \sigma[A_j(\lambda)] \quad (5.4)$$

5.1.2. Resultados

Tratados los registros espectrales siguiendo el procedimiento experimental descrito, los resultados de la BRDF espectral para los cuatro patrones de reflectancia difusa quedan completamente caracterizados por tres factores: la variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia, $\Delta_r f_r$, los dos autoespectros que más contribuyen a la variación de la distribución espectral, $H_1(\lambda)$ y $H_2(\lambda)$, y los dos coeficientes de ponderación, c_1 y c_2 , correspondientes a la variación relativa de la distribución espectral debida a las componentes n.º 1 [$H_1(\lambda)$] y n.º 2 [$H_2(\lambda)$], respectivamente.

En las figuras 5.3 (Spectralon), 5.4 (blanco ruso mate), 5.5 (blanco cerámico mate) y 5.6 (pastilla de sulfato de bario) se presenta en función del ángulo polar de observación, θ_s , cuando se mantiene fijo el ángulo polar de incidencia, θ_i , la variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de

referencia, calculada como:

$$\Delta_r f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) = \langle f_{r,rel}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) \rangle_\lambda - 1 \quad (5.5)$$

Recuérdese que los valores negativos de θ_s corresponden al semiplano que contiene la dirección de incidencia y los valores positivos de θ_s se refieren al semiplano que contiene la dirección especular. Cada una de estas curvas corresponde a un valor de θ_i diferente. Con el fin de no enmarañar las gráficas, se distinguen las curvas concernientes a los ángulos polares de incidencia extremos, $\theta_i = 0^\circ$ (color rojo) y $\theta_i = 75^\circ$ (color azul), las curvas intermedias donde se produce el cambio de curvatura (color morado) y el resto de curvas (color verde) corresponden a los valores intermedios de θ_i (valores de θ_i cada 5°) que diferencian los ángulos pares (línea continua) de los impares (línea discontinua) y cubren la variación entre aquellas de forma monótona. La configuración geométrica especular no se representa.

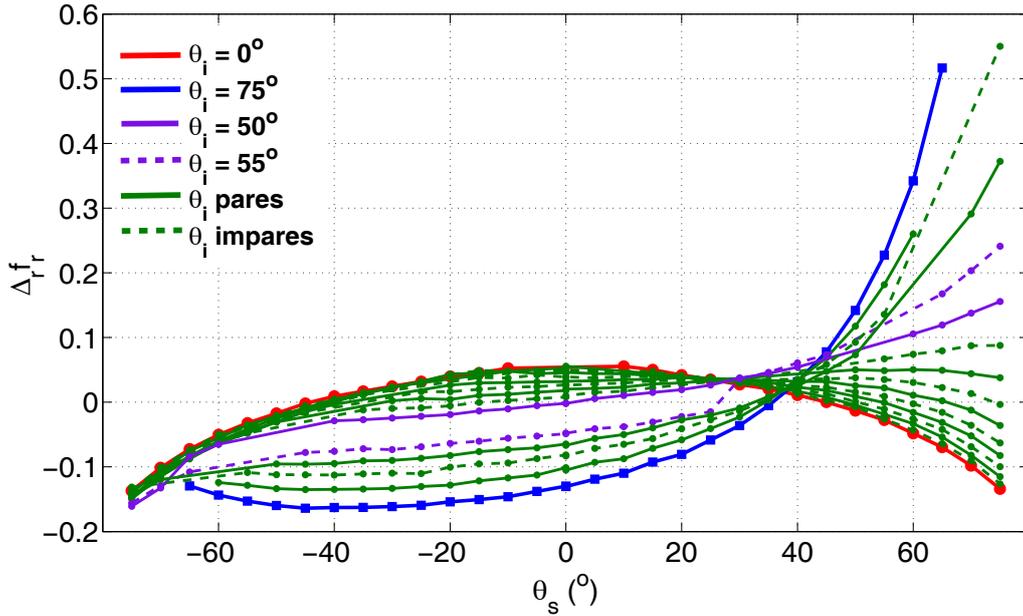


Figura 5.3: Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el Spectralon en función del ángulo polar de observación.

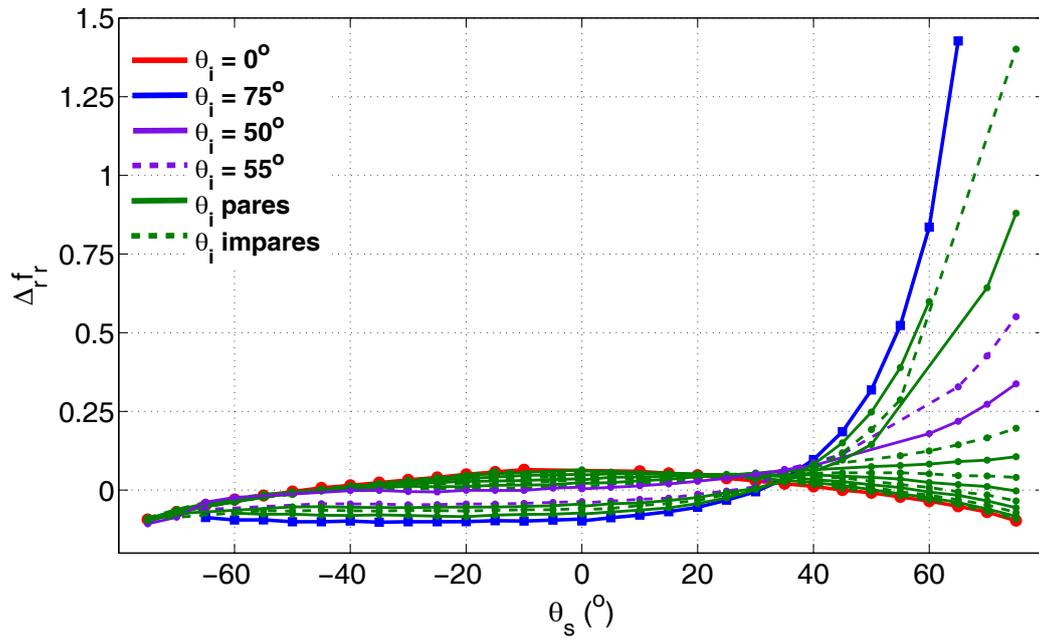


Figura 5.4: Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el blanco ruso mate en función del ángulo polar de observación.

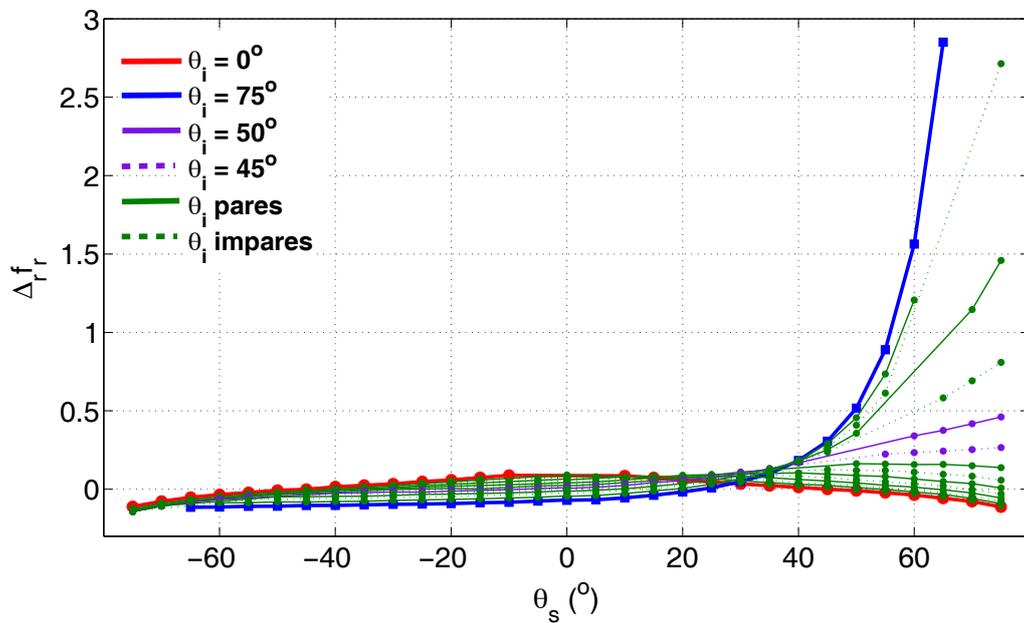


Figura 5.5: Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para el blanco cerámico mate en función del ángulo polar de observación.

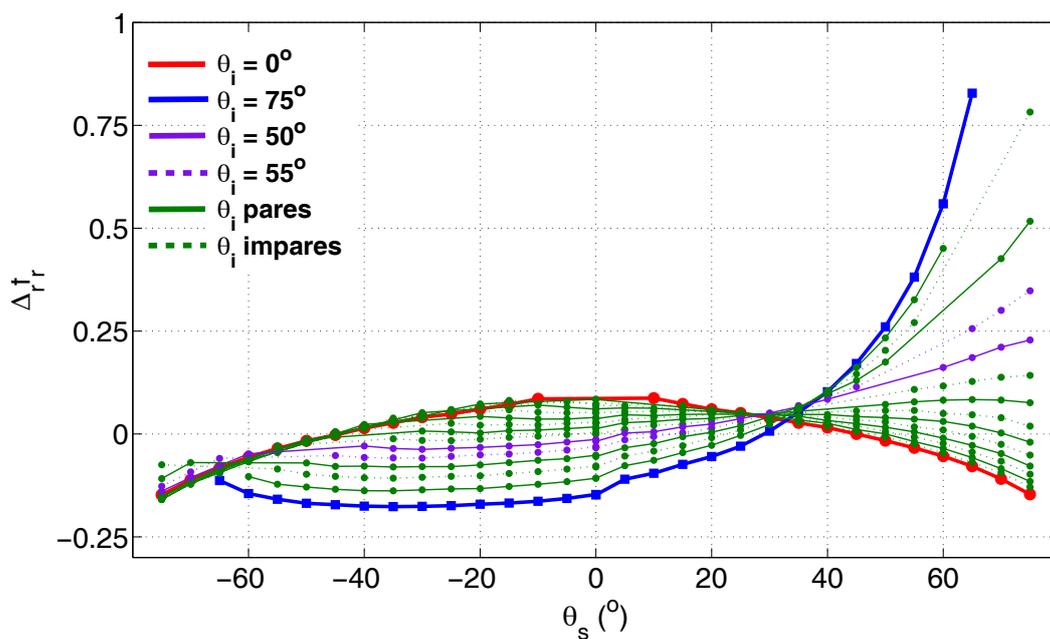


Figura 5.6: Variación relativa del promedio espectral de la BRDF respecto a la geometría de referencia para la pastilla de sulfato de bario en función del ángulo polar de observación.

Observando las figuras 5.3 (Spectralon), 5.4 (blanco ruso mate), 5.5 (blanco cerámico mate) y 5.6 (pastilla de sulfato de bario) se destaca el cambio de curvatura que exhiben en función del ángulo de observación, θ_s . Para ángulos de incidencia pequeños la curvatura es negativa mientras que para ángulos grandes la curvatura es positiva. El cambio es mayor en el semiplano que contiene la dirección especular (valores positivos de θ_s). Este fenómeno se observa más claramente en la figura 5.3 por la escala usada en el eje de ordenadas. Aunque no se muestra, este comportamiento se observa independientemente de los ángulos acimutales (ϕ_i y ϕ_s). Por tanto, existe un ángulo incidente, θ_{nu} (véase tabla 5.1), para el cual la curvatura es nula, como para el difusor perfecto. La tabla 5.2 muestra los valores de los ángulos en los que se produce esta singularidad.

Para cuantificar los cambios significativos de la BRDF respecto al PRD, se definen, como se indica en la tabla 5.1, los parámetros δ_{il} para pequeños ángulos de incidencia y δ_{ih} para grandes ángulos de incidencia. De manera análoga, se definen los parámetros δ_{sl} para pequeños ángulos de observación y δ_{sh} para grandes ángulos de observación, aunque son factores redundantes ya que, de acuerdo con el principio de reciprocidad de Helmholtz, son equivalentes a δ_{il} y δ_{ih} . Los valores obtenidos para estos parámetros se muestran en la tabla 5.2.

5.1. Caracterización angular y espectral

Tabla 5.1: Definición de los parámetros para caracterizar la variación relativa de la BRDF espectral de los materiales respecto al PRD.

Símbolo	Definición
θ_{nu}	Máximo ángulo polar θ_i para el que $\Delta_r f_r(\theta_i, 0^\circ; 75^\circ, 180^\circ) < \Delta_r f_r(\theta_i, 0^\circ; 45^\circ, 180^\circ)$
δ_{il}	Variación máxima para ángulos polares incidentes pequeños $\Delta_r f_r(10^\circ, 0^\circ; 75^\circ, 180^\circ) - \Delta_r f_r(10^\circ, 0^\circ; 0^\circ, 180^\circ)$
δ_{ih}	Variación máxima para ángulos polares incidentes grandes $\Delta_r f_r(65^\circ, 0^\circ; 75^\circ, 180^\circ) - \Delta_r f_r(65^\circ, 0^\circ; 0^\circ, 180^\circ)$
δ_{sl}	Variación máxima para ángulos polares de observación pequeños $\Delta_r f_r(75^\circ, 0^\circ; 10^\circ, 180^\circ) - \Delta_r f_r(0^\circ, 0^\circ; 10^\circ, 180^\circ)$
δ_{sh}	Variación máxima para ángulos polares de observación grandes $\Delta_r f_r(75^\circ, 0^\circ; 65^\circ, 180^\circ) - \Delta_r f_r(0^\circ, 0^\circ; 65^\circ, 180^\circ)$
$(\theta_{\text{i,ret}}, \theta_{\text{s,ret}})$	Dirección de irradiación/observación para $\phi_i = \phi_s$ que produce la mínima $\Delta_r f_r$
δ_{ret}	Variación mínima respecto a la dirección de irradiación/observación que produce el mínimo $\Delta_r f_r$ $\Delta_r f_r(\theta_{\text{i,ret}}, 0^\circ; 75^\circ, 0^\circ) - \Delta_r f_r(\theta_{\text{i,ret}}, 0^\circ; \theta_{\text{s,ret}}, 0^\circ)$
$\theta_{\text{sp,i(s),n}}$	Dirección de irradiación (observación) donde se produce la variación espectral máxima debida a la componente principal n .
$\delta_{\text{sp,i(s),n}}$	Máxima variación espectral a $\theta_{\text{sp,i(s),n}}$ constante. Se calcula como la diferencia entre los pesos máximo y mínimo ($c_{n,\text{max}} - c_{n,\text{min}}$) para $\theta_{\text{sp,i(s),n}}$ de la componente principal n .

Tabla 5.2: Valores para cada material de los parámetros que caracterizan la variación relativa de la BRDF espectral respecto al PRD.

	Spectralon	Blanco ruso mate	Blanco cerámico mate	BaSO ₄
$\theta_{\text{nu}}(^{\circ})$	50	55	50	55
δ_{il}	-0,17	-0,15	-0,18	-0,20
δ_{ih}	0,63	1,46	2,74	0,86
δ_{sl}	-0,17	-0,14	-0,14	-0,18
δ_{sh}	0,58	1,48	2,91	0,91
$(\theta_{\text{i,ret}}, \theta_{\text{s,ret}})(^{\circ})$	(75,45)	(50,75)	(50,75)	(75,35)
δ_{ret}	0,034	0	0	0,064
$\theta_{\text{sp,i,1}}(^{\circ})$	75	55	55	75
$\delta_{\text{sp,i,1}}$	0,021	0,040	0,048	0,046
$\theta_{\text{sp,i,2}}(^{\circ})$	75	75	75	75
$\delta_{\text{sp,i,2}}$	0,001	0,015	0,038	0,008
$\theta_{\text{sp,s,1}}(^{\circ})$	75	55	55	75
$\delta_{\text{sp,s,1}}$	0,012	0,029	0,041	0,03
$\theta_{\text{sp,s,2}}(^{\circ})$	45	75	75	35
$\delta_{\text{sp,s,2}}$	0,004	0,016	0,036	0,007

5.1. Caracterización angular y espectral

Otro aspecto importante es que el valor mínimo del promedio espectral de la BRDF se obtiene en el semiplano de incidencia que contiene a la dirección de irradiación; esto es, en los ángulos negativos de θ_s (véase figs. 5.3 (Spectralon), 5.4 (blanco ruso mate), 5.5 (blanco cerámico mate) y 5.6 (pastilla de sulfato de bario)). Para cuantificar este mínimo, se definen tres parámetros: $\theta_{i,\text{ret}}$ y $\theta_{s,\text{ret}}$ para la dirección en la cual se encuentra el mínimo y δ_{ret} para la variación del promedio espectral de la BRDF en el mínimo con respecto al valor de referencia (véase tabla 5.1). Los valores de cada uno de estos parámetros para cada material se indican en la tabla 5.2, como en el caso anterior.

Por otra parte, las figuras 5.7 (Spectralon), 5.8 (blanco ruso mate), 5.9 (blanco cerámico mate) y 5.10 (pastilla de sulfato de bario) muestran los dos autoespectros, $H_j(\lambda)$, que más contribuyen a la variación de la distribución espectral (conviene mencionar que los autoespectros se ordenan de mayor a menor contribución a la varianza total). Estas contribuciones representan el 76 % de la varianza en el Spectralon, el 94 % en el blanco ruso mate, el 97 % en el blanco cerámico mate y el 88 % en el BaSO_4 .

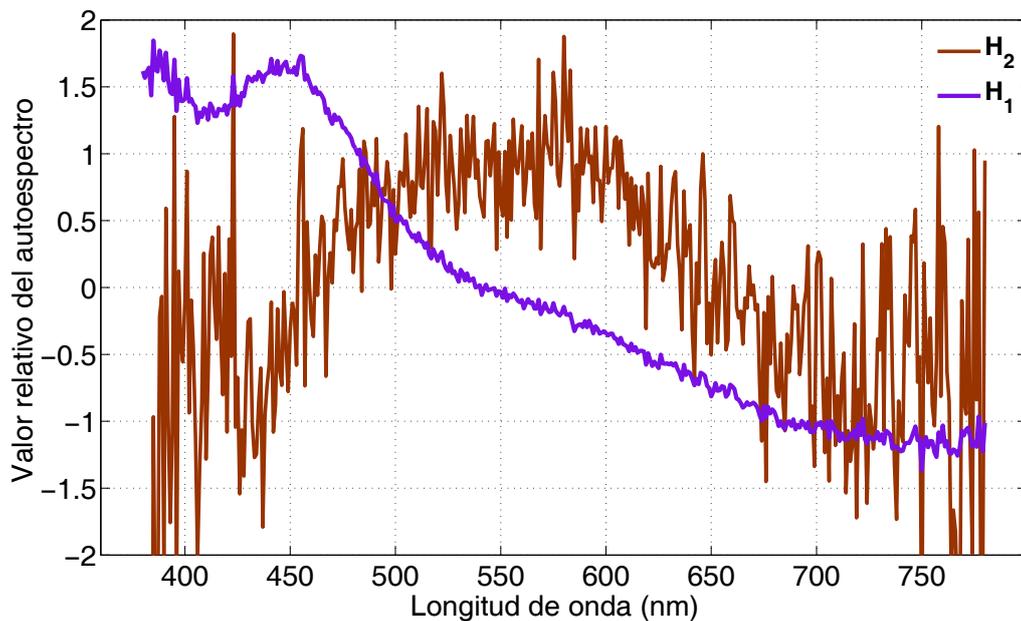


Figura 5.7: Autoespectros significativos para el Spectralon.

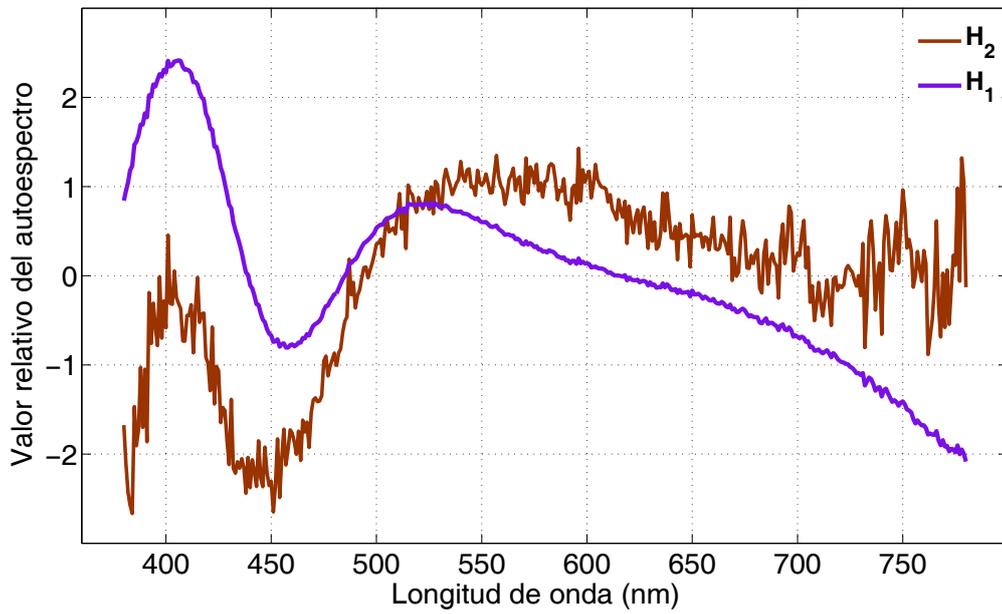


Figura 5.8: Autoespectros significativos para el blanco ruso mate.

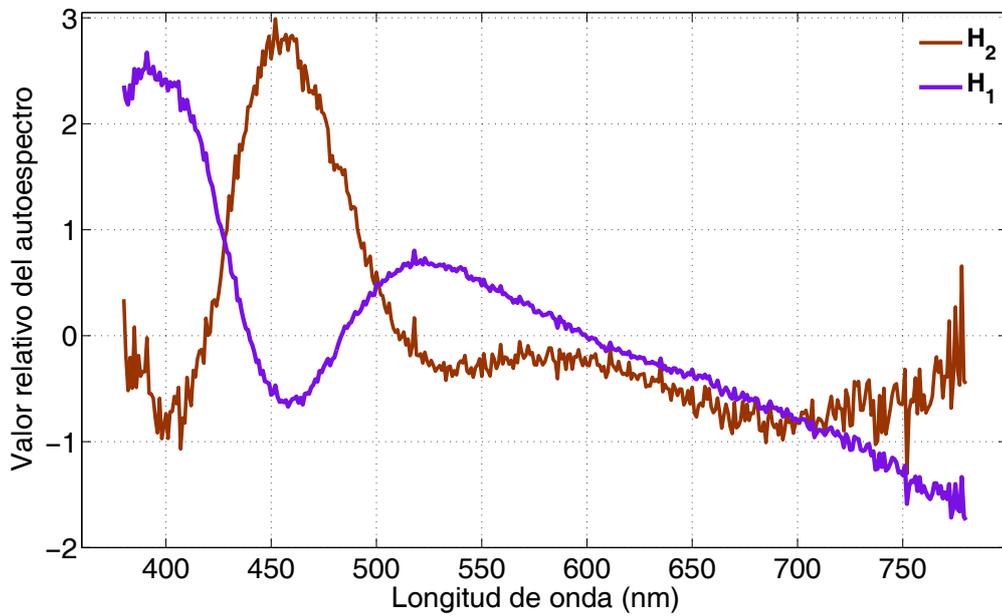


Figura 5.9: Autoespectros significativos para el blanco cerámico mate.

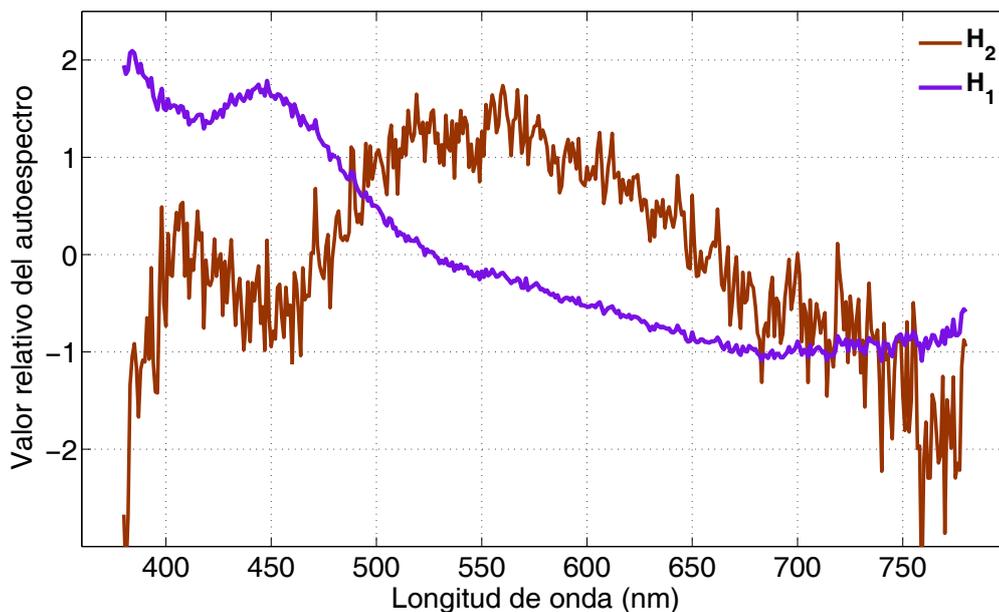
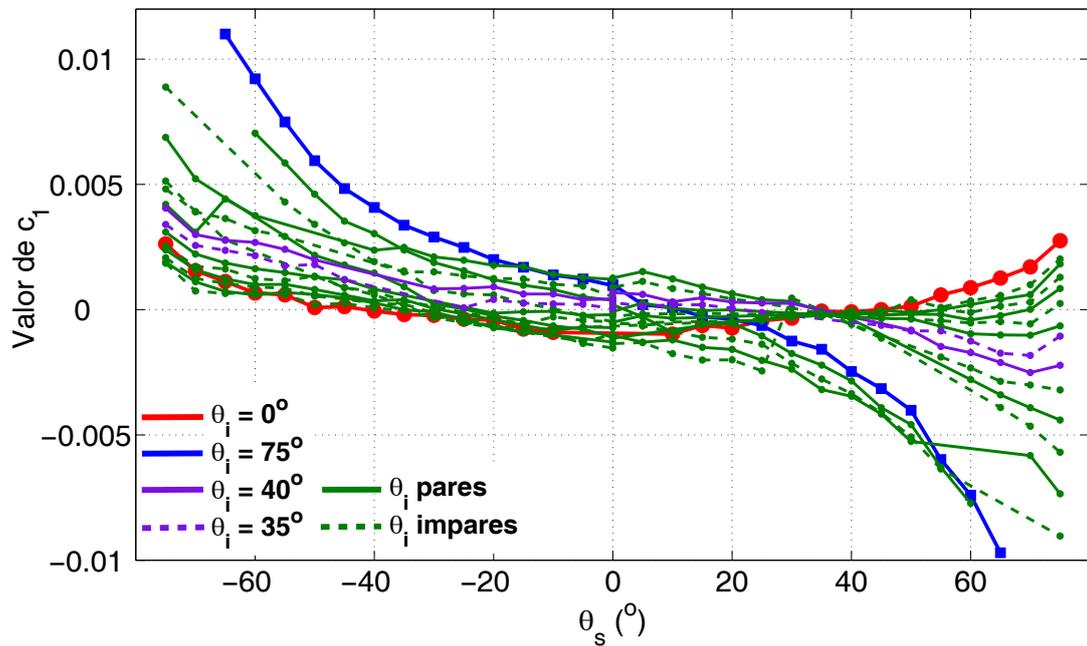


Figura 5.10: Autoespectros significativos para la pastilla de sulfato de bario.

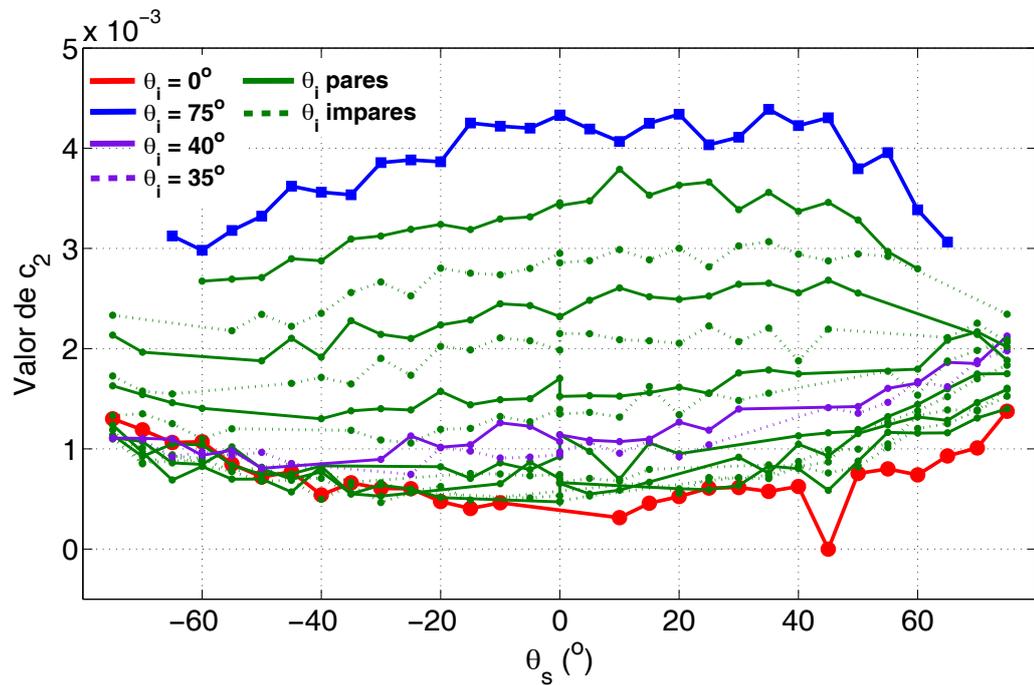
La distribución espectral varía dependiendo de la configuración geométrica de medida. Los autoespectros $H_1(\lambda)$ y $H_2(\lambda)$ (figs. 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10) obtenidos mediante el PCA, modifican el promedio sobre las geometrías de la BRDF espectral como una combinación lineal ponderada que depende de ellas, ecuación (5.2). Puesto que $H_1(\lambda)$ y $H_2(\lambda)$ se normalizan con sus desviaciones típicas, los coeficientes de ponderación c_1 y c_2 representan la variación espectral relativa con respecto a la configuración geométrica de referencia y la diferencia entre los pesos máximo y mínimo a una dirección de irradiación/observación específica representa la variación espectral relativa total en esa dirección. Igualmente, se define un parámetro para describir la dirección de incidencia a la que se obtiene la máxima variación espectral, $\theta_{sp,i,n}$, y otro para ese valor de variación máxima, $\delta_{sp,i,n}$, donde el subíndice n indica la componente 1 ó 2 (véase tabla 5.1).

Finalmente, se definen dos últimos parámetros para describir la dirección de observación a la que se obtiene la máxima variación espectral de la BRDF de cada material respecto al PRD, $\theta_{sp,s,n}$, y dicha variación máxima, $\delta_{sp,s,n}$, donde el subíndice n indica la componente 1 ó 2 (véase tabla 5.1).

Por último, se visualizan las distribuciones espectrales de los dos coeficientes de ponderación c_1 y c_2 de los autoespectros $H_1(\lambda)$ y $H_2(\lambda)$ en las figuras 5.11 (Spectralon), 5.12 (blanco ruso mate), 5.13 (blanco cerámico mate) y 5.14 (pastilla de sulfato de bario).

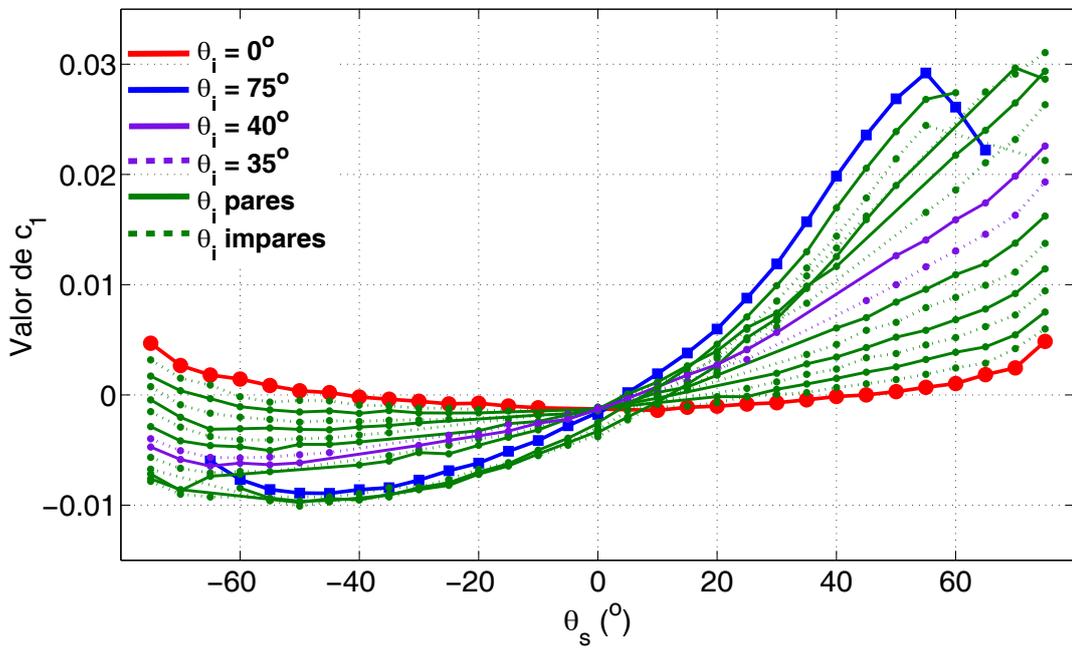


(a) Primer coeficiente de ponderación, c_1

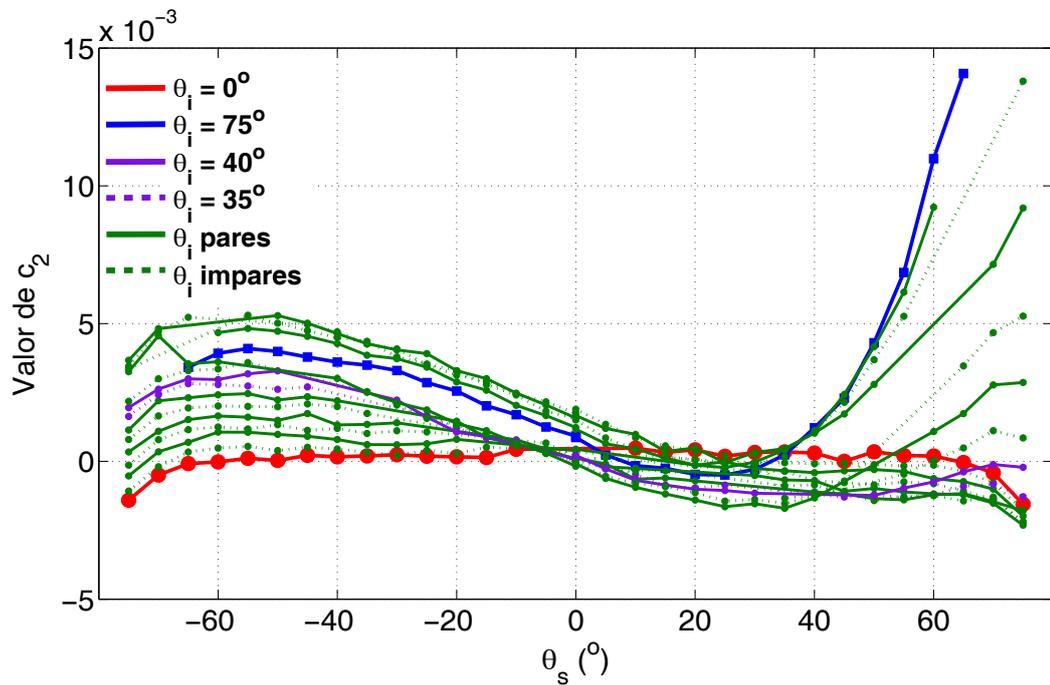


(b) Segundo coeficiente de ponderación, c_2

Figura 5.11: Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del Spectralon.

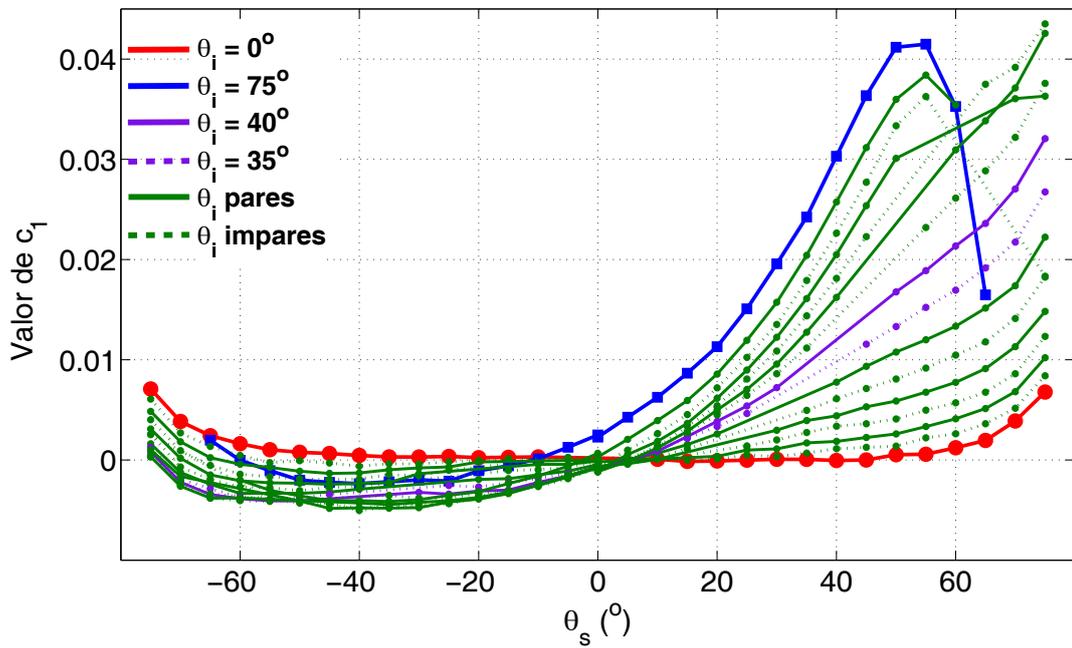


(a) Primer coeficiente de ponderación, c_1

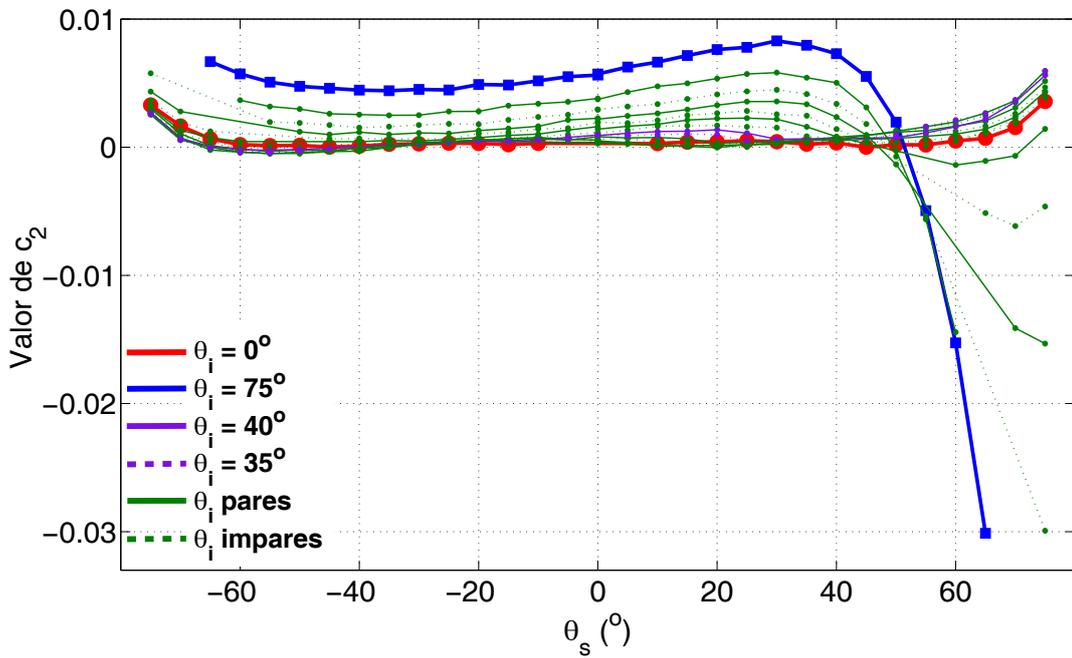


(b) Segundo coeficiente de ponderación, c_2

Figura 5.12: Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del blanco ruso mate.

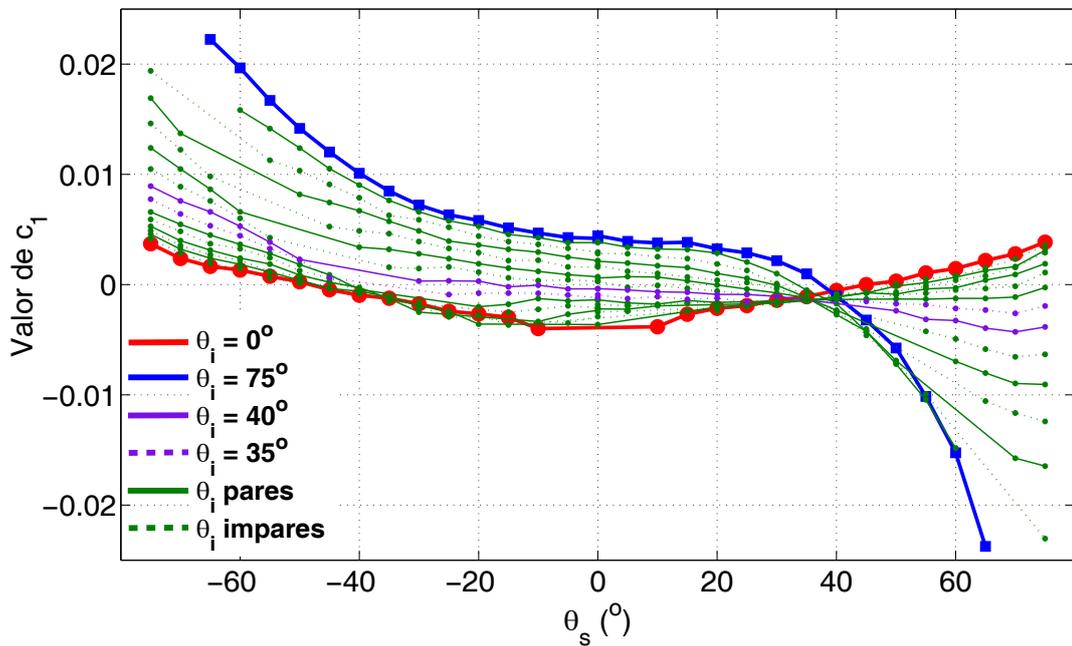


(a) Primer coeficiente de ponderación, c_1

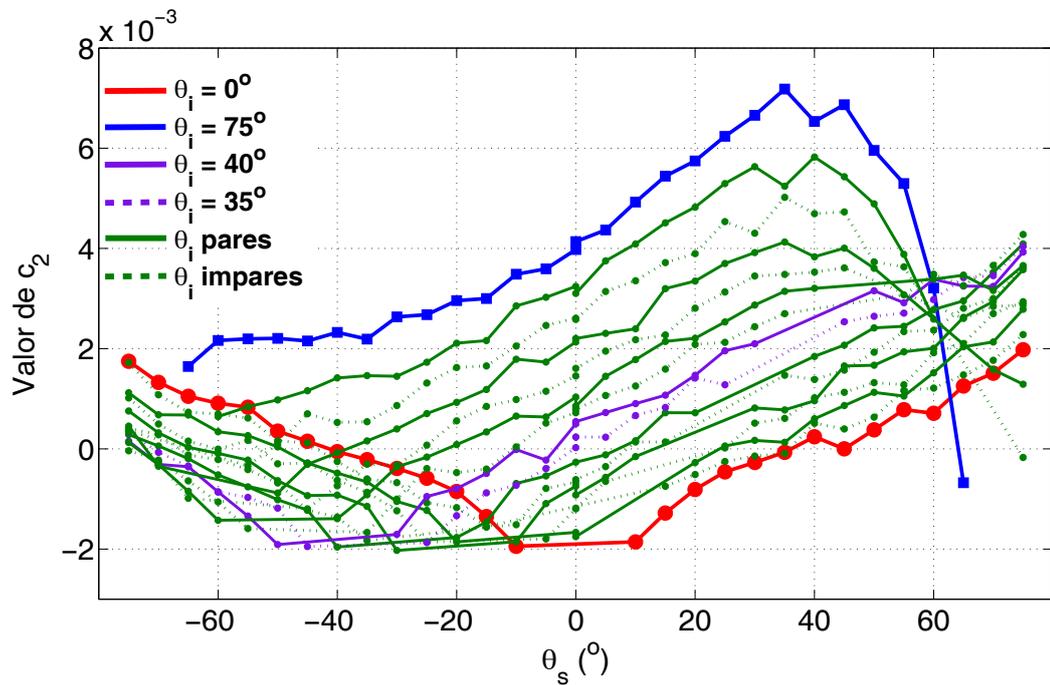


(b) Segundo coeficiente de ponderación, c_2

Figura 5.13: Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros del blanco cerámico mate.



(a) Primer coeficiente de ponderación, c_1



(b) Segundo coeficiente de ponderación, c_2

Figura 5.14: Distribución espectral de los coeficientes de ponderación de los autoespectros de la pastilla de sulfato de bario.

En estas gráficas se dan los coeficientes de ponderación correspondientes a los distintos ángulos polares de incidencia (θ_i entre 0° y 75°) cada 5° . Se identifica el correspondiente a $\theta_i = 0^\circ$ (color rojo) y el de $\theta_i = 75^\circ$ (color azul), ángulos polares de incidencia extremos. En color verde se representa los valores de los coeficientes de ponderación correspondientes al resto de ángulos θ_i , diferenciados con una línea continua para los ángulos pares y una discontinua para los impares. Además, en color morado se identifican los valores de los dos ángulos polares de incidencia intermedios, $\theta_i = 35^\circ$ y $\theta_i = 40^\circ$. Se puede apreciar que estos valores varían monótonamente. Al igual que para la representación de $\Delta_r f_r$, los valores de $\theta_s < 0^\circ$ pertenecen al semiplano que contiene la dirección de incidencia y los valores $\theta_s > 0^\circ$ corresponden al semiplano que contiene la dirección especular. Tampoco se representa la configuración geométrica especular.

5.1.3. Discusión

Para realizar un análisis de los resultados obtenidos para la variación de la BRDF respecto a la del PRD, de forma clara, se hace una distinción entre las variaciones con respecto al comportamiento lambertiano y las relativas a los cambios espectrales. Como se ha expuesto en la sección anterior, estos patrones no son lambertianos ya que sus BRDFs no tienen un valor constante. Esta conclusión ya se ha demostrado por otros autores pero el estudio sistemático hecho aquí, revela que se pueden observar diferentes comportamientos, como por ejemplo, la curvatura de la BRDF para un ángulo de irradiación dado en función del ángulo de observación.

5.1.3.1. Comportamiento lambertiano

Las figuras 5.3 (Spectralon), 5.4 (blanco ruso mate), 5.5 (blanco cerámico mate) y 5.6 (pastilla de sulfato de bario) muestran que los cuatro patrones de reflectancia difusa no son difusores perfectos pues para ello la BRDF debería ser una función constante; esto es, $\Delta_r f_r = 0$ para todas las configuraciones geométricas medidas. No obstante, sí que se observa un comportamiento próximo al ideal.

Como se ha indicado en el apartado anterior, estas gráficas muestran un cambio de curvatura de la BRDF en función de θ_s que tiene un punto de inflexión, definido por el ángulo θ_{nu} . Este ángulo no se ha determinado con precisión pero se sabe que está próximo a 50° en el caso del Spectralon y del blanco cerámico mate, y cercano a 55° en el caso del blanco ruso mate y de la pastilla de sulfato

5.1. Caracterización angular y espectral

de bario (véase tabla 5.2). Cabe destacar que son valores próximos a la geometría de referencia, recomendada por la CIE para la medida del factor de reflectancia (45°), pero no es la misma.

Para los patrones blancos estudiados, el mayor cambio de la BRDF en ángulos pequeños de incidencia está entre un 15 % y un 20 % (véase δ_{il} en tabla 5.2), lo que hace no significativa la diferencia entre ellos. Sin embargo, la variación relativa δ_{ih} para grandes ángulos de incidencia es muy diferente entre los patrones blancos (véase tabla 5.2). El patrón blanco cerámico mate presenta el mayor aumento con casi un 300 %, seguido del blanco ruso mate (alrededor del 150 %), la pastilla de sulfato de bario (con un 86 %) y, finalmente, el Spectralon (63 %). El mayor cambio de la BRDF para ángulos de observación pequeños y grandes, δ_{sl} y δ_{sh} respectivamente, se produce en direcciones similares a las obtenidas para δ_{il} y δ_{ih} , respectivamente, como consecuencia del principio de reciprocidad de Helmholtz (véase tabla 5.2).

Por otra parte, la diferencia mínima del promedio espectral de la BRDF se ha identificado con los parámetros $\theta_{i,ret}$ y $\theta_{s,ret}$ que definen la dirección en la cual se encuentra el mínimo y δ_{ret} que da la variación del promedio espectral de la BRDF en el mínimo con respecto al valor de referencia. Se pueden distinguir dos casos diferentes para estos cuatro patrones de reflectancia difusa:

- El valor mínimo de la desviación se encuentra en un ángulo de observación intermedio, como es el caso del Spectralon y la pastilla de sulfato de bario, cuyo $\theta_{s,ret}$ es 45° y 35° , respectivamente. El posterior aumento relativo de la desviación desde el ángulo $\theta_{s,ret}$ a 75° , representado por el parámetro δ_{ret} , es del 3,4 % para el Spectralon y del 6,4 % para la pastilla de sulfato de bario. Los valores mínimos de la desviación se obtienen, en ambos casos, para el mayor ángulo de incidencia estudiado ($\theta_{i,ret} = 75^\circ$).
- El valor mínimo de la desviación se encuentra para el mayor ángulo de observación estudiado ($\theta_{s,ret} = 75^\circ$). Este es el caso del blanco ruso mate y del blanco cerámico mate.

5.1.3.2. Comportamiento espectral

La distribución espectral de todos los materiales estudiados varía dependiendo de la configuración geométrica de medida. Usando los parámetros $\theta_{sp,i,n}$ (la dirección de incidencia con la máxima variación espectral) y $\delta_{sp,i,n}$ (la variación máxima) (véase tabla 5.1), se pueden distinguir dos casos diferentes:

-
- La contribución de $H_2(\lambda)$ es despreciable respecto a la contribución de $H_1(\lambda)$, como es el caso del Spectralon y la pastilla de sulfato de bario. En ambos, la mayor variación espectral se produce para el mayor ángulo incidente θ_i estudiado ($\theta_{sp,i,1} = 75^\circ$), alcanzando los valores de 2,1 % y 4,6 %, respectivamente.

 - La contribución de $H_2(\lambda)$ es comparable con la contribución de $H_1(\lambda)$. En algunas configuraciones geométricas específicas, $H_1(\lambda)$ contribuye más que $H_2(\lambda)$ y viceversa. Este es el caso del blanco ruso mate y del blanco cerámico mate. En ambos, la contribución de $H_1(\lambda)$ es mayor cuando $\theta_{sp,i,1} = 55^\circ$, alcanzando valores de la desviación del 4 % y del 4,8 %, respectivamente. Mientras que la variación espectral relativa correspondiente a $H_2(\lambda)$ es mayor cuando $\theta_{sp,i,2} = 75^\circ$, alcanzando valores de la desviación del 1,5 % y del 3,8 %, respectivamente. Los coeficientes de ponderación de estos auto-espectros, para cada configuración geométrica, se muestran en las figuras 5.11 (Spectralon), 5.12 (blanco ruso mate), 5.13 (blanco cerámico mate) y 5.14 (pastilla de sulfato de bario) para cada material, respectivamente.

Al contrario que para la dirección de incidencia, en la dirección de observación no se pueden distinguir dos casos, ya que la contribución de $H_2(\lambda)$ siempre es comparable con la contribución de $H_1(\lambda)$ en los cuatro patrones de reflectancia difusa. Al igual que en la descripción anterior, existen configuraciones geométricas en las que $H_1(\lambda)$ contribuye más que $H_2(\lambda)$ y viceversa. La mayor contribución de $H_1(\lambda)$ se produce cuando $\theta_{sp,s,1} = 55^\circ$ para el blanco ruso mate y el blanco cerámico mate, con valores de la desviación del 2,9 % y del 4,1 %, respectivamente. Además, esta condición también se cumple cuando $\theta_{sp,s,1} = 75^\circ$ en el Spectralon y en la pastilla de sulfato de bario, alcanzando valores de la desviación del 1,2 % y del 3 %, respectivamente. Por el contrario, $H_2(\lambda)$ es mayor cuando $\theta_{sp,s,2} = 35^\circ$ para la pastilla de sulfato de bario, con un valor de la desviación del 0,7 %; cuando $\theta_{sp,s,2} = 45^\circ$ para el Spectralon, alcanzando un valor de la desviación del 0,4 % y cuando $\theta_{sp,s,2} = 75^\circ$ para el blanco ruso mate y el blanco cerámico mate, alcanzando valores de la desviación del 1,6 % y del 3,6 %, respectivamente.

El patrón de reflectancia blanco cerámico mate muestra la mayor variación espectral (5 %) pero sólo está ligeramente por encima de la variación espectral de la pastilla de sulfato de bario. La menor variación espectral se encuentra en el Spectralon (2 %). En cualquier caso, la variación espectral aumenta conforme aumenta el ángulo de incidencia.

5.2. Principio de reciprocidad de Helmholtz

Los primeros indicios sobre reciprocidad para la luz se mencionan en un libro de texto publicado en 1867 por Helmholtz [43]. Tras él, a lo largo de los años, se pone de manifiesto que el principio de reciprocidad de Helmholtz se cumple para todo material [44, 45, 46, 47]. De hecho, la literatura parece indicar que las demostraciones sobre la violación del principio [48, 49] se obtuvieron en condiciones en las que los errores experimentales no deberían despreciarse [45].

El principio de reciprocidad de Helmholtz dice que la BRDF, f_r , es invariante cuando se intercambian las direcciones de incidencia y observación:

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = f_r(\theta'_i, \phi'_i; \theta'_s, \phi'_s; \lambda) \quad (5.6)$$

siendo $\theta'_i = \theta_s$, $\phi'_i = \phi_s$, $\theta'_s = \theta_i$ y $\phi'_s = \phi_i$.

Al caracterizar los patrones blancos, se han realizado medidas de la BRDF que nos permiten contrastar este principio de reciprocidad. Para ello, con las configuraciones geométricas medidas (véase sección 5.1) para los cuatro patrones de reflectancia difusa y asumiendo simetría respecto a la dirección acimutal de incidencia, se calcula el coeficiente:

$$\Upsilon = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left| \frac{f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{f_r(\theta'_i, \phi'_i; \theta'_s, \phi'_s; \lambda)} - 1 \right| \quad (5.7)$$

donde $\sqrt{2}$, en el denominador, se utiliza para no tener en cuenta dos veces la desviación con respecto al valor medio de las dos configuraciones recíprocas. Υ es un índice de la variación relativa de la BRDF que valdría 0 si se cumple el principio de reciprocidad. Si se acepta dicho principio, el valor de Υ puede servir como índice para detectar errores experimentales.

Las figuras 5.15 (Spectralon), 5.16 (blanco ruso mate), 5.17 (blanco cerámico mate) y 5.18 (pastilla de sulfato de bario) muestran los resultados obtenidos para el coeficiente Υ , en las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ$ y $45^\circ:0^\circ$ en función de la longitud de onda en todo el espectro visible. Para una mejor visualización se muestran los valores espectrales en intervalos de 5 nm, aunque se ha calculado cada nanómetro.

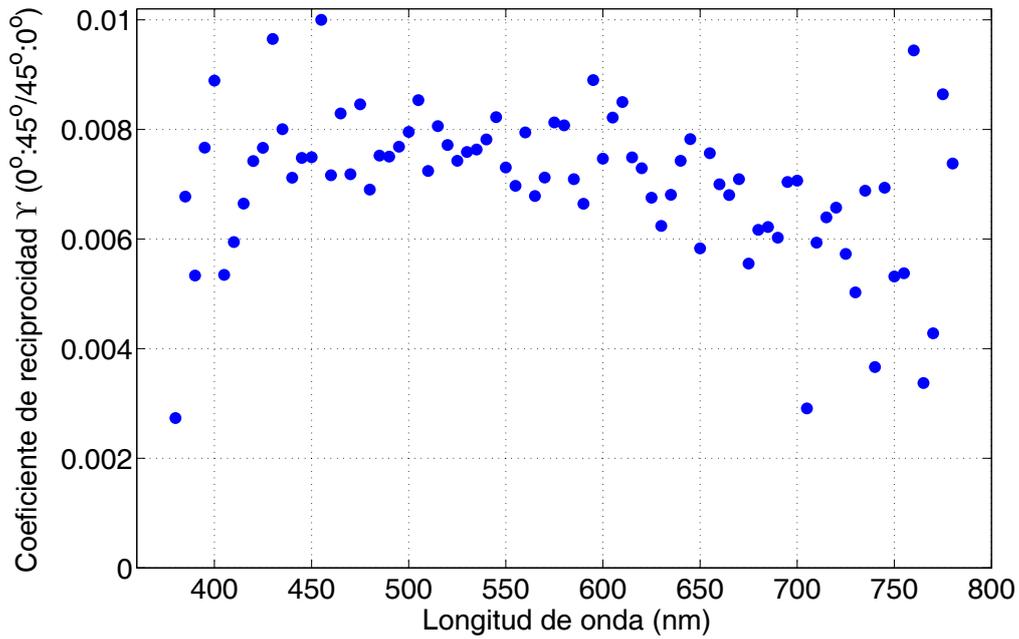


Figura 5.15: Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al Spectralon.

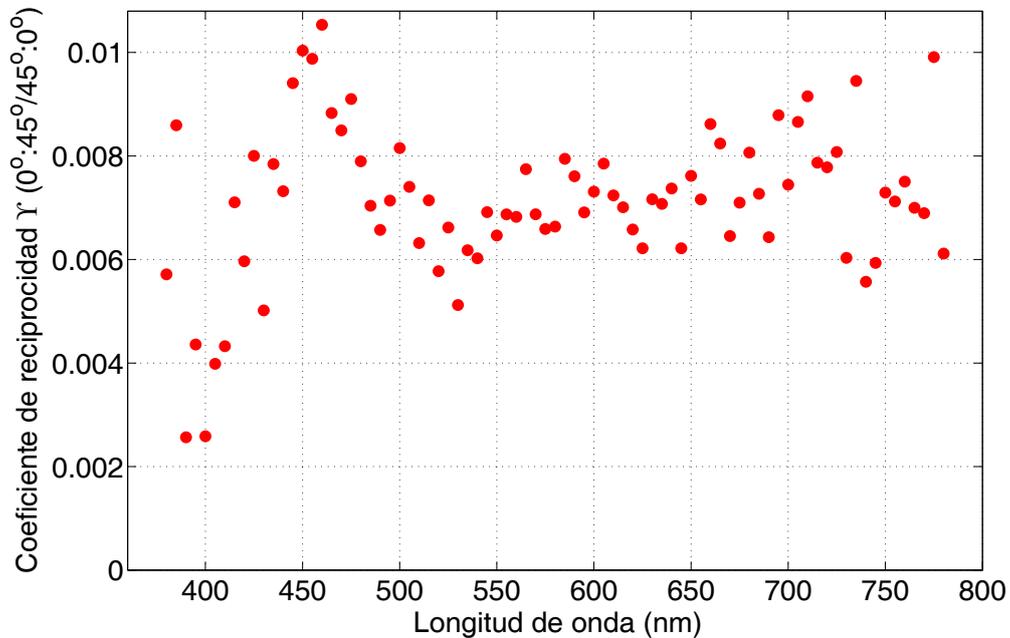


Figura 5.16: Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al blanco ruso mate.

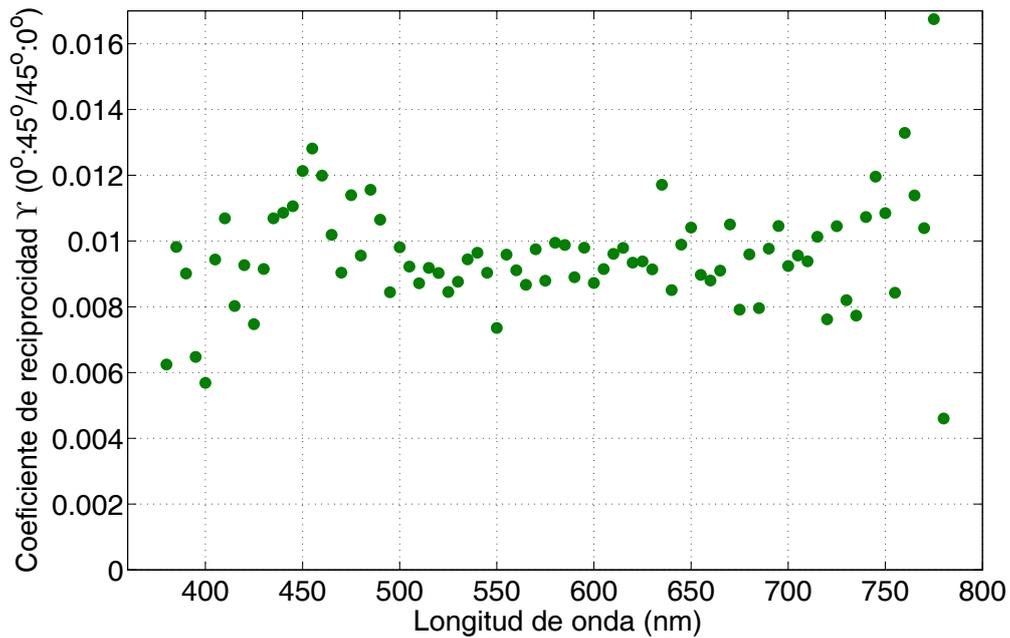


Figura 5.17: Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente al blanco cerámico mate.

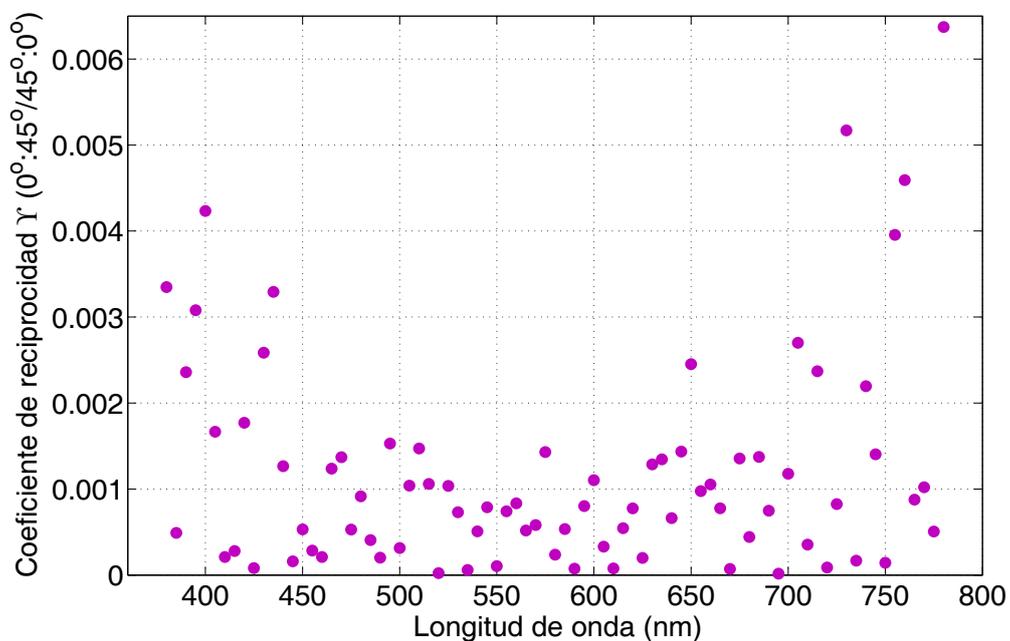


Figura 5.18: Distribución espectral del coeficiente de reciprocidad Υ para las configuraciones geométricas $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, correspondiente a la pastilla de sulfato de bario.

Estas figuras presentan valores del coeficiente Υ inferiores al 0,01 excepto para el patrón blanco cerámico mate (véase fig. 5.17) cuyo valor máximo se encuentra en torno a 0,017. La pastilla de sulfato de bario es el patrón con menor valor del coeficiente Υ debido, posiblemente, a que es el material más lambertiano. Por otra parte, tanto el Spectralon como el blanco ruso mate tienen variaciones de la reciprocidad similares para esta configuración. Además, en todas ellas se aprecia una desviación uniforme del coeficiente de reciprocidad independiente de la longitud de onda.

Los valores del coeficiente de reciprocidad obtenidos para los cuatro patrones de reflectancia difusa se encuentran dentro de la estimación de la incertidumbre asociada al cálculo de dicho coeficiente de reciprocidad; por lo que no se puede decir que haya un incumplimiento.

El coeficiente de reciprocidad también se ha estudiado para otros ángulos y los resultados obtenidos para distintos valores de θ_i se presentan en las figuras 5.19 (Spectralon), 5.20 (blanco ruso mate), 5.21 (blanco cerámico mate) y 5.22 (pastilla de sulfato de bario) en función del ángulo de observación. Por facilidad, en estas gráficas se representa el promedio espectral del coeficiente, Υ , pero esto no influye en el resultado pues como se ha indicado para el caso de $45^\circ:0^\circ / 0^\circ:45^\circ$, el coeficiente no depende de la longitud de onda.

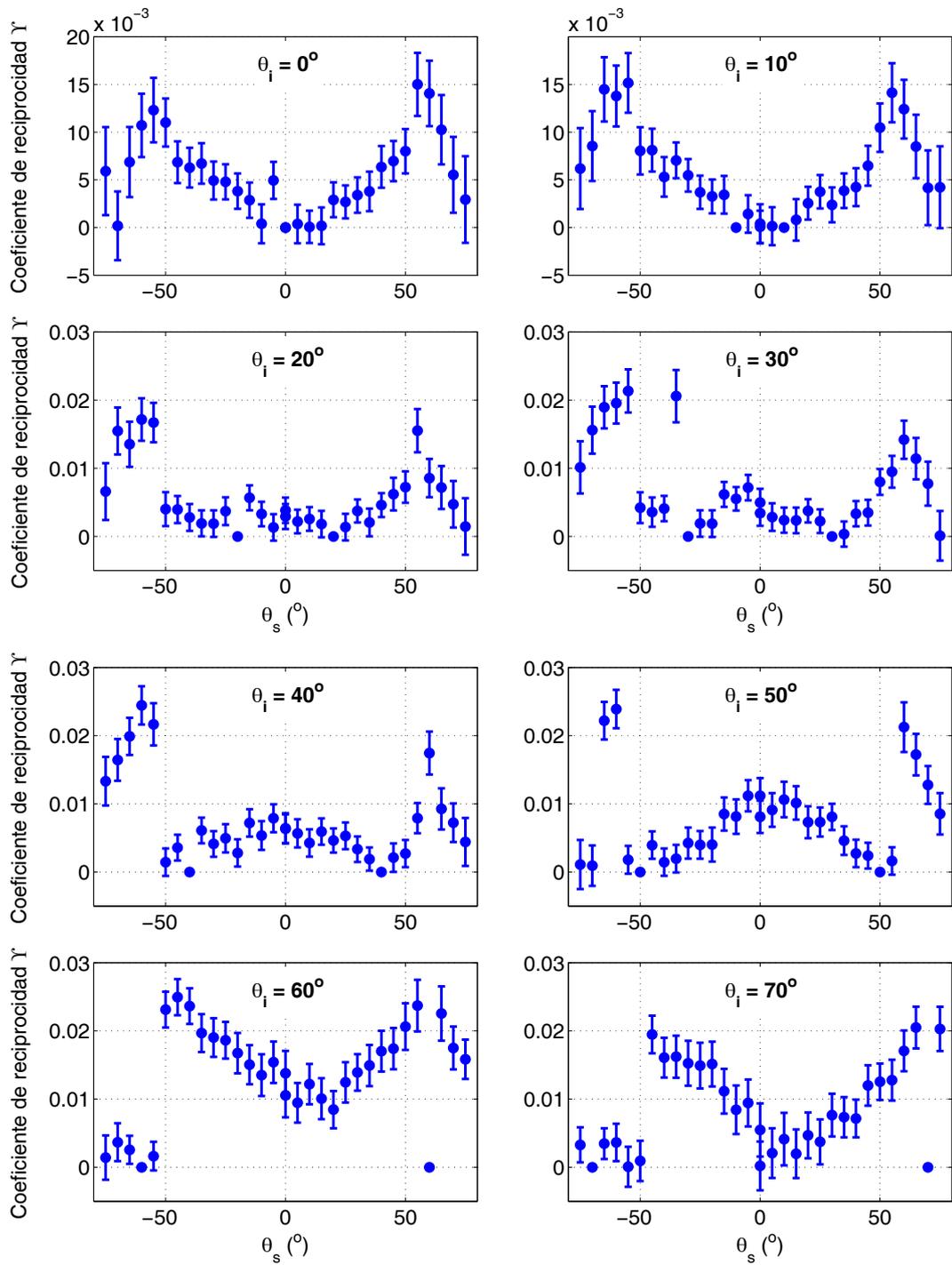


Figura 5.19: Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el Spectralon.

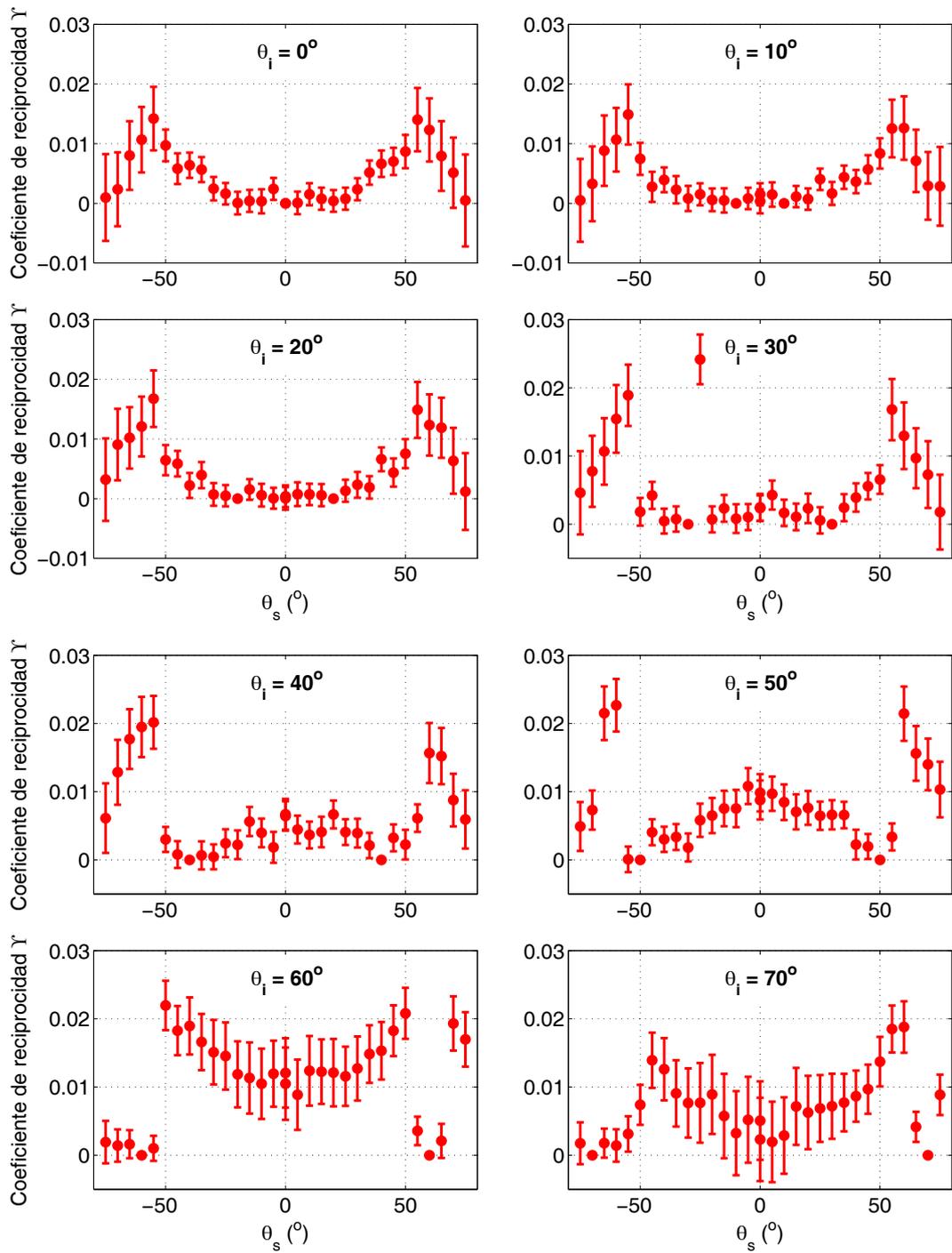


Figura 5.20: Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el blanco ruso mate.

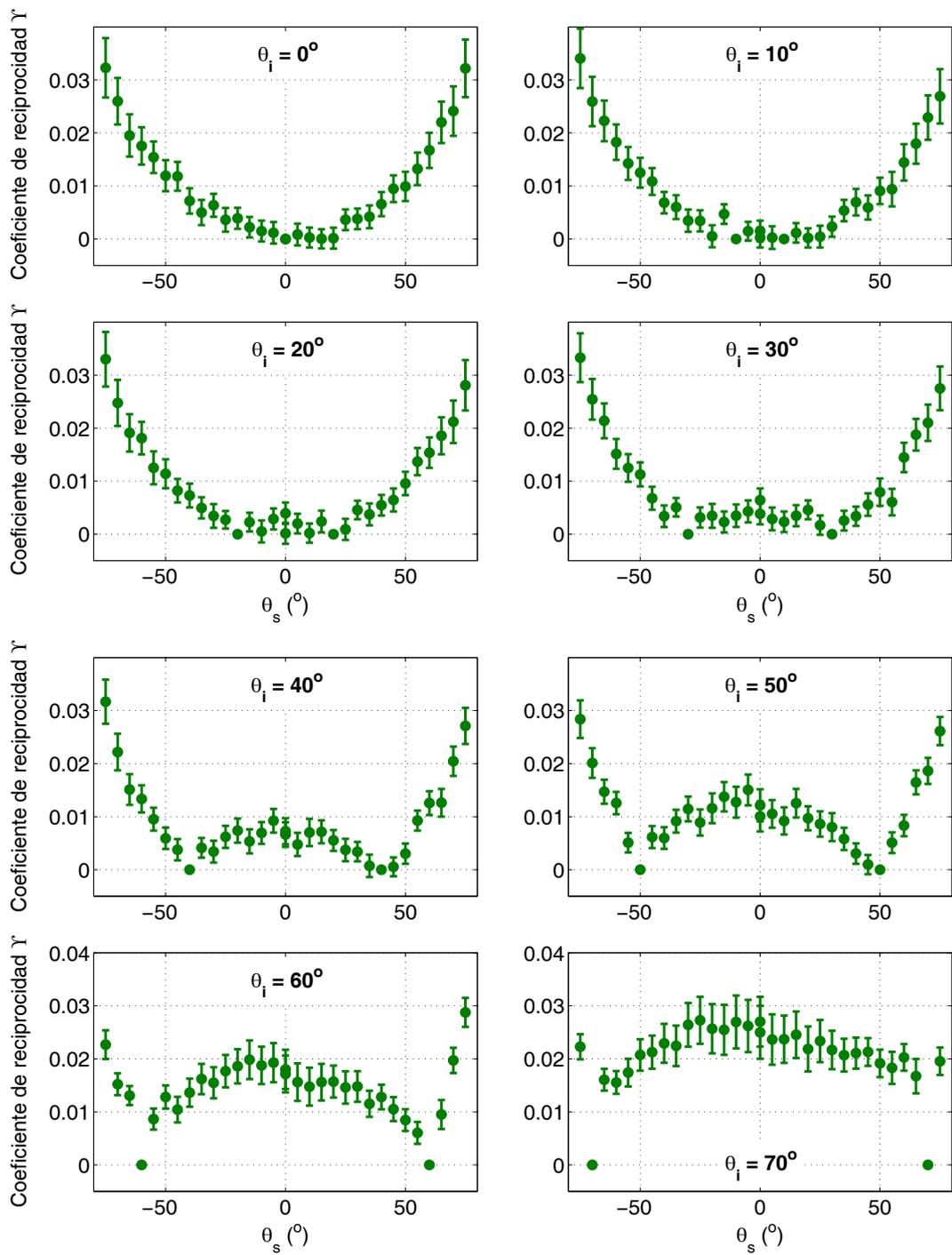


Figura 5.21: Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para el blanco cerámico mate.

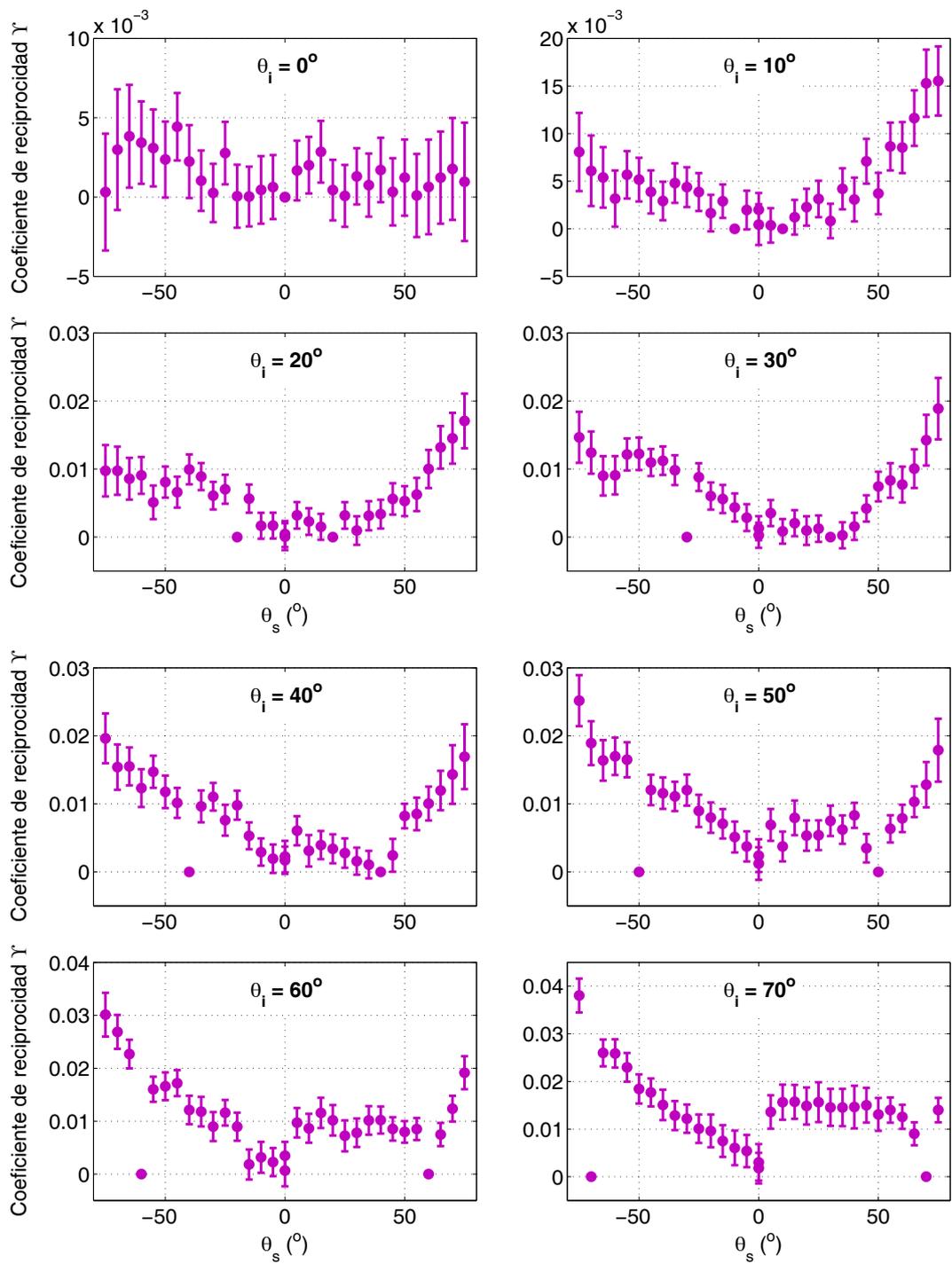


Figura 5.22: Variación del coeficiente de reciprocidad con el ángulo polar de observación para la pastilla de sulfato de bario.

5.2. Principio de reciprocidad de Helmholtz

Una visión extensa de la variación del coeficiente de reciprocidad, Υ , se expone en las figuras anteriores, para los cuatro patrones de reflectancia difusa. Cada una de las gráficas, dentro de las figuras, representa dicha variación en función del ángulo polar de observación θ_s , fijado el ángulo polar incidente θ_i . Las barras de error representan la desviación típica de la distribución espectral. También, se observan dos puntos singulares, estos corresponden al cociente por sí mismo, por tanto, y como consecuencia de la definición del coeficiente de reciprocidad Υ , ecuación (5.7), son iguales a 0. Recuérdese que los ángulos polares de observación negativos ($\theta_s < 0$) se sitúan en el semiplano de la dirección de incidencia mientras que los ángulos polares de observación positivos ($\theta_s > 0$) se localizan en el semiplano de la dirección especular.

Se observa un comportamiento simétrico para los patrones Spectralon (véase fig. 5.19), blanco ruso mate (véase fig. 5.20) y blanco cerámico mate (véase fig. 5.21), mientras que la pastilla de sulfato de bario (véase fig. 5.22) no presenta de manera tan clara esa simetría pero, al mismo tiempo, tiene la respuesta más lambertiana, con una variación del coeficiente de reciprocidad por debajo del 0,5 %. Al igual que para el estudio de la configuración $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, los patrones Spectralon y blanco ruso mate son los más próximos tanto en su comportamiento como en la variación máxima del coeficiente Υ , en torno al 1,5 %. Sin embargo, para la mayor parte de las geometrías estudiadas, esta variación está por debajo del 1 %. Por su parte, el blanco cerámico mate tiene el peor comportamiento pues su desviación supera el 3 %, aunque este valor se reduce considerablemente si se observa entre -50° y 50° .

El resto de las configuraciones, con θ_i tomando los valores de 10° , 20° , 30° , 40° , 50° , 60° y 70° , tienen un comportamiento simétrico en general, y conforme aumenta el ángulo polar de incidencia, aumenta la variación del coeficiente de reciprocidad, a excepción del patrón blanco cerámico mate que reduce su máximo. Cabe destacar el patrón fabricado de sulfato de bario pues a ángulos rasantes, con θ_i igual a 60° y 70° , aumenta su desviación notablemente.

5.2.1. Discusión

En la configuración $0^\circ:45^\circ / 45^\circ:0^\circ$, en el espectro visible (380 nm - 780 nm), se observa que el error de reciprocidad es menor que 1 % para los materiales difusores blancos a excepción del blanco cerámico mate, pero todos los valores están dentro de la incertidumbre asociada a la medida. Además, todos ellos muestran una desviación uniforme en el rango espectral estudiado. Cabe destacar la pastilla de sulfato de bario, que aun siendo fabricada de forma manual, tiene

el mejor comportamiento y la menor desviación del coeficiente de reciprocidad, considerada despreciable.

Por otra parte, se representa el promedio espectral del coeficiente de reciprocidad Υ en función del ángulo polar de observación θ_s para los ángulos polares de incidencia θ_i medidos.

5.3. Retrorreflexión de patrones en incidencia normal

La medida de la reflectancia hemisférica ($0^\circ:\text{di} / 0^\circ:\text{de}$ o $8^\circ:\text{di} / 8^\circ:\text{de}$) de materiales se hace, normalmente, utilizando métodos de comparación [50]. El material bajo estudio se irradia en incidencia normal o muy próxima a ella y la radiación reflejada se recoge por medio de una esfera integradora cuya pared interior está uniformemente iluminada. Un detector produce una señal proporcional a la potencia reflejada y la reflectancia hemisférica está dada por la relación entre la señal del detector producida por el material y la señal del detector producida por un patrón blanco irradiado como el material en estudio, multiplicado por la reflectancia del patrón. En la práctica, la potencia reflejada no se recoge completamente por la esfera ya que la radiación que incide en la muestra o el patrón entra en la esfera por un orificio frente a ellos. La fracción de potencia reflejada no recogida dependerá del ángulo sólido subtendido por el orificio de entrada y de la distribución angular de la potencia reflejada (lambertianidad). Por tanto, es importante estudiar esta distribución angular en las direcciones próximas a la de incidencia (en lo sucesivo, al conjunto de estas direcciones la denominaremos dirección de retrorreflexión) para poder corregir los patrones de acuerdo con el ángulo sólido de observación específico de cada instrumento y evitar errores en la medida, como podrían ser los mostrados en la literatura [36].

La retrorreflectancia real no se puede medir con la mayoría de los gonioespectrofotómetros desarrollados en los últimos años [1, 15, 16, 17, 18, 19]; por eso, generalmente, se hace una extrapolación de los valores de reflectancia en esa región. Sin embargo, esta solución tiene un inconveniente importante puesto que se produce un aumento de la reflectancia alrededor de la dirección de retrorreflexión que no es posible extrapolar a menos que se conozca bien su distribución angular. Este aumento está bien documentado en la literatura [51, 52] y se conoce con varios nombres: efecto oposición, surge, heiligenschein o efecto Minnaert. De acuerdo con la teoría de retrodifusión coherente de la luz (en lo sucesivo, CBS) [51], este fenómeno se produce por la interferencia constructiva de ondas parciales en un

5.3. Retroreflexión de patrones en incidencia normal

ángulo sólido centrado en la dirección de retroreflexión cuando se produce una reflexión múltiple en el material. El aumento de reflectancia tiene una distribución con forma triangular cuyo valor máximo puede incluso duplicar la reflectancia cuando la reflexión múltiple domina a la simple. Esta teoría predice anchuras a medio pico por debajo de 1° , lo que indica un ángulo muy estrecho. Este rasgo característico de los materiales utilizados como patrones de reflectancia difusa no está tabulado, luego es necesario medirlo.

Por todo esto, se ha estudiado exhaustivamente la BRDF en torno a esta dirección de retroreflexión para los cuatro materiales difusores blancos habituales.

5.3.1. Procedimiento de medida

Una configuración particular de retroreflexión es la medida de la retroreflectancia en incidencia normal respecto a la superficie de la muestra ($\theta_i = 0^\circ$), que es la geometría relevante de irradiación para las medidas hemisféricas. Las adquisiciones de la radiancia de las muestras se llevan a cabo con el espectrorradiómetro; cada $0,2^\circ$ se escanea θ_s (ángulo polar de observación) desde 0° hasta 8° . El ángulo acimutal se mantiene constante para todas las medidas ya que son materiales isótropos (fig. 5.23).

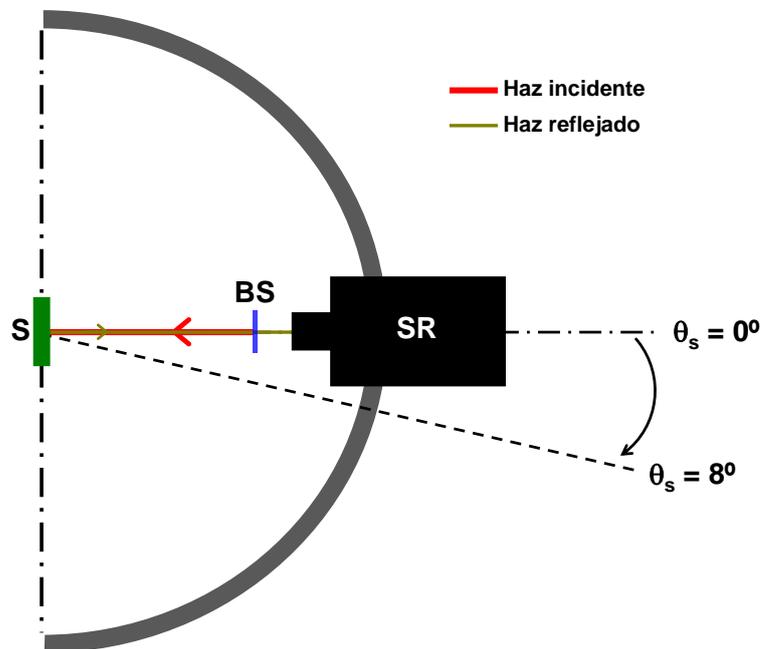


Figura 5.23: Esquema de la configuración geométrica de medida en retroreflexión con incidencia normal. BS: divisor de haz; SR: espectrorradiómetro; S: Muestra.

Se selecciona un campo de observación de $0,1^\circ$ en el espectrorradiómetro. El ángulo mitad del ángulo sólido de irradiación es de $0,51^\circ$; de ahí que se coloque

una apertura de 7 mm de diámetro frente al objetivo del espectrorradiómetro con el fin de reducir el ángulo mitad del ángulo sólido de observación hasta $0,52^\circ$. La convolución de la apertura con la medida se deconvoluciona en el procesado de datos utilizando el algoritmo de Lucy-Richardson [53]. El efecto debido al ángulo sólido de irradiación no nulo es despreciable ya que los materiales a caracterizar son difusores casi perfectos en esta zona.

En el goniospectrofotómetro GEFE, la retrorreflexión (véase fig. 5.23) se mide a través de un divisor de haz que produce algo de luz difusa y tiene una zona de oclusión para el haz reflejado. Ambos se corrigen cuidadosamente siguiendo el proceso explicado en el capítulo 2. El efecto de desplazamiento del divisor de haz también se evita mediante el desplazamiento vertical de la muestra cuando el espectrorradiómetro se encuentra detrás del divisor de haz.

5.3.2. Resultados

A fin de comparar los datos de los cuatro patrones de reflectancia difusa, se calcula el promedio espectral de la BRDF como se ha hecho en los apartados anteriores. Dado que todos los materiales son blancos, este promedio espectral es significativo para el material y menos “ruidoso” que los valores espectrales. Los resultados obtenidos se normalizan al valor de la BRDF promediada espectralmente en $\theta_s = 8^\circ$, donde el efecto oposición es despreciable de acuerdo a la teoría. El cambio del valor de la BRDF se calcula como:

$$\Delta f_r(\theta_s) = \frac{f_r(\theta_s)}{f_r(8^\circ)} - 1 \quad (5.8)$$

y se representa en las figuras 5.24 (Spectralon), 5.25 (blanco ruso mate), 5.26 (blanco cerámico mate) y 5.27 (pastilla de sulfato de bario) como una función del ángulo de observación θ_s . Las barras de error muestran la desviación típica de tres medidas independientes de la BRDF. Sus valores varían entre el 0,3 % y el 0,9 %. La incertidumbre de medida de la BRDF con este goniospectrofotómetro es del 0,6 % con $k = 2$ (véase capítulo 3).

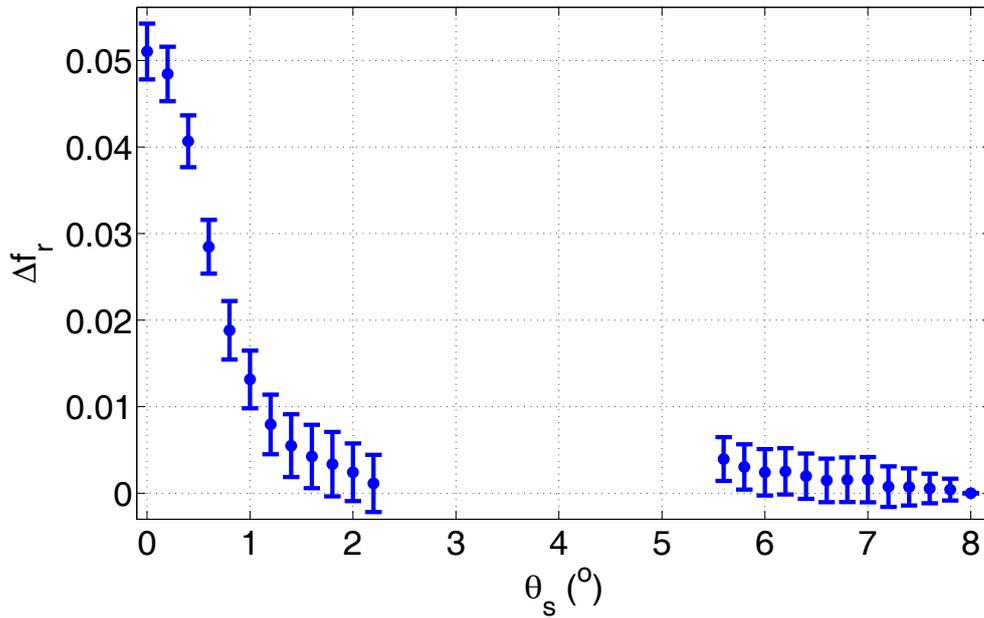


Figura 5.24: Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retroreflexión en incidencia normal para el Spectralon.

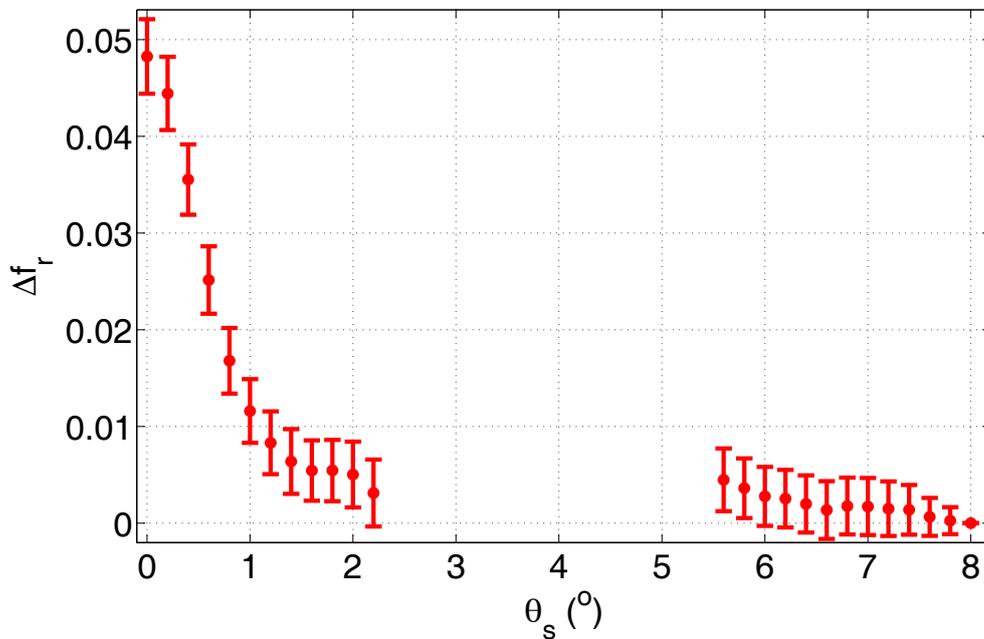


Figura 5.25: Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retroreflexión en incidencia normal para el blanco ruso mate.

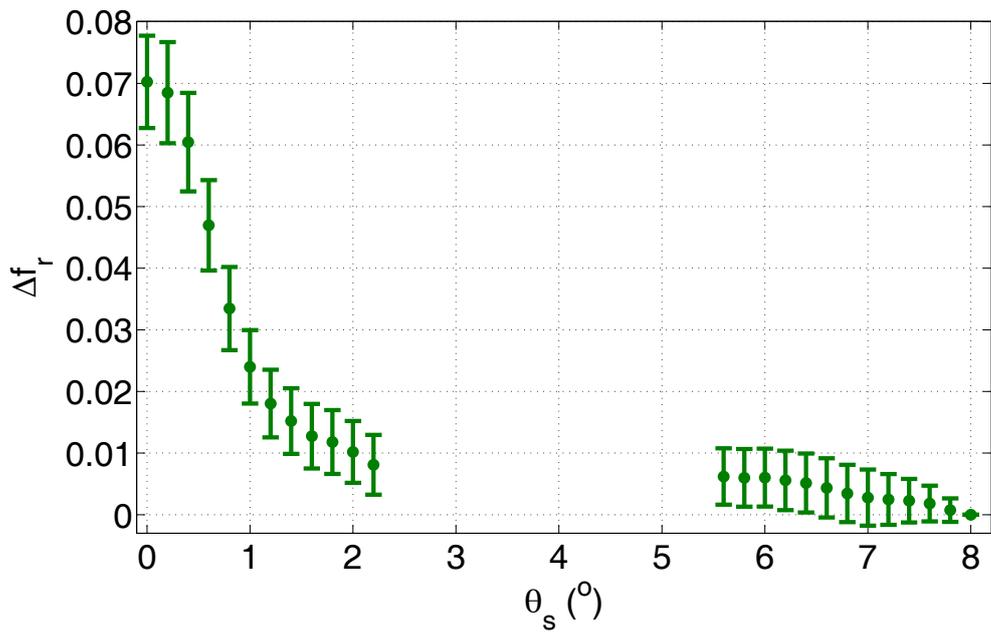


Figura 5.26: Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para el blanco cerámico mate.

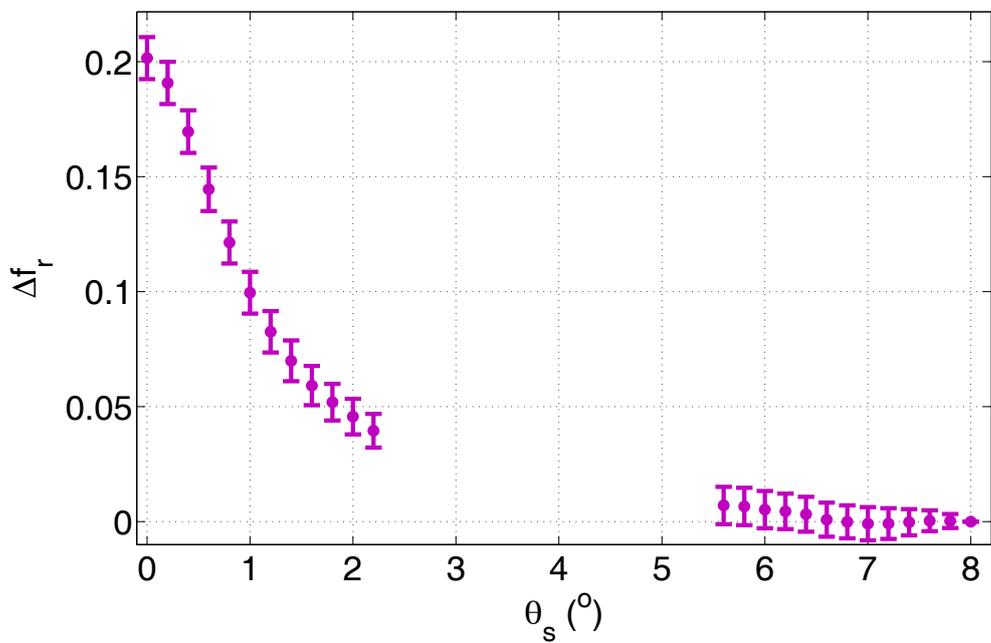


Figura 5.27: Variación del promedio espectral relativo de la BRDF en torno a la dirección de retrorreflexión en incidencia normal para la pastilla de sulfato de bario.

5.3. Retrorreflexión de patrones en incidencia normal

Los datos para los valores de θ_s entre $2,3^\circ$ y $5,5^\circ$ no se muestran en las figuras porque son muy ruidosos debido a la oclusión de la montura del divisor de haz.

Se observa una distribución aproximadamente triangular alrededor de $\theta_s = 0^\circ$ para los cuatro patrones de reflectancia difusa. Según lo predicho por la teoría CBS, todas las distribuciones tienen una anchura a medio pico por debajo de 1° . El máximo aumento observado es para la pastilla de sulfato de bario, con un incremento del 22 %, mientras que el Spectralon, el blanco ruso mate y el blanco cerámico mate tienen un aumento similar, entre el 4,8 % y el 7,0 %.

Se ha observado una dependencia muy pequeña con la longitud de onda (entre 380 nm y 780 nm) en las medidas (menor del 2 % en los cuatro patrones) y es una tendencia predecible. Por eso, esta dependencia no se muestra y tampoco se considera en el análisis de los datos.

5.3.3. Discusión

Para analizar mejor el efecto de retrorreflexión, los datos experimentales se deconvolucionan usando el algoritmo de Lucy-Richardson [53] para minimizar el efecto de la apertura del instrumento en la medida. La variación relativa del promedio espectral de la BRDF (Δf_r), tras la deconvolución de la apertura, se muestra para cada uno de los patrones de reflectancia difusa en las figuras 5.28 (Spectralon), 5.29 (blanco ruso mate), 5.30 (blanco cerámico mate) y 5.31 (pastilla de sulfato de bario). Para ángulos θ_s mayores que $1,4^\circ$ el algoritmo de deconvolución no produce ningún cambio, por lo que se representan los mismos datos para esos ángulos que en las figuras anteriores.

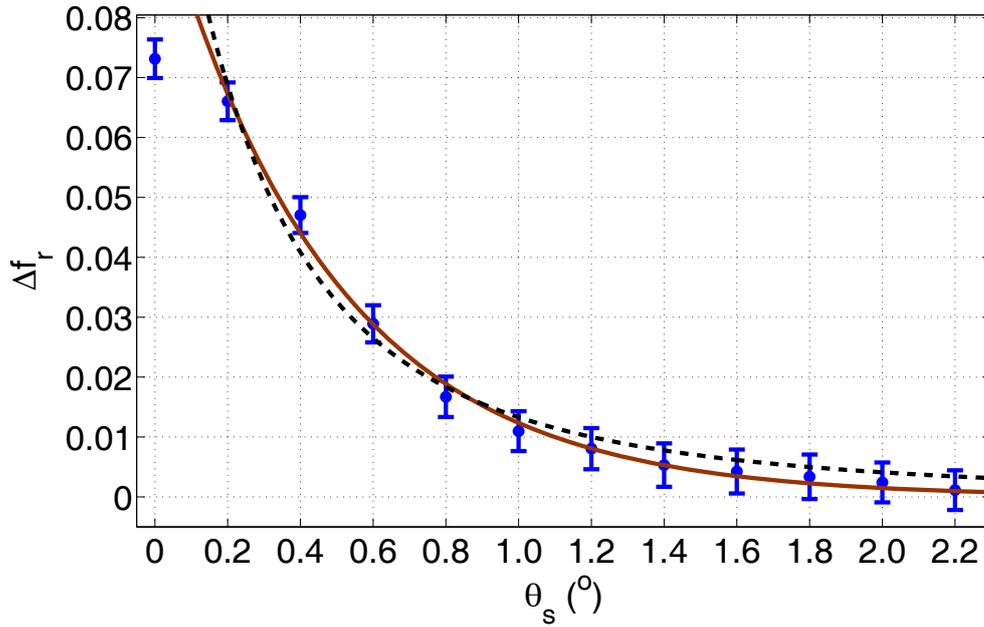


Figura 5.28: Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del Spectralon según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua).

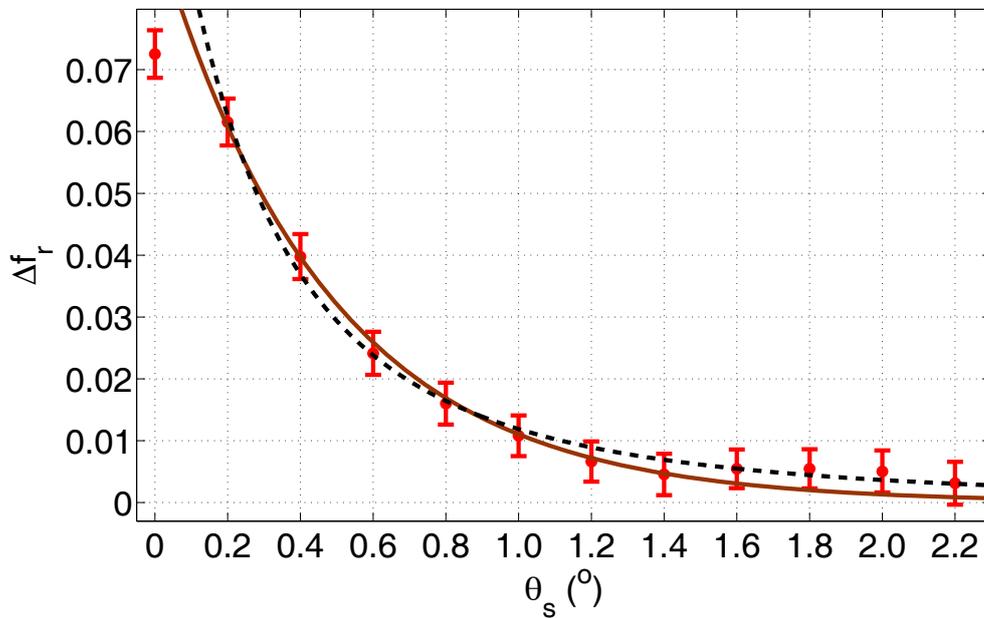


Figura 5.29: Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del blanco ruso mate según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua).

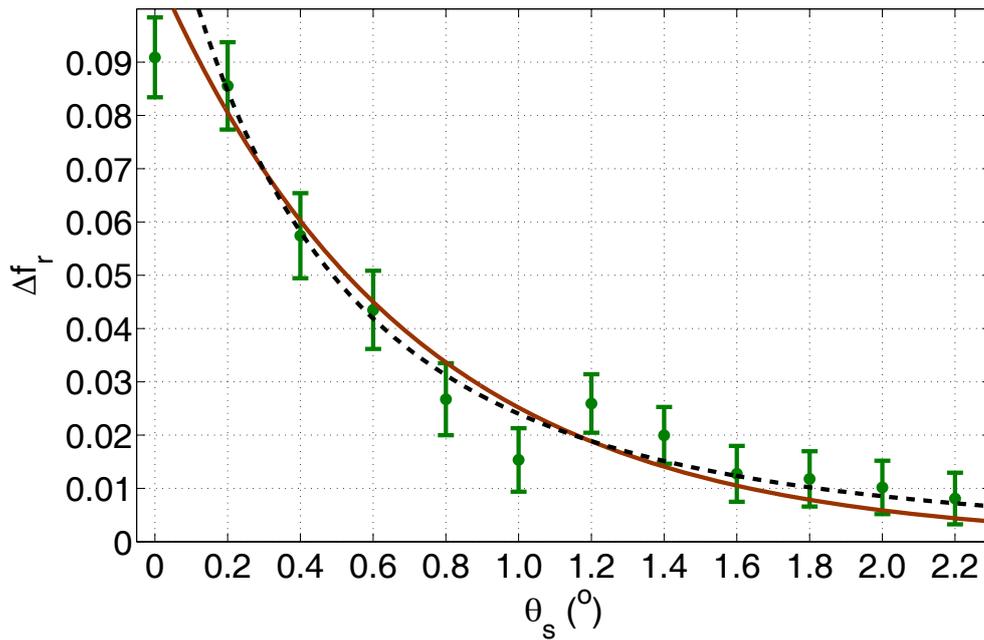


Figura 5.30: Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales del blanco cerámico mate según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua).

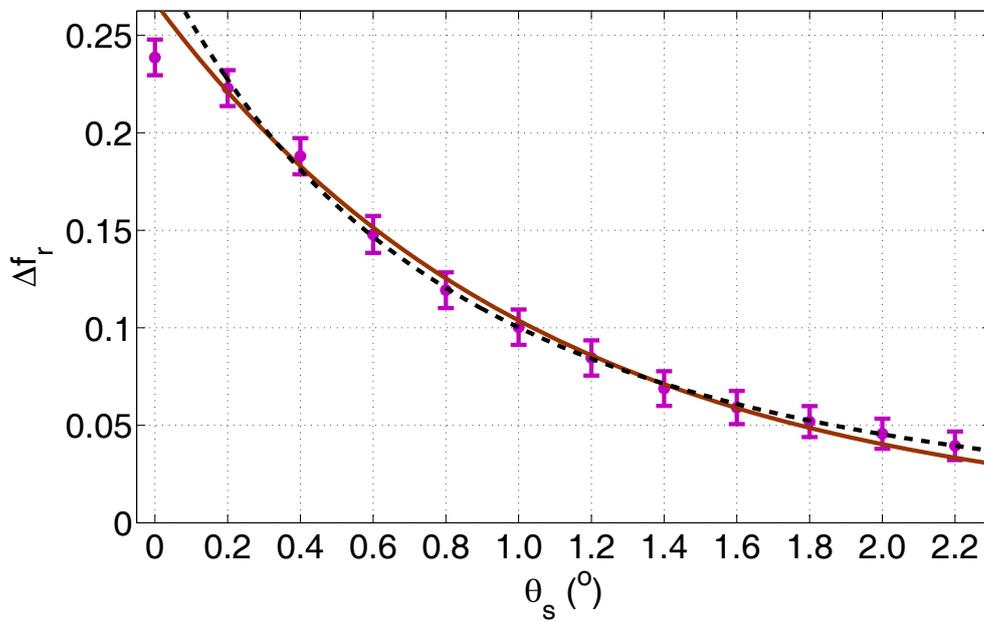


Figura 5.31: Variación de BRDF tras la deconvolución de los datos experimentales de la pastilla de sulfato de bario según el modelo CBS (línea discontinua) y según la función exponencial (línea continua).

Estos datos se ajustan a dos funciones diferentes, de manera que se puedan usar en sucesivos cálculos. La primera, la del modelo CBS [51] más un término constante I_0 que representa la potencia reflejada sin considerar el efecto de interferencia constructiva:

$$\Delta f_{r,CBS} = \frac{I_{CBS}(\theta_s) + I_0}{I_{CBS}(8^\circ) + I_0} + 1 \quad (5.9)$$

donde

$$I_{CBS}(\theta_s) = \frac{3}{16\pi} \cdot \left[\frac{7}{3} + \frac{1}{(1 + ql^*)^2} \cdot \left(1 + \frac{1 - e^{-\frac{4}{3}ql^*}}{ql^*} \right) \right] \quad (5.10)$$

siendo l^* es el recorrido libre medio y $q = 2\pi\theta_s/\lambda$, estando θ_s expresada en radianes.

El ajuste de esta función a los datos permite estimar los parámetros l^* e I_0 . Cuanto menor sea l^* , mayor será el ancho de la distribución. La relación $p_{CBS}(\theta_s) = I_{CBS}(\theta_s)/(I_0 + I_{CBS}(\theta_s))$ representa la relevancia del efecto de interferencia constructiva en el material y, en consecuencia, se relaciona con el valor del pico de la distribución.

La segunda función utilizada para el ajuste es una exponencial, definida como:

$$\Delta f_{r,exp}(\theta_s) = a e^{-b\theta_s} \quad (5.11)$$

donde a y b son los parámetros a ajustar. El valor de a es indicativo del pico de la distribución, mientras que el valor de b es inversamente proporcional a la anchura a media altura, FWHM, ($b = 2 \ln 2/\text{FWHM}$). La ventaja de esta aproximación es que los parámetros de ajuste contienen la información del pico y el ancho sin necesidad de realizar más cálculos, si bien no está relacionada con la naturaleza del efecto.

Los resultados para ambos ajustes se presentan en las figuras 5.28 (Spectralon), 5.29 (blanco ruso mate), 5.30 (blanco cerámico mate) y 5.31 (pastilla de sulfato de bario). La línea continua marrón es el ajuste de la función exponencial mientras que la línea discontinua negra representa el ajuste del modelo CBS. Debe tenerse en cuenta que los datos en $\theta_s = 0^\circ$ se excluyen en los ajustes. La razón es que esta dirección, donde supuestamente se encuentra el pico de la distribución, es un punto muy singular y sensible a errores debidos al campo de observación no nulo ($0,1^\circ$) y al error de posición angular (de las especificaciones del brazo robot se puede derivar que la incertidumbre angular de estas rotaciones está por debajo de $0,005^\circ$).

5.3. Retrorreflexión de patrones en incidencia normal

En las tablas 5.3 y 5.4 se muestra la bondad de los ajustes, derivados de los valores χ -cuadrado (χ^2) para el modelo CBS y la función exponencial, respectivamente. Teniendo en cuenta los nueve grados de libertad de este test, se puede calcular la probabilidad de que el resultado sea debido al azar (p-valor). Estos resultados se exponen en la tercera columna de cada una de las tablas mencionadas.

Tabla 5.3: Bondad del ajuste para el modelo CBS.

Material	χ^2	p-valor
Spectralon	6,5670	0,6820
Blanco ruso mate	14,5650	0,1035
Blanco cerámico mate	5,4415	0,7942
Pastilla de sulfato de bario	2,4226	0,9828

Tabla 5.4: Bondad del ajuste para la función exponencial.

Material	χ^2	p-valor
Spectralon	1,1002	0,9991
Blanco ruso mate	1,4716	0,9973
Blanco cerámico mate	9,3111	0,4090
Pastilla de sulfato de bario	3,6425	0,9333

En general, cuando p-valor es menor o igual a 0,05, se considera estadísticamente significativo; es decir, p-valor nos está indicando que lo más probable es que la hipótesis de partida (función de ajuste) no sea correcta. Por el contrario, como sucede en este caso, los p-valores son mayores que 0,05 y, en consecuencia, la hipótesis de partida es correcta. Esto significa que las funciones elegidas son adecuadas para el ajuste de los datos. Si bien un poco menores para el modelo CBS.

Aunque las curvas, entre ajustes, son bastante similares (figs. 5.28, 5.29, 5.30 y 5.31), el ajuste exponencial es mejor que el ajuste del modelo CBS para el Spectralon, el blanco ruso mate y la pastilla de sulfato de bario. Como se muestra en la tabla 5.4, el modelo exponencial encaja muy bien en los cuatro patrones de reflectancia difusa porque sus p-valores son altos, aunque en menor medida para el blanco cerámico mate. El Spectralon, el blanco ruso mate y la pastilla de sulfato de bario tienen p-valores próximos a 1. De hecho, si se comparan ambos ajustes, el modelo CBS sólo trabaja bien para la pastilla de sulfato de bario (tabla 5.3) con un p-valor igual a 0,98 y es mejor que la función exponencial en el caso del patrón blanco cerámico mate.

Las tablas 5.5 y 5.6 presentan los parámetros de ajuste y sus incertidumbres para el modelo CBS y la función exponencial, respectivamente.

Tabla 5.5: Parámetros de ajuste e incertidumbres típicas para el modelo CBS. También se muestran los valores de p_{CBS} .

Material	I_0	u_{I_0}	l^* (nm)	u_{l^*} (nm)	p_{CBS} (%)
Spectralon	9,0	1,1	$7,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	23
Blanco ruso mate	9,91	0,74	$79,3 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^2$	23
Blanco cerámico mate	9,05	0,98	$49,6 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^2$	21
Pastilla de sulfato de bario	3,230	0,077	2671	79	46

Con respecto al modelo CBS, la mejor estimación en ambos parámetros (I_0 y l^*) se obtiene para la pastilla de sulfato de bario (tabla 5.5). Sin embargo, este modelo no ajusta demasiado bien los patrones Spectralon y blanco cerámico mate (tabla 5.5). La incertidumbre relativa de las estimaciones se encuentra entre el 11 % y el 13 %.

Cuanto mayor es el valor de p_{CBS} , mayor es el porcentaje de la altura del pico debido a la contribución relativa de la luz retrodifundida coherente. La pastilla de sulfato de bario tiene el mayor valor de p_{CBS} mientras que el resto de patrones de reflectancia difusa tienen p_{CBS} similares, cuyos valores son la mitad del sulfato de bario (BaSO_4).

Tabla 5.6: Parámetros de ajuste y sus incertidumbres típicas para la función exponencial.

Material	a	u_a	$b(\text{rad}^{-1})$	$u_b(\text{rad}^{-1})$
Spectralon	0,1028	0,0035	121,5	4,8
Blanco ruso mate	0,0931	0,0052	112,2	7,7
Blanco cerámico mate	0,108	0,010	83,3	9,7
Pastilla de sulfato de bario	0,2671	0,0057	54,2	1,6

La tabla 5.6 muestra mejores incertidumbres relativas de la estimación de los parámetros (2 % - 12 %). Ambos parámetros (a y b) tienen las incertidumbres más bajas para la pastilla de sulfato de bario. Por el contrario, este patrón es el único material que no satisface la predicción teórica sobre la anchura a mitad altura de menos de 1° que se ha calculado y se presenta en la tabla 5.7. De acuerdo con el valor del parámetro a , estos resultados revelan un aumento aproximado del 10 % de la BRDF para el Spectralon, el blanco ruso mate y el blanco cerámico mate, y del 30 % para la pastilla de sulfato de bario.

5.4. Realización de patrones de medida

Por otra parte, en la tabla 5.7, además de la anchura del pico, se incluye la diferencia entre la reflectancia hemisférica incluyendo el pico de la retrorreflectancia y el calculado asumiendo un comportamiento lambertiano ($\Delta\rho$). Este error es más significativo en el caso de la pastilla de sulfato de bario aunque despreciable comparado con otras fuentes de error.

Tabla 5.7: FWHM y $\Delta\rho$ para la función exponencial.

Material	FWHM($^\circ$)	$\Delta\rho$
Spectralon	$\simeq 0,65$	$4,4 \cdot 10^{-3} \cdot f_r(8^\circ)$
Blanco ruso mate	$\simeq 0,65$	$4,6 \cdot 10^{-3} \cdot f_r(8^\circ)$
Blanco cerámico mate	$\simeq 0,95$	$9,8 \cdot 10^{-3} \cdot f_r(8^\circ)$
Pastilla de sulfato de bario	$\simeq 1,5$	$5,7 \cdot 10^{-2} \cdot f_r(8^\circ)$

Este aumento se debe tener en cuenta si se quiere determinar la BRDF con gran precisión pese a que no es importante para los materiales blancos difusores estudiados en la configuración geométrica 0° :di. Los parámetros de ajuste se facilitan como herramienta para poder evitar la extrapolación en torno a esa dirección.

5.4. Realización de patrones de medida

Como grupo de investigación de un Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, surge la necesidad de crear patrones propios para tener escalas de medida independientes siendo el propio laboratorio el que dará trazabilidad a otros.

Tras hacer una búsqueda exhaustiva, la literatura no aporta información sobre la realización de patrones tanto de reflectancia como de factor de reflectancia/radiancia a partir de la medición de la BRDF espectral, f_r . Por lo que esta forma de realizar patrones de factor de reflectancia/radiancia y reflectancia es novedosa. A continuación se describe la realización de patrones de estas magnitudes.

5.4.1. Patrón de factor de reflectancia 0° : 45°

El factor de reflectancia se define como la relación entre el flujo radiante reflejado por la superficie de una muestra y lo que se reflejaría en la misma configuración geométrica por un difusor perfecto (es decir, sin pérdidas y lambertiano) irradiado en las mismas condiciones que la muestra [4]. Así definido, el valor del factor

de reflectancia depende de la geometría de irradiación/observación y por ello se definen ciertas geometrías de referencia, como es el caso de la $0^\circ:45^\circ$ ó $45^\circ:0^\circ$.

Según la nomenclatura propuesta por F. E. Nicodemus *et al.* [4], el factor de reflectancia se calcula de la siguiente manera:

$$R(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) = \pi f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \quad (5.12)$$

Traduciendo esta expresión a nuestro caso concreto, el cálculo es inmediato a partir de los datos obtenidos de la BRDF espectral para la configuración geométrica deseada ($\theta_i = 0^\circ$, $\phi_i = 0^\circ$, $\theta_s = 45^\circ$, $\phi_s = 180^\circ$). Las figuras 5.32 (Spectralon), 5.33 (blanco ruso mate), 5.34 (blanco cerámico mate) y 5.35 (pastilla de sulfato de bario) muestran el factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda junto con la incertidumbre relativa asociada a su medida cada 5 nm, aunque se ha calculado cada 1 nm. Las tablas 5.8 (Spectralon), 5.9 (blanco ruso mate), 5.10 (blanco cerámico mate) y 5.11 (pastilla de sulfato de bario) presentan los valores numéricos de dicho factor de reflectancia cada 10 nm.

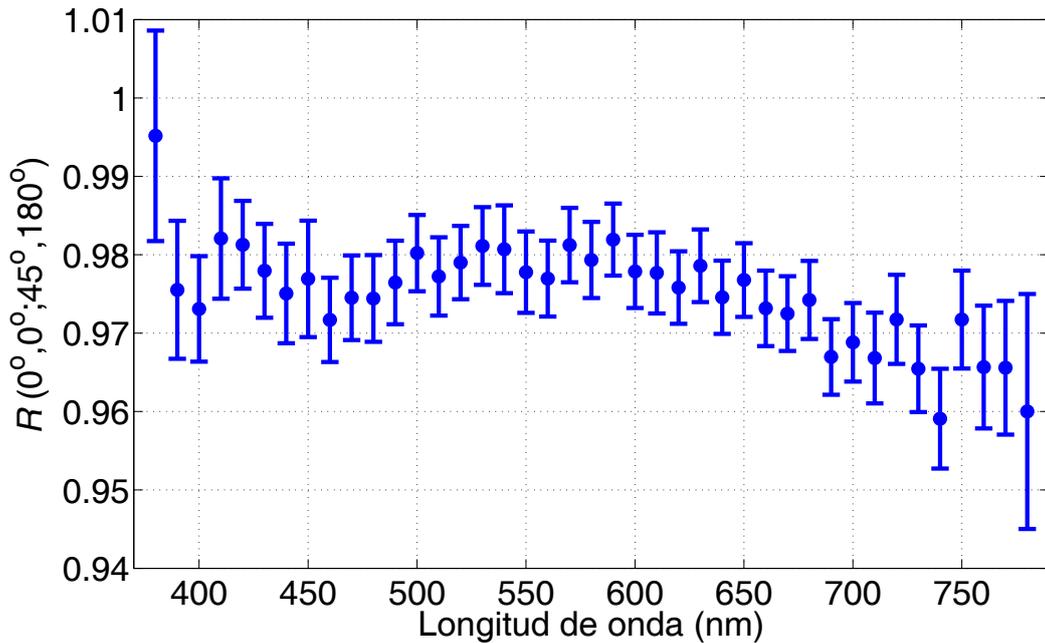


Figura 5.32: Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de Spectralon estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.8: Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ, 0^\circ:45^\circ, 180^\circ)$ del Spectralon.

Longitud de onda (nm)	Factor de reflectancia	Incertidumbre relativa
380	0,995	0,013
390	0,9755	0,0088
400	0,9731	0,0067
410	0,9821	0,0077
420	0,9813	0,0056
430	0,9780	0,0060
440	0,9751	0,0063
450	0,9769	0,0074
460	0,9717	0,0054
470	0,9745	0,0054
480	0,9744	0,0055
490	0,9765	0,0053
500	0,9802	0,0049
510	0,9772	0,0050
520	0,9790	0,0047
530	0,9811	0,0050
540	0,9807	0,0056
550	0,9778	0,0052
560	0,9770	0,0048
570	0,9812	0,0047
580	0,9793	0,0049
590	0,9819	0,0046
600	0,9779	0,0047
610	0,9777	0,0052
620	0,9758	0,0046
630	0,9786	0,0046
640	0,9746	0,0047
650	0,9768	0,0047
660	0,9732	0,0048
670	0,9725	0,0048
680	0,9742	0,0050
690	0,9670	0,0048
700	0,9688	0,0050
710	0,9668	0,0058
720	0,9718	0,0057
730	0,9655	0,0055
740	0,9591	0,0064
750	0,9717	0,0062
760	0,9657	0,0078
770	0,9656	0,0085
780	0,960	0,015

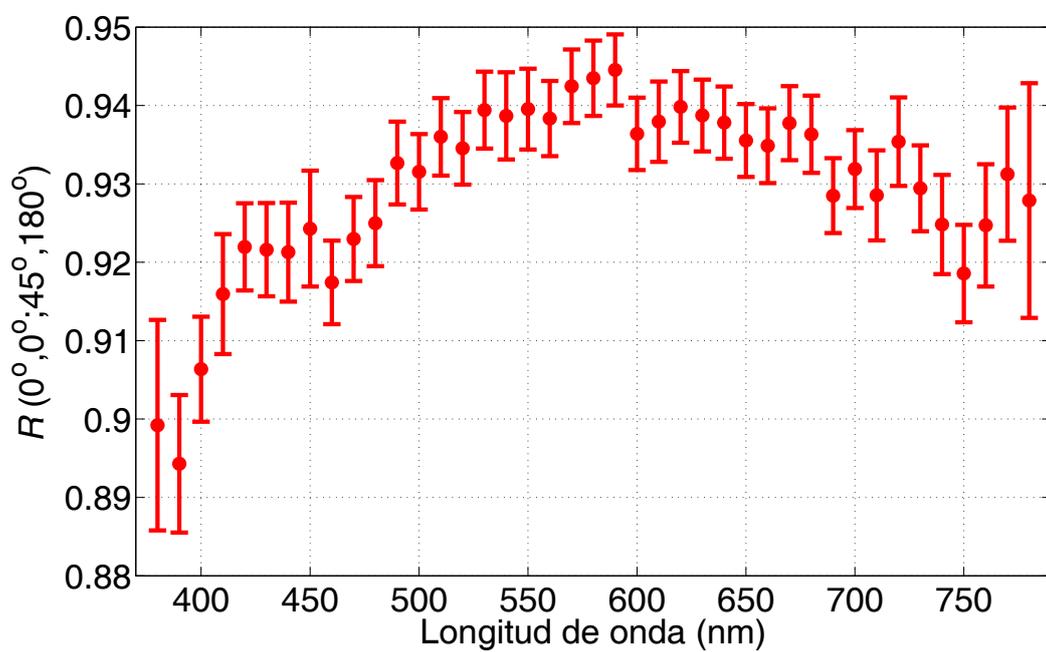


Figura 5.33: Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de blanco ruso mate estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.9: Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ, 0^\circ:45^\circ, 180^\circ)$ del blanco ruso mate.

Longitud de onda (nm)	Factor de reflectancia	Incertidumbre relativa
380	0,899	0,013
390	0,8943	0,0088
400	0,9064	0,0067
410	0,9159	0,0077
420	0,9220	0,0056
430	0,9216	0,0059
440	0,9213	0,0063
450	0,9243	0,0074
460	0,9174	0,0053
470	0,9230	0,0054
480	0,9250	0,0055
490	0,9327	0,0053
500	0,9315	0,0048
510	0,9360	0,0049
520	0,9345	0,0046
530	0,9394	0,0049
540	0,9387	0,0056
550	0,9395	0,0051
560	0,9383	0,0048
570	0,9425	0,0047
580	0,9435	0,0048
590	0,9445	0,0045
600	0,9364	0,0046
610	0,9379	0,0051
620	0,9398	0,0046
630	0,9387	0,0046
640	0,9378	0,0046
650	0,9355	0,0046
660	0,9349	0,0048
670	0,9377	0,0047
680	0,9363	0,0049
690	0,9285	0,0048
700	0,9319	0,0050
710	0,9285	0,0057
720	0,9354	0,0056
730	0,9294	0,0055
740	0,9248	0,0063
750	0,9186	0,0062
760	0,9247	0,0078
770	0,9312	0,0085
780	0,928	0,015

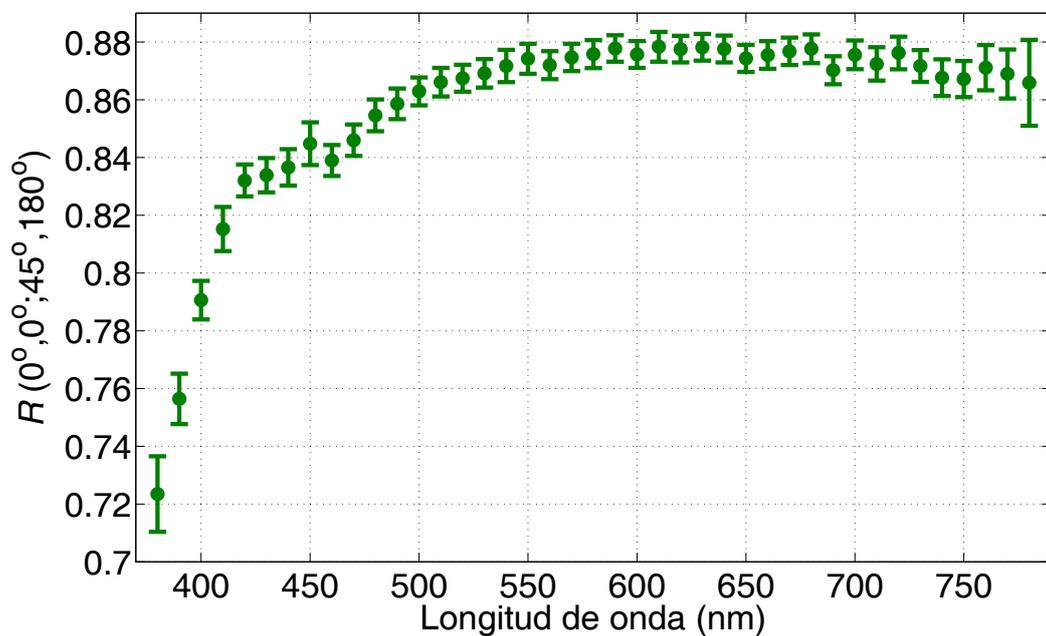


Figura 5.34: Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de blanco cerámico mate estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.10: Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ, 0^\circ:45^\circ, 180^\circ)$ del blanco cerámico mate.

Longitud de onda (nm)	Factor de reflectancia	Incertidumbre relativa
380	0,723	0,013
390	0,7564	0,0087
400	0,7906	0,0067
410	0,8152	0,0076
420	0,8320	0,0055
430	0,8339	0,0059
440	0,8366	0,0063
450	0,8448	0,0074
460	0,8390	0,0054
470	0,8460	0,0054
480	0,8546	0,0055
490	0,8586	0,0053
500	0,8629	0,0048
510	0,8661	0,0050
520	0,8674	0,0047
530	0,8692	0,0049
540	0,8717	0,0056
550	0,8742	0,0052
560	0,8720	0,0048
570	0,8747	0,0047
580	0,8758	0,0048
590	0,8777	0,0046
600	0,8757	0,0047
610	0,8783	0,0052
620	0,8775	0,0046
630	0,8782	0,0046
640	0,8776	0,0046
650	0,8743	0,0047
660	0,8755	0,0048
670	0,8768	0,0048
680	0,8777	0,0050
690	0,8702	0,0048
700	0,8756	0,0050
710	0,8724	0,0058
720	0,8762	0,0057
730	0,8717	0,0055
740	0,8676	0,0064
750	0,8672	0,0062
760	0,8711	0,0078
770	0,8689	0,0085
780	0,866	0,015

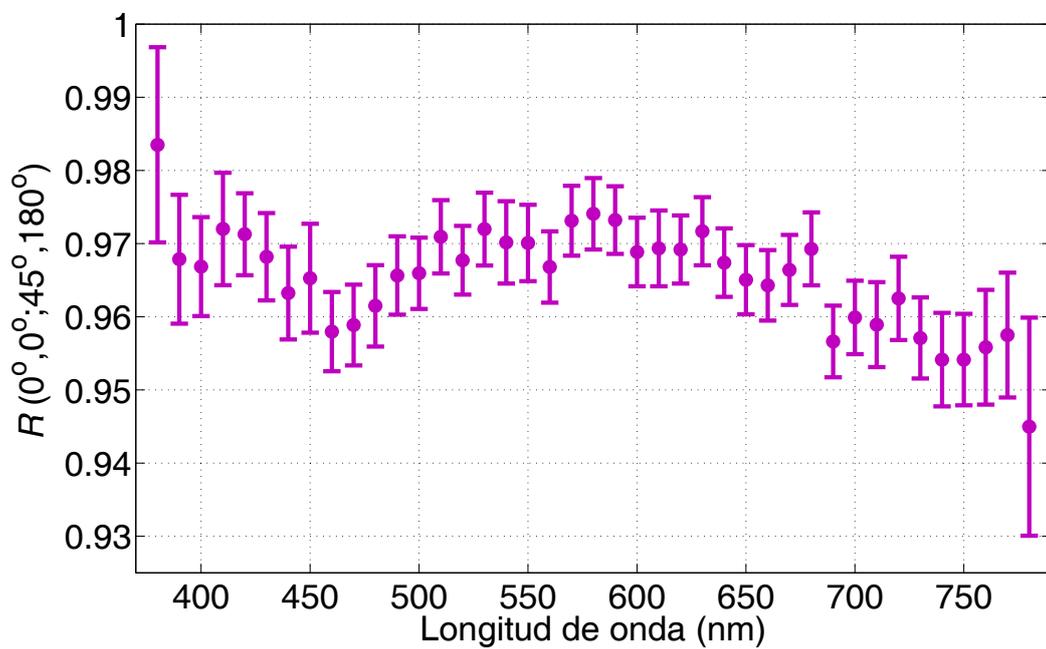


Figura 5.35: Factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ en función de la longitud de onda de la muestra de sulfato de bario estudiada. Las barras de error indican la incertidumbre relativa asociada a la medida.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.11: Valores espectrales del factor de reflectancia $R(0^\circ, 0^\circ:45^\circ, 180^\circ)$ de la pastilla de sulfato de bario.

Longitud de onda (nm)	Factor de reflectancia	Incertidumbre relativa
380	0,984	0,013
390	0,9679	0,0088
400	0,9669	0,0068
410	0,9720	0,0077
420	0,9713	0,0056
430	0,9682	0,0060
440	0,9632	0,0063
450	0,9653	0,0074
460	0,9580	0,0054
470	0,9589	0,0055
480	0,9615	0,0056
490	0,9656	0,0054
500	0,9659	0,0049
510	0,9709	0,0050
520	0,9677	0,0047
530	0,9720	0,0050
540	0,9702	0,0056
550	0,9701	0,0052
560	0,9668	0,0049
570	0,9731	0,0048
580	0,9741	0,0049
590	0,9732	0,0046
600	0,9688	0,0047
610	0,9693	0,0052
620	0,9692	0,0047
630	0,9717	0,0047
640	0,9674	0,0047
650	0,9651	0,0047
660	0,9643	0,0048
670	0,9664	0,0048
680	0,9693	0,0050
690	0,9566	0,0049
700	0,9599	0,0050
710	0,9589	0,0058
720	0,9625	0,0057
730	0,9571	0,0055
740	0,9541	0,0064
750	0,9541	0,0063
760	0,9558	0,0078
770	0,9575	0,0085
780	0,945	0,015

5.4.1.1. Comparación de la calibración de factor de reflectancia

Para contrastar el método de calibración desarrollado, se ha medido un patrón de referencia externa calibrado en el National Institute of Standards and Technology (NIST) (Multi-Angle White Reflectance Standard, Standard Reference Material[®] 2017). El material del patrón es vidrio de ópalo blanco (opal glass) con acabado en brillo (fig. 5.36) con un diámetro de 44 mm.



Figura 5.36: Patrón de referencia calibrado en el NIST.

Se realiza una medición de la BRDF, f_r , de este patrón para la condición $45^\circ:0^\circ$ en todo el rango visible y se calcula su factor de reflectancia, R , como se ha indicado en el apartado anterior:

$$R(45, 0; 0, 0/180) = \pi f_r(45, 0; 0, 0/180) \quad (5.13)$$

En la figura 5.37 se muestra el resultado obtenido para el factor de reflectancia en función de la longitud de onda. Las barras de error representan la incertidumbre relativa asociada a la medida.

Como se puede observar, el valor más probable a 380 nm está por encima de 1. Esto es una anomalía que se debe posiblemente a un error experimental en la calibración que se está investigando. En esta zona las medidas son más ruidosas. No obstante, la barra de incertidumbre está por debajo de 1.

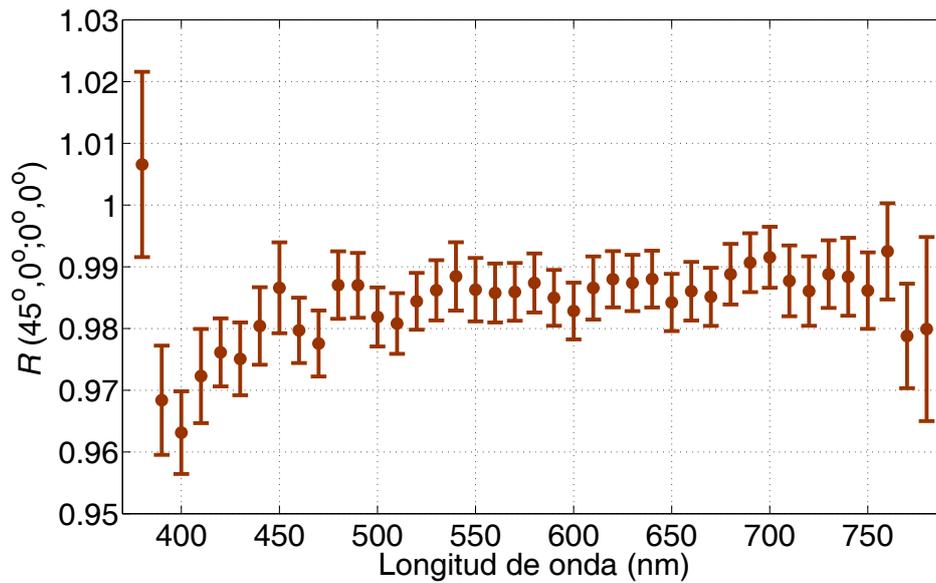


Figura 5.37: Factor de reflectancia $45^\circ:0^\circ$ en función de la longitud de onda del patrón (Multi-Angle White Reflectance Standard, Standard Reference Material[®] 2017). Las barras de error indican la incertidumbre relativa.

Para establecer la bondad de la calibración realizada, se define el criterio de error normalizado o índice de compatibilidad (C). Este criterio de aceptación es uno de los más comunes dentro de las comparaciones entre laboratorios. Para calcular el error normalizado, se utiliza la siguiente expresión:

$$C = \frac{|X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}|}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (5.14)$$

En este caso, X_{lab} es el valor medido con el goniospectrofotómetro, X_{ref} es el valor de referencia (certificado), U_{lab} es la incertidumbre expandida del resultado medido con el goniospectrofotómetro y U_{ref} es la incertidumbre expandida del valor de referencia. Se dice que los resultados son compatibles si:

$$C \leq 1 \quad (5.15)$$

En la tabla 5.12 se muestran los valores del factor de reflectancia $45^\circ:0^\circ$ obtenidos en el laboratorio y los del certificado de calibración junto con sus incertidumbres expandidas y el índice de compatibilidad correspondiente.

Tabla 5.12: Valores del factor de reflectancia $45^{\circ}:0^{\circ}$ del patrón de referencia obtenidos en el laboratorio y certificados por el NIST, así como el índice de compatibilidad de los mismos.

Longitud de onda (nm)	Gonioespectrofotómetro, GEFE		Valores certificados		Índice de compatibilidad
	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	
380	1,007	0,012	0,9560	0,0064	3,7
390	0,9684	0,0066	0,9640	0,0064	0,48
400	0,9631	0,0063	0,9700	0,0061	0,79
410	0,9723	0,0062	0,9740	0,0061	0,20
420	0,9761	0,0062	0,9750	0,0061	0,13
430	0,9751	0,0061	0,9770	0,0061	0,22
440	0,9804	0,0062	0,9770	0,0061	0,39
450	0,9866	0,0061	0,9790	0,0061	0,88
460	0,9797	0,0061	0,9820	0,0061	0,27
470	0,9776	0,0061	0,9840	0,0061	0,74
480	0,9870	0,0061	0,9840	0,0061	0,35
490	0,9870	0,0061	0,9850	0,0061	0,23
500	0,9819	0,0061	0,9860	0,0061	0,48
510	0,9808	0,0061	0,9860	0,0061	0,60
520	0,9844	0,0061	0,9860	0,0061	0,18

Tabla 5.12 – (Continuación) Factores de reflectancia, incertidumbres e índice de compatibilidad

Longitud de onda (nm)	Goniospectrofotómetro, GEFE		Valores certificados		Índice de compatibilidad
	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	
530	0,9862	0,0061	0,9860	0,0061	0,022
540	0,9884	0,0061	0,9860	0,0061	0,28
550	0,9863	0,0061	0,9850	0,0061	0,15
560	0,9858	0,0061	0,9840	0,0061	0,20
570	0,9859	0,0061	0,9830	0,0061	0,34
580	0,9874	0,0061	0,9820	0,0061	0,62
590	0,9850	0,0061	0,9810	0,0061	0,46
600	0,9828	0,0061	0,9810	0,0061	0,21
610	0,9866	0,0061	0,9800	0,0061	0,76
620	0,9880	0,0061	0,9800	0,0061	0,93
630	0,9874	0,0061	0,9800	0,0061	0,85
640	0,9880	0,0061	0,9810	0,0061	0,81
650	0,9842	0,0061	0,9810	0,0061	0,37
660	0,9860	0,0061	0,9820	0,0061	0,47
670	0,9851	0,0061	0,9820	0,0061	0,36
680	0,9888	0,0061	0,9830	0,0061	0,67

Tabla 5.12 – (Continuación) Factores de reflectancia, incertidumbres e índice de compatibilidad

Longitud de onda (nm)	Goniospectrofotómetro, GEFE		Valores certificados		Índice de compatibilidad
	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	Factor de reflectancia	Incertidumbre expandida	
690	0,9907	0,0061	0,9820	0,0061	1,0
700	0,9915	0,0061	0,9830	0,0061	0,99
710	0,9877	0,0061	0,9820	0,0061	0,66
720	0,9861	0,0062	0,9830	0,0061	0,35
730	0,9888	0,0061	0,9820	0,0061	0,79
740	0,9884	0,0062	0,9810	0,0061	0,85
750	0,9861	0,0062	0,9820	0,0061	0,47
760	0,9925	0,0062	0,9800	0,0061	1,4
770	0,9788	0,0063	0,9790	0,0061	0,024
780	0,9799	0,0070	0,9790	0,0061	0,10

5.4. Realización de patrones de medida

Asimismo, en la figura 5.38 se muestra el índice de compatibilidad en función de la longitud de onda. Como cabía de esperar, el resultado a 380 nm no es compatible (véase tabla 5.12) pues $C = 3,7$.

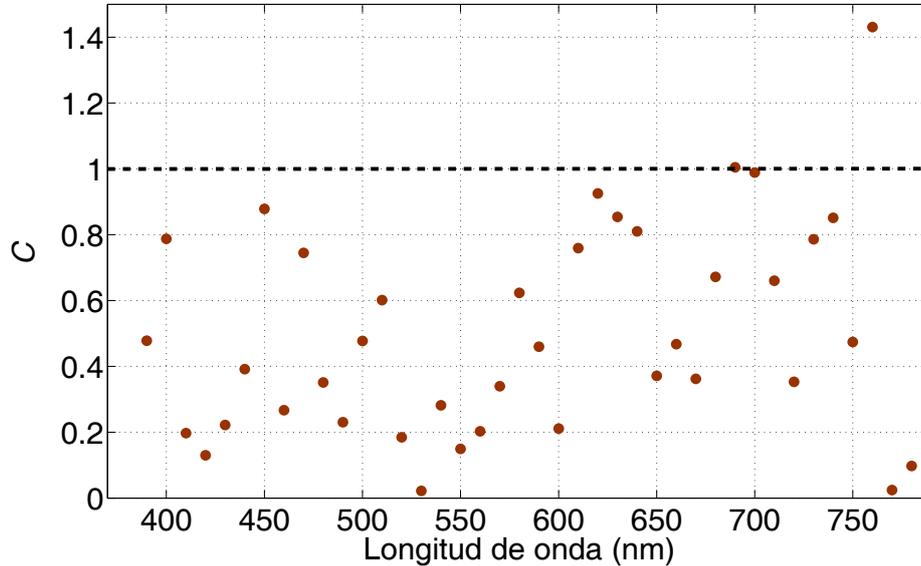


Figura 5.38: Índice de compatibilidad entre la calibración del laboratorio y la del NIST del patrón de referencia.

Examinando la gráfica de los valores del índice de compatibilidad C , se concluye que la calibración es compatible con la del NIST, aunque cabe destacar un punto singular, $\lambda = 760$ nm, donde no se cumple la condición ($C \leq 1$). Asimismo, en las longitudes de onda de 690 nm y 700 nm, el valor de C es muy próximo a 1. Es muy probable que esto se deba a la fuente de irradiancia, lámpara de xenón, pues tiene líneas de emisión (véase fig. 5.39) en esas zonas que introducen mayor error en la medición.

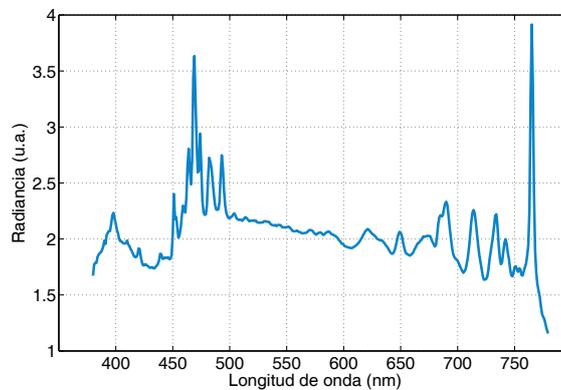


Figura 5.39: Espectro de la lámpara de xenón.

5.4.2. Patrón de reflectancia 0°:di

Validado el método de calibración de factor de reflectancia 45°:0° se puede, afrontar el método de calibración de un patrón de reflectancia 0°:di, a partir de la BRDF también.

En este caso, se generan sólo dos patrones de reflectancia 0°:di a partir de los materiales blancos Spectralon y cerámico mate.

Al igual que para el patrón de factor de reflectancia, no es necesario conocer la BRDF espectral completa de ambos objetos (Spectralon y blanco cerámico mate) para determinar la reflectancia 0°:di. La medida a realizar consiste en mantener la irradiación fija, normal a la superficie de la muestra, y barrer el ángulo de observación en toda la semiesfera. Esto es, tomando como ángulo polar, θ_s , entre 0° y 90° con un paso de 1° y un ángulo acimutal, ϕ_s , entre 0° y 360° con un paso de 30°, en el espectro visible (380 nm - 780 nm).

Como se ha visto en la calibración 45°:0°, hay algunos errores experimentales que no están bien corregidos, por ello hay que aplicar un factor de corrección a los valores de BRDF medidos. Este factor viene dado por el cociente entre el factor de reflectancia 45°:0° de los valores certificados, $R(45^\circ : 0^\circ)_{\text{cal}}$, y el factor de reflectancia de los valores medidos, $R(45^\circ : 0^\circ)_{\text{med}}$, de manera que, la BRDF espectral modificada, f'_r , es:

$$f'_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \kappa f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) \quad (5.16)$$

donde κ es el factor de corrección. Además, teniendo en cuenta el ajuste realizado en la zona de retrorreflexión (véase sección 5.3), la f_r se divide en dos partes: una, correspondiente a la región de retrorreflexión ($\theta_s < 8^\circ$), y la otra al resto ($\theta_s \geq 8^\circ$).

$$f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \begin{cases} f_{r_{8^\circ}} \cdot (1 + a e^{-b\theta_s}) & \text{si } \theta_s < 8^\circ \\ f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) & \text{si } \theta_s \geq 8^\circ \end{cases} \quad (5.17)$$

donde $f_{r_{8^\circ}} = \langle f_r(0, 0; 8^\circ, \phi_s; \lambda) \rangle_{\phi_s}$, a y b son los parámetros de ajuste (véase tabla 5.6) y θ_s se expresa en radianes. Ambas condiciones son independientes del ángulo acimutal de observación.

Teniendo en cuenta la ecuación (5.17) y la definición de la reflectancia direc-

5.4. Realización de patrones de medida

cional-hemisférica [4], la reflectancia 0° :di, ρ_{0° :di, se obtiene como:

$$\begin{aligned}\rho_{0^\circ$$
:di}(\lambda) &= \int_{2\pi} f'_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) d\Omega_s = \\ &= \kappa \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) \cos \theta_s \sin \theta_s d\theta_s d\phi_s\end{aligned}\quad (5.18)

Esta integral se calcula mediante una suma discreta; así pues, la expresión final de ρ_{0° :di queda:

$$\rho_{0^\circ$$
:di}(\lambda) = \kappa \Delta\theta_s \Delta\phi_s \sum_{\phi_s=0}^{2\pi} \sum_{\theta_s=0}^{\pi/2} f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) \cos \theta_s \sin \theta_s \quad (5.19)

donde $\Delta\theta_s$ es el paso tomado en la medida para el ángulo polar de observación y $\Delta\phi_s$ es el paso tomado en la medida para el ángulo acimutal de observación, 1° y 30° , respectivamente.

De acuerdo con la ecuación (5.19) y aplicando el método de derivadas parciales recomendado para el cálculo de la incertidumbre de medida de la norma JCGM 100:2008 [27], la incertidumbre asociada a la reflectancia, $u(\rho_{0^\circ$:di), viene dada por:

$$\begin{aligned}u^2(\rho_{0^\circ$$
:di) &= \left(\frac{\partial\rho_{0^\circ:di}}{\partial\kappa}\right)^2 u^2(\kappa) + \left(\frac{\partial\rho_{0^\circ:di}}{\partial f_r}\right)^2 u^2(f_r) + \left(\frac{\partial\rho_{0^\circ:di}}{\partial\theta_s}\right)^2 u^2(\theta_s) = \\ &= \left[\Delta\theta_s \Delta\phi_s \sum_{\phi_s=0}^{2\pi} \sum_{\theta_s=0}^{\pi/2} f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) \cos \theta_s \sin \theta_s\right]^2 u^2(\kappa) + \\ &+ \left[\kappa \Delta\theta_s \Delta\phi_s \sum_{\theta_s=0}^{\pi/2} \cos \theta_s \sin \theta_s\right]^2 u^2(f_r) + \\ &+ \left[\kappa \Delta\theta_s \Delta\phi_s \sum_{\phi_s=0}^{2\pi} \sum_{\theta_s=0}^{\pi/2} f_r(0, 0; \theta_s, \phi_s; \lambda) \cos(2\theta_s)\right]^2 u^2(\theta_s)\end{aligned}\quad (5.20)

donde $u^2(\kappa)$ es la suma cuadrática de cada una de las incertidumbres típicas asociadas a los factores de reflectancia, calibrado y medido, multiplicadas por sus coeficientes de sensibilidad, esto es:

$$\begin{aligned}u^2(\kappa) &= \left(\frac{\partial\kappa}{\partial R_{\text{cal}}}\right)^2 u^2(R_{\text{cal}}) + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial R_{\text{med}}}\right)^2 u^2(R_{\text{med}}) = \\ &= \left[\frac{1}{R_{\text{med}}}\right]^2 u^2(R_{\text{cal}}) + \left[-\frac{R_{\text{cal}}}{R_{\text{med}}^2}\right]^2 u^2(R_{\text{med}})\end{aligned}\quad (5.21)$$

La incertidumbre asociada a la BRDF espectral, $u^2(f_r)$, es la suma cuadrática de cada una de las incertidumbres asociadas a la medida de la BRDF y a los parámetros de ajuste del modelo exponencial en la región de retrorreflexión multiplicados por sus respectivos coeficientes de sensibilidad cuando $\theta_s < 8^\circ$; esto es:

$$\begin{aligned}
 u^2(f_r) &= \left(\frac{\partial f_r}{\partial f_{r_{8^\circ}}} \right)^2 u^2(f_{r_{8^\circ}}) + \left(\frac{\partial f_r}{\partial a} \right)^2 u^2(a) + \left(\frac{\partial f_r}{\partial b} \right)^2 u^2(b) + \left(\frac{\partial f_r}{\partial \theta_s} \right)^2 u^2(\theta_s) = \\
 &= \left[(1 + a e^{-b\theta_s}) \right]^2 u^2(f_{r_{8^\circ}}) + \left[f_{r_{8^\circ}} e^{-b\theta_s} \right]^2 u^2(a) + \\
 &\quad + \left[-a \theta_s f_{r_{8^\circ}} e^{-b\theta_s} \right]^2 u^2(b) + \left[-a b f_{r_{8^\circ}} e^{-b\theta_s} \right]^2 u^2(\theta_s) \quad (5.22)
 \end{aligned}$$

y cuando $\theta_s \geq 8^\circ$ es, sencillamente, la incertidumbre asociada a la medida, $u(f_r)$. Por último, $u(\theta_s)$ es la incertidumbre asociada al posicionamiento y está determinada en el capítulo 3.

En las figuras 5.40 y 5.41 se presenta la reflectancia 0° :di de los patrones de reflectancia difusa Spectralon y blanco cerámico mate con sus incertidumbres, respectivamente. Además, en las tablas 5.13 (Spectralon) y 5.14 (blanco cerámico mate) se muestran sus valores numéricos.

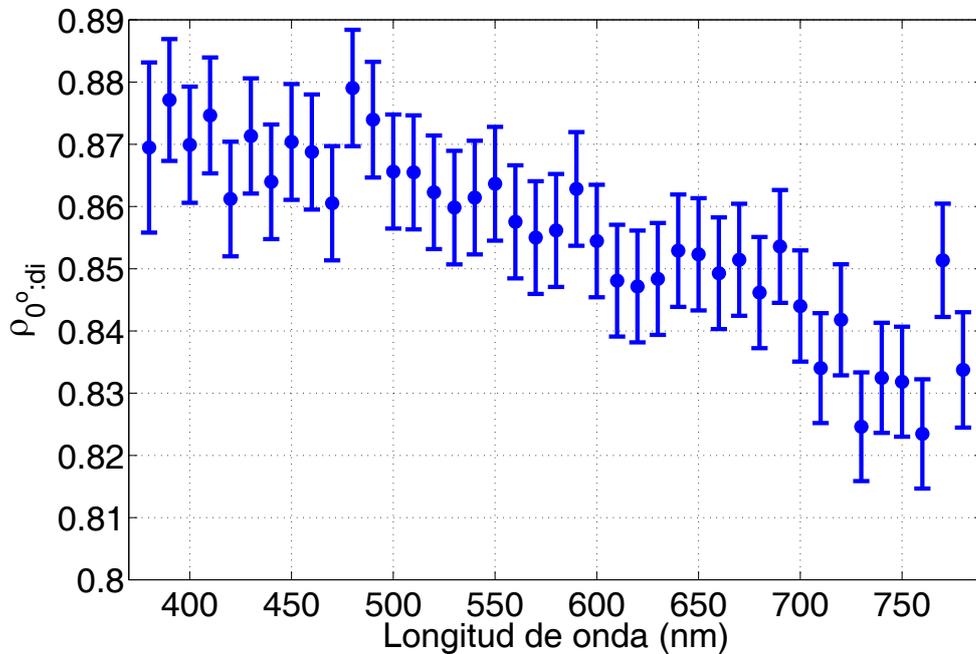


Figura 5.40: Reflectancia 0° :di junto con su incertidumbre de medida para la muestra de Spectralon.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.13: Reflectancia 0°:di junto con su incertidumbre de la muestra de Spectralon.

Longitud de onda (nm)	Reflectancia	Incertidumbre
380	0,869	0,014
390	0,8771	0,0098
400	0,8699	0,0093
410	0,8747	0,0093
420	0,8612	0,0092
430	0,8713	0,0093
440	0,8640	0,0092
450	0,8704	0,0093
460	0,8688	0,0093
470	0,8605	0,0092
480	0,8791	0,0093
490	0,8740	0,0093
500	0,8656	0,0092
510	0,8655	0,0092
520	0,8623	0,0091
530	0,8598	0,0091
540	0,8614	0,0091
550	0,8637	0,0091
560	0,8575	0,0091
570	0,8550	0,0091
580	0,8562	0,0091
590	0,8628	0,0091
600	0,8545	0,0090
610	0,8481	0,0090
620	0,8472	0,0090
630	0,8484	0,0090
640	0,8529	0,0090
650	0,8523	0,0090
660	0,8493	0,0090
670	0,8514	0,0090
680	0,8462	0,0089
690	0,8536	0,0091
700	0,8440	0,0089
710	0,8340	0,0088
720	0,8418	0,0089
730	0,8246	0,0087
740	0,8325	0,0088
750	0,8318	0,0088
760	0,8235	0,0088
770	0,8514	0,0091
780	0,8337	0,0093

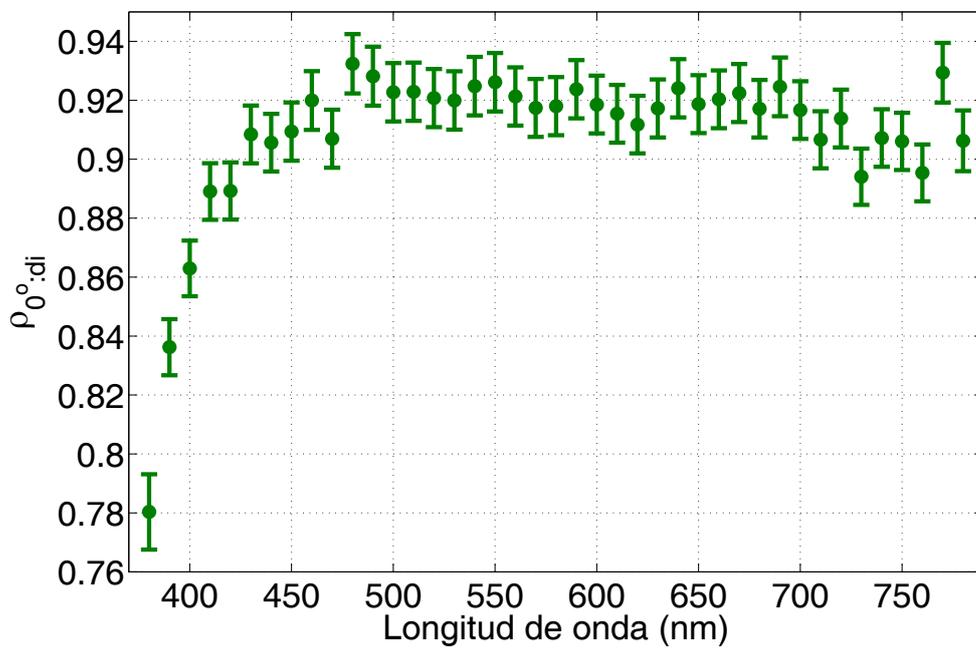


Figura 5.41: Reflectancia $0^{\circ}:di$ junto con su incertidumbre de medida para la muestra de blanco cerámico mate.

5.4. Realización de patrones de medida

Tabla 5.14: Reflectancia 0° :di junto con su incertidumbre de la muestra blanca cerámica mate.

Longitud de onda (nm)	Reflectancia	Incertidumbre
380	0,780	0,013
390	0,8362	0,0095
400	0,8629	0,0094
410	0,8890	0,0096
420	0,8892	0,0097
430	0,9084	0,0098
440	0,9056	0,0098
450	0,9094	0,0099
460	0,920	0,010
470	0,9070	0,0099
480	0,932	0,010
490	0,928	0,010
500	0,9227	0,0099
510	0,9229	0,0099
520	0,9208	0,0099
530	0,9199	0,0099
540	0,9248	0,0099
550	0,9261	0,0099
560	0,9213	0,0099
570	0,9174	0,0098
580	0,9180	0,0098
590	0,9237	0,0099
600	0,9186	0,0098
610	0,9154	0,0098
620	0,9117	0,0098
630	0,9172	0,0098
640	0,9241	0,0099
650	0,9187	0,0098
660	0,9203	0,0098
670	0,9225	0,0098
680	0,9171	0,0098
690	0,925	0,010
700	0,9167	0,0098
710	0,9066	0,0097
720	0,9138	0,0098
730	0,8941	0,0095
740	0,9072	0,0098
750	0,9060	0,0097
760	0,8954	0,0096
770	0,929	0,010
780	0,906	0,010

Los valores de la muestra de Spectralon son menores que los que se encuentran habitualmente en la literatura. Esto se debe a que esta muestra está envejecida y ha disminuido su reflectancia.

Capítulo 6

Medidas espectrofotométricas de objetos gonioaparentes

Contenido

6.1. Descripción de objetos gonioaparentes	142
6.2. Procedimiento de medida y caracterización	144
6.3. Resultados	145
6.4. Discusión	157

Los recubrimientos con pigmentos de efecto especial [54] pueden cambiar considerablemente el color con la configuración geométrica de irradiación/observación, tanto en claridad como en croma y, a diferencia de los recubrimientos metálicos, en tono. Esta capacidad de cambio de color los hace muy atractivos para la industria, reuniones/congresos científicos, etc., con aplicaciones tan diversas como pinturas para automóviles, cosmética o, con un propósito más funcional, para la lucha contra la falsificación de papel moneda [55, 56, 57, 58, 59, 60].

Este tipo de recubrimientos se compone de pequeñas láminas o escamas de pigmentos de efecto especial engastadas en un sustrato transparente. Estas láminas, con formas irregulares y diámetros entre $5 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, están colocadas horizontalmente produciendo interferencia debido a su estructura en capas. Como tienden a estar paralelas a la superficie del recubrimiento, la reflectancia es mayor en la dirección especular.

En general, estos recubrimientos se modelan como una combinación de tres capas diferentes: una capa transparente (*clear coat*), una capa intermedia donde se encuentran los pigmentos y una capa base (*base coat*). El efecto multicolor se

6.1. Descripción de objetos gonioaparentes

produce por la interferencia de la luz sobre esta estructura en capas [56, 61, 62]. La componente especular de la reflexión se produce, principalmente, en la capa transparente, la reflexión difusa en la capa base y la variación de tono en la región intermedia, la cual refleja parte de la luz en la dirección especular.

Su creciente popularidad exige el desarrollo de nuevas técnicas e instrumentos para caracterizarlos [25, 56, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71], esto es, para determinar la relación entre las variables de color de los recubrimientos (distribución espectral, tono o croma) y las diferentes configuraciones geométricas de irradiación/observación tanto para diferentes iluminantes como fuentes de luz reales [72]. La solución global de este problema yace en el conocimiento completo de la BRDF espectral porque esta función de distribución permite calcular la reflectancia espectral completa y, por tanto, el color a cualquier configuración geométrica y distribución espectral de irradiancia [4]. La medida de la BRDF espectral requiere instrumentos complejos y totalmente automatizados para un amplio rango de geometrías de irradiación/observación, que sólo son accesibles para algunos laboratorios bien equipados en la actualidad. Además, también se deben desarrollar marcos conceptuales apropiados con el fin de representar y comprender las medidas multiangulares.

Por tanto, la medida de este tipo de objetos de color es una aplicación inmediata para el gonioespectrofotómetro desarrollado. En este capítulo se presentan y caracterizan espectral y angularmente dos materiales con estas peculiaridades como ejemplos de la gran variedad de recubrimientos surgidos en los últimos años.

6.1. Descripción de objetos gonioaparentes

Los materiales gonioaparentes que se están desarrollando en la actualidad tienen propiedades determinadas y exclusivas que los hacen diferentes entre sí. Sin embargo, es posible desarrollar procedimientos de caracterización y evaluación comunes mientras compartan el mismo tipo de estructura, descrita en párrafos anteriores. Un claro ejemplo son las dos muestras gonioaparentes que se estudian en esta sección, aunque distintas, actúan como arquetipo extrapolable a la extensa gama de materiales.

Colorstream[®] T20-02 WNT Arctic Fire y Colorstream[®] T20-04 WNT Lapis Sunlight, manufacturados por Merck, se basan en estructuras laminares fabricadas sintéticamente, recubiertas con dióxido de titanio. En el caso del Arctic Fire, el

pigmento muestra un cambio de color que va desde el turquesa hasta el rojo metálico pasando por el plata brillante [73] (fig. 6.1).



Figura 6.1: Aspecto de la muestra Colorstream[®] T20-02 WNT Arctic Fire en dos orientaciones diferentes.

En el caso del Lapis Sunlight se observa un cambio de color que va desde el oro al azul oscuro pasando por un elegante verde plateado [74] (fig. 6.2).



Figura 6.2: Aspecto de la muestra Colorstream[®] T20-04 WNT Lapis Sunlight en dos orientaciones diferentes.

6.2. Procedimiento de medida y caracterización

El color de un objeto se determina por la radiación óptica reflejada que, a su vez, está determinada en cada geometría a partir de la integración pertinentemente ponderada de la BRDF espectral, f_r . Pero como ya se sabe, la BRDF espectral es una función compleja porque envuelve una gran cantidad de datos, que hacen tediosa la tarea de obtención del color. En este caso, se ha medido la BRDF en 448 configuraciones angulares diferentes. Cada una de ellas corresponde con una combinación específica de θ_i y θ_s (ángulos: 0° , 10° , 20° , 30° , 40° , 50° , 60° y 70°), ϕ_i (toma como único valor 0°) y ϕ_s (ángulos: 0° , 30° , 60° , 90° , 120° , 150° y 180°). Con el fin de simplificar este problema, la BRDF espectral se puede expresar como una combinación lineal de un número pequeño de distribuciones espectrales con unos coeficientes de ponderación dependientes de la geometría de irradiación/observación (véase capítulo 4). Estas distribuciones espectrales se pueden determinar con diferentes condiciones de contorno. Utilizando el procedimiento descrito en la sección 5.1.1, para el estudio de los patrones de reflectancia difusa, la BRDF espectral se puede expresar como una suma de componentes, donde las variables espectrales y geométricas se separan como se muestra a continuación:

$$f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \langle f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \rangle_\lambda [1 + \sum_{j=1}^M c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) H_j(\lambda)] \quad (6.1)$$

Esta ecuación corresponde a la multiplicación de dos factores: el promedio espectral de f_r ($\langle f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \rangle_\lambda$), únicamente con dependencia angular, y la suma de $M + 1$ sumandos o componentes (dentro de los corchetes), siendo el primer elemento la unidad. Cada sumando se factoriza en dos: uno que contiene la información espectral, $H_j(\lambda)$ (con valor promedio 0 y desviación típica 1), y otro factor que contiene la información geométrica, $c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$, considerado como el peso de cada distribución espectral en cada geometría de medida.

Los autoespectros $H_j(\lambda)$ y los autovectores $c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ se calculan como se explica en la sección 4.3 aplicando el PCA sobre los datos experimentales relativos:

$$f_{r,\text{rel}}(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda) = \frac{f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s; \lambda)}{\langle f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \rangle_\lambda} - 1 \quad (6.2)$$

Además, para facilitar la interpretación cromática de los resultados, se utiliza el criterio $\sum_{j=1}^M c_j(\lambda) \geq 0$, esto es, tanto c_j como H_j se multiplicarán por -1 si $\sum_{j=1}^M c_j(\lambda)$ es menor que 0.

6.3. Resultados

Los valores de $\langle f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \rangle_\lambda$, calculados a partir de las medidas, se muestran en las figuras 6.3 (medidas en el plano de incidencia) y 6.4 (medidas fuera del plano de incidencia) para el material denominado Arctic Fire, y en las figuras 6.5 (medidas en el plano de incidencia) y 6.6 (medidas fuera del plano de incidencia) para el material denominado Lapis Sunlight. Cada una de estas gráficas corresponde a los diferentes valores de θ_i . Recordar que el semiplano que contiene la dirección de incidencia ($\phi_s = 0^\circ$) corresponde a los valores negativos de θ_s y el semiplano que contiene la dirección especular ($\phi_s = 180^\circ$) corresponde a los valores positivos de θ_s . Para facilitar la comparación, se dibuja el valor ideal constante $1/\pi$, es decir, el valor de la BRDF para el difusor perfecto (PRD). En la representación de la situación fuera del plano de incidencia se exhiben dos semiplanos de 30° respecto al plano de incidencia, los valores negativos de θ_s corresponden al semiplano en el que $\phi_s = 30^\circ$ y los valores positivos de θ_s corresponden al semiplano en el que $\phi_s = 150^\circ$.

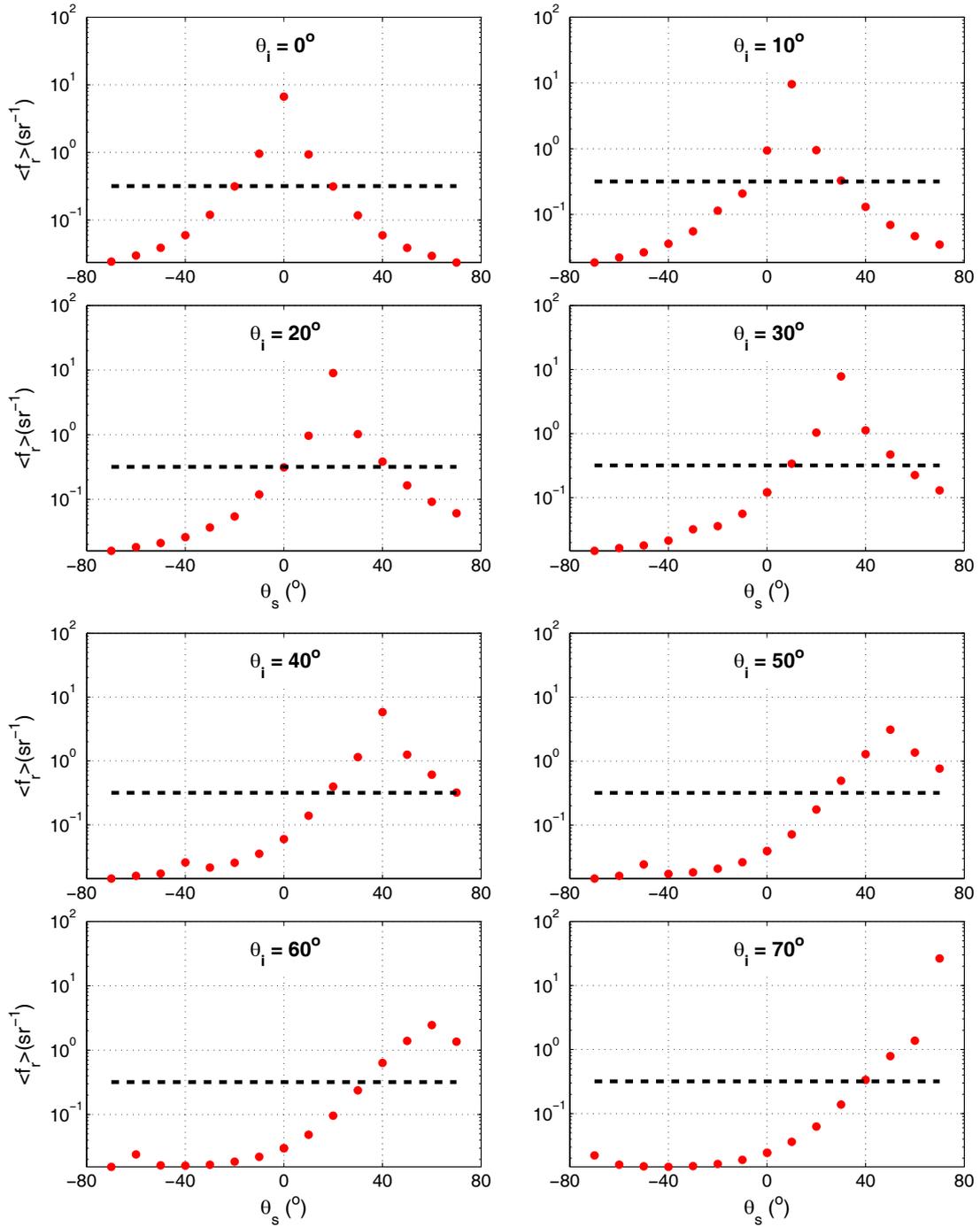


Figura 6.3: Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Arctic Fire versus θ_s en el plano de incidencia ($0^\circ:180^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia.

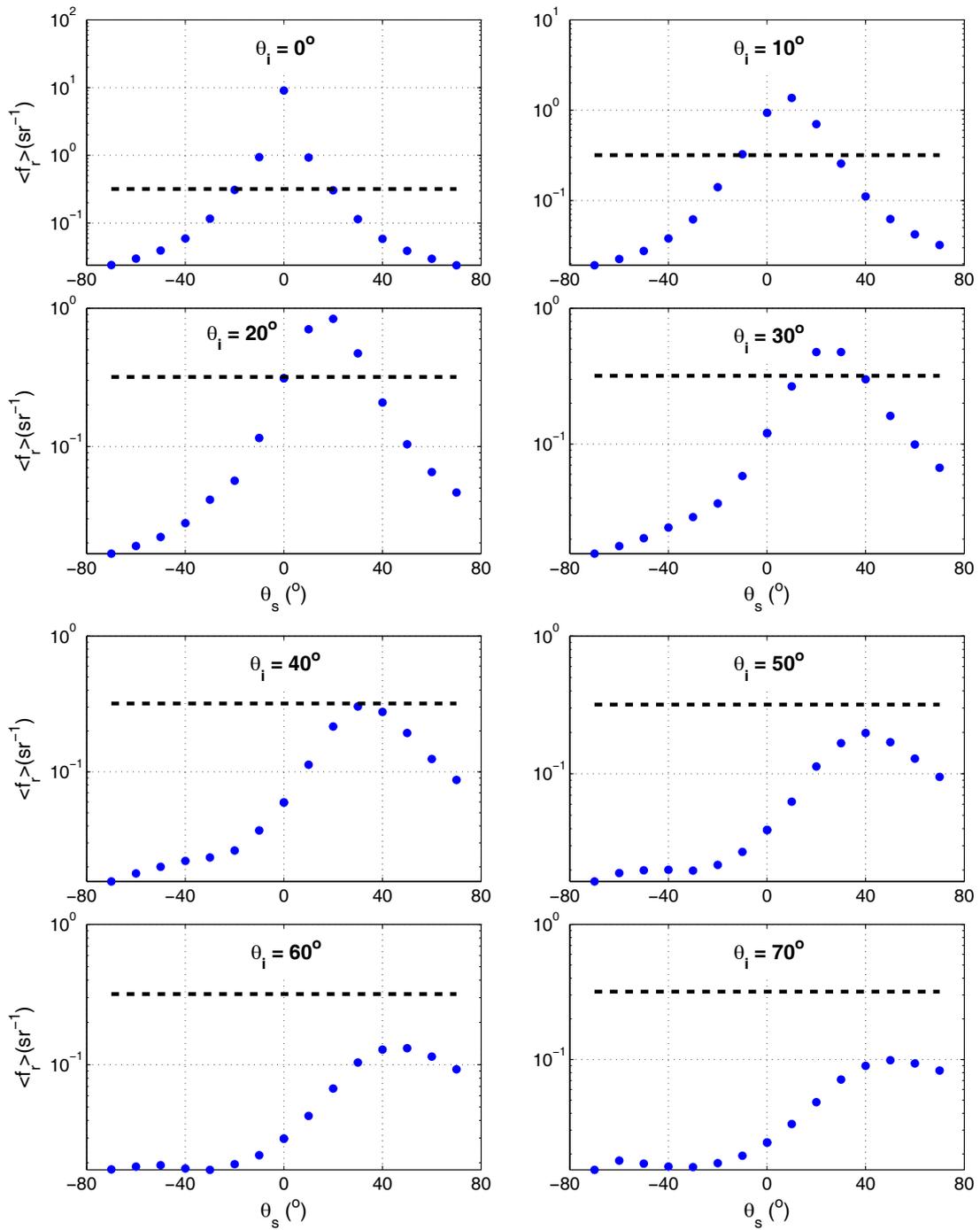


Figura 6.4: Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Arctic Fire versus θ_s en dos semiplanos fuera del plano de incidencia ($30^\circ:150^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia.

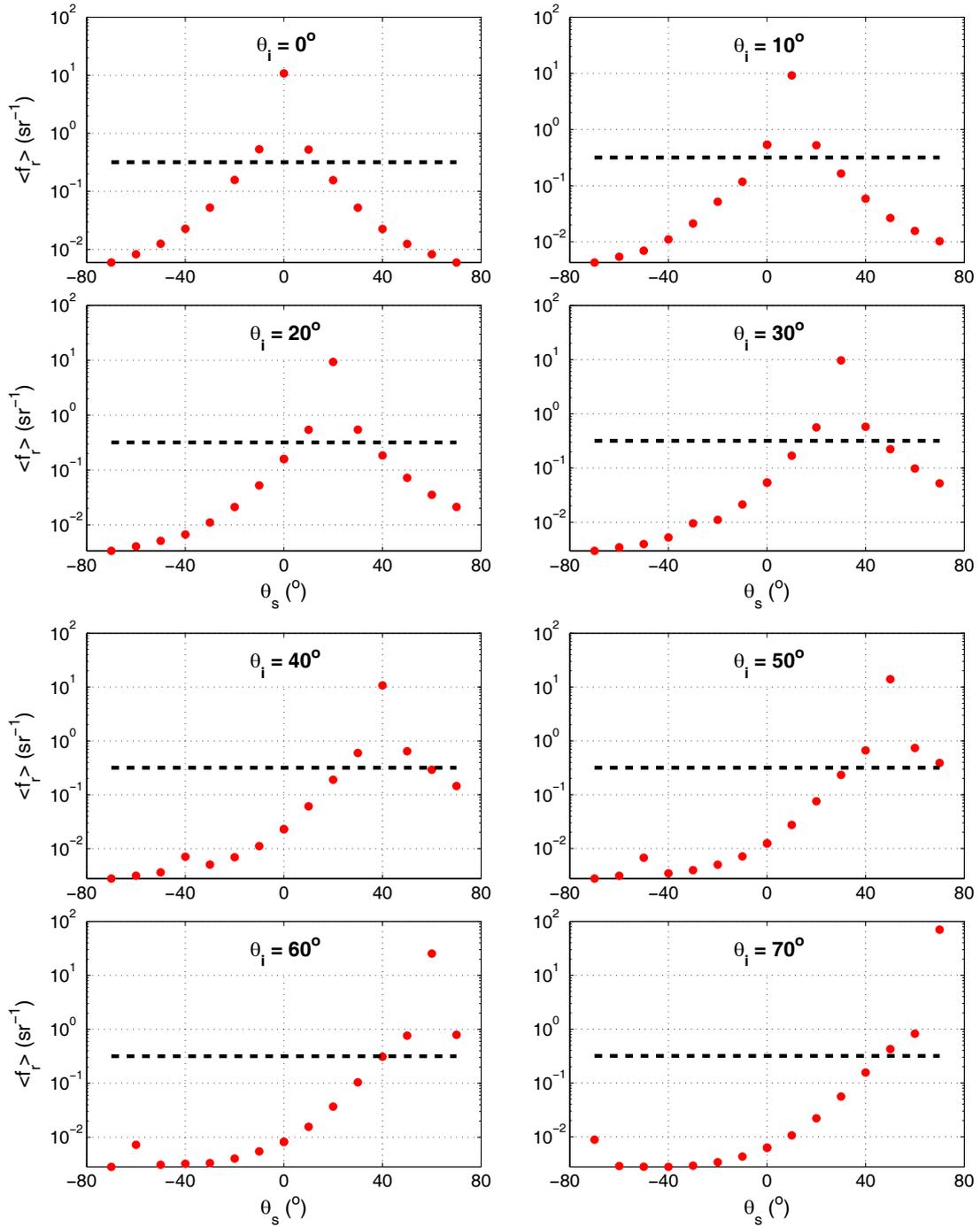


Figura 6.5: Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Lapis Sunlight versus θ_s en el plano de incidencia ($0^\circ:180^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia.

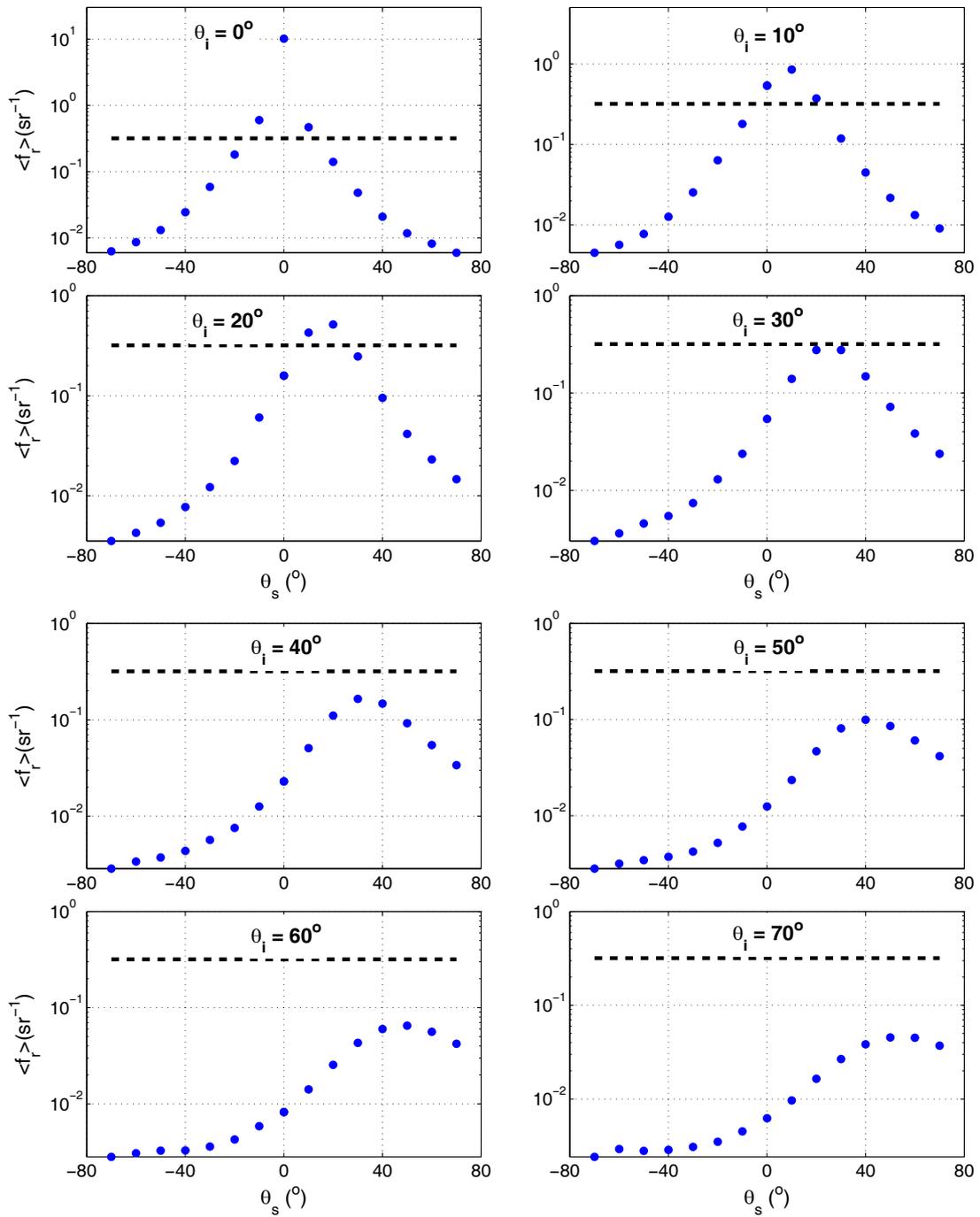


Figura 6.6: Representación del promedio espectral de $f_r(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s)$ de la muestra Lapis Sunlight versus θ_s en dos semiplanos fuera del plano de incidencia ($30^\circ:150^\circ$) para distintos ángulos polares de incidencia.

6.3. Resultados

Se observa un máximo en la dirección especular para todos los θ_i en ambos materiales. En el plano de incidencia, esta reflexión especular de la BRDF es menos pronunciada y decrece conforme aumentan los ángulos polares de observación en el Arctic Fire mientras que para el Lapis Sunlight mantiene su comportamiento en todo momento. Fuera del plano de incidencia, estos máximos se suavizan y están por debajo del valor constante del difusor perfecto conforme aumenta θ_i .

Las figuras 6.7 y 6.8 presentan las cuatro componentes principales de $H_j(\lambda)$ que contienen el 99,4 % para el Arctic Fire y el 99,9 % para el Lapis Sunlight de la varianza relativa total de los datos, ordenados de mayor a menor varianza. El 0,6 % y el 0,1 % restantes de la varianza, respectivamente, no contienen información espectral importante; por tanto, la ecuación (6.1) de la f_r se escribe utilizando solamente estas cuatro componentes para cada uno de los materiales.

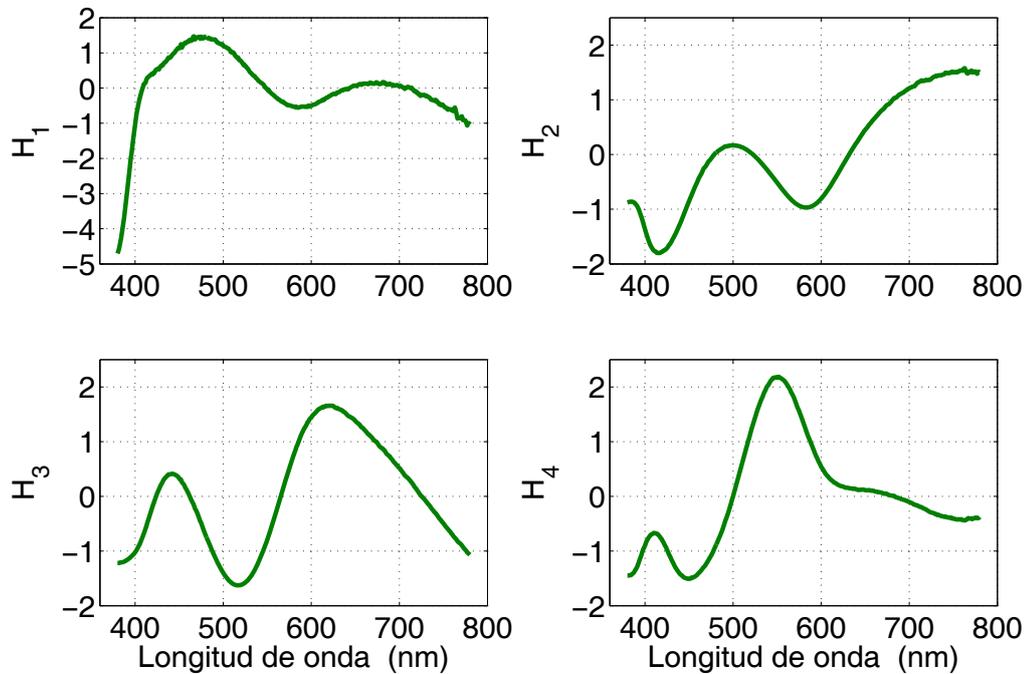


Figura 6.7: Representación de las cuatro componentes $H_j(\lambda)$ que contienen el 99,4 % de la varianza relativa total del Arctic Fire.

En el Arctic Fire, $H_1(\lambda)$ tiene un máximo absoluto en 467 nm, un mínimo relativo en 585 nm, un máximo relativo en 681 nm y decae fuertemente por debajo de 430 nm (véase fig. 6.7). $H_2(\lambda)$ tiene un máximo relativo en 499 nm, un mínimo absoluto en 415 nm y otro relativo en 583 nm y crece hacia longitudes de onda largas, produciendo enrojecimiento cuando aumenta el peso c_2 . $H_3(\lambda)$ tiene un máximo absoluto en 620 nm, un máximo relativo en 442 nm con una altura que corresponde a la mitad del máximo absoluto y un mínimo en 517 nm. Finalmente,

$H_4(\lambda)$ tiene su máximo absoluto en 549 nm, un máximo relativo en 410 nm, un mínimo en 449 nm y decrece hacia longitudes de onda largas.

En lo que respecta al Lapis Sunlight, $H_1(\lambda)$ tiene un máximo absoluto en 403 nm, un mínimo relativo en 444 nm, un máximo relativo en 504 nm, decrece hacia longitudes de onda largas y decae fuertemente por debajo del máximo absoluto (véase fig. 6.8). $H_2(\lambda)$ tiene un máximo relativo en 390 nm, un mínimo absoluto en 448 nm y un máximo absoluto en 577 nm. $H_3(\lambda)$ tiene un máximo absoluto en 406 nm, un máximo relativo en 648 nm cuya altura es cinco veces menor que la máxima y un mínimo en 494 nm. $H_4(\lambda)$ tiene su máximo y mínimo absolutos en 427 nm y en 393 nm, respectivamente, y un máximo y un mínimo relativos en 619 nm y en 475 nm, respectivamente.

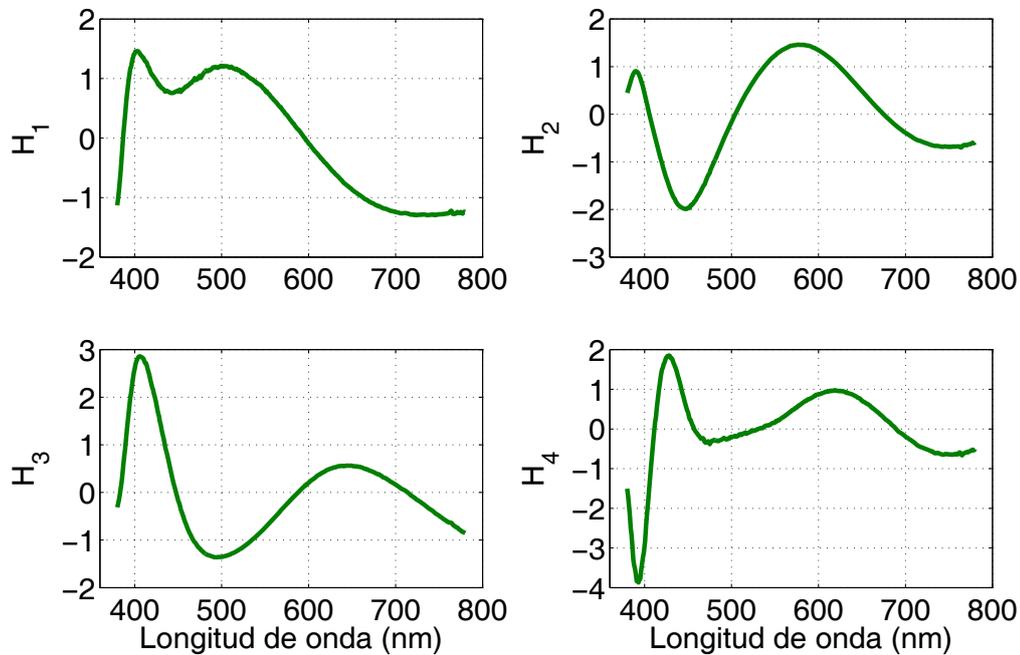


Figura 6.8: Representación de las cuatro componentes $H_j(\lambda)$ que contienen el 99,9 % de la varianza relativa total del Lapis Sunlight.

Seguidamente, se representan los correspondientes pesos c_j en las diferentes configuraciones geométricas para el Arctic Fire en el plano de incidencia y fuera de él, figuras 6.9 y 6.10, respectivamente, y para el Lapis Sunlight en las figuras 6.11 y 6.12, respectivamente.

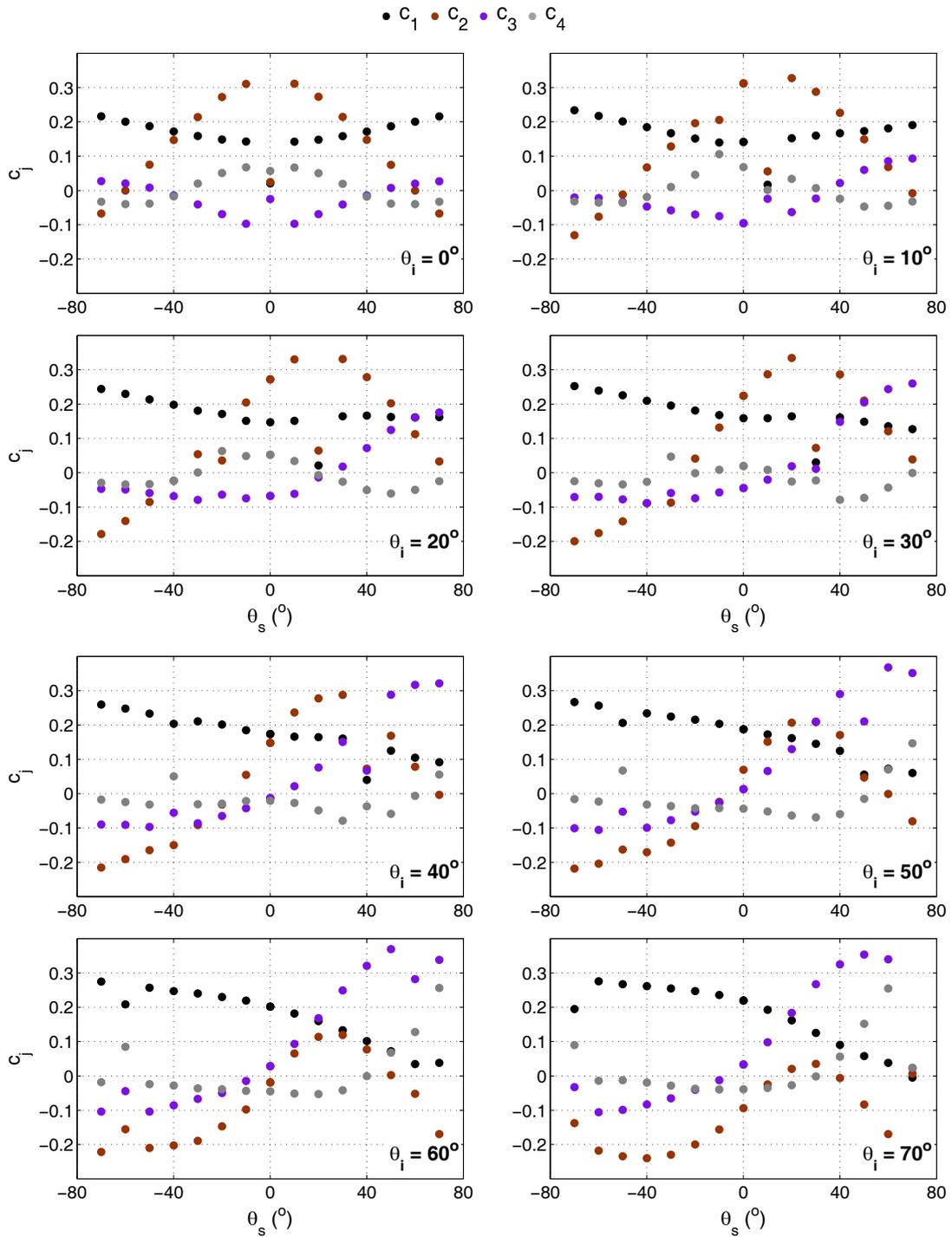


Figura 6.9: Pesos c_1 , c_2 , c_3 y c_4 correspondientes a H_1 , H_2 , H_3 y H_4 , respectivamente, en el plano de incidencia, para la muestra Arctic Fire.

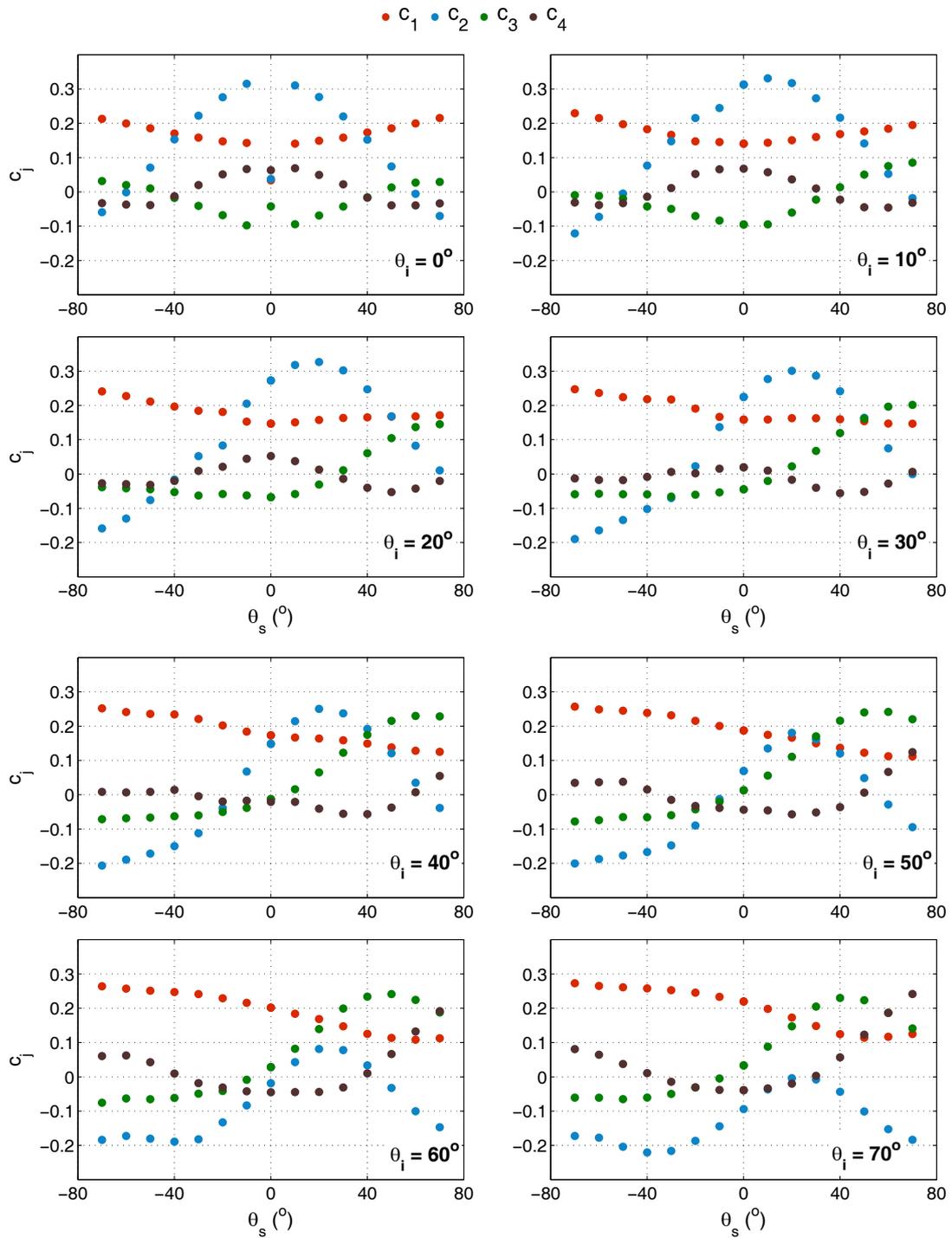


Figura 6.10: Pesos c_1 , c_2 , c_3 y c_4 correspondientes a H_1 , H_2 , H_3 y H_4 , respectivamente, fuera del plano de incidencia, para la muestra Arctic Fire.

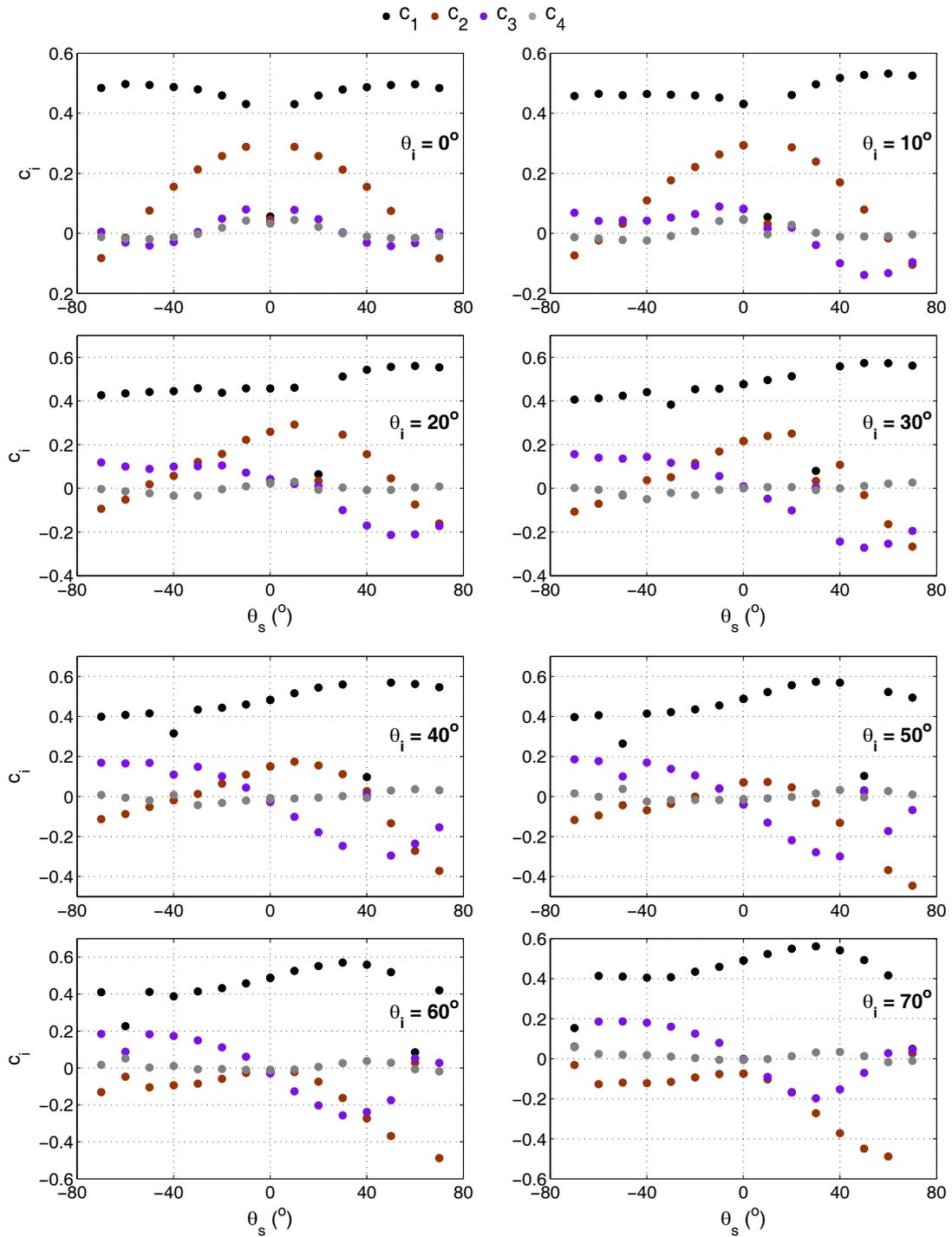


Figura 6.11: Pesos c_1 , c_2 , c_3 y c_4 correspondientes a H_1 , H_2 , H_3 y H_4 , respectivamente, en el plano de incidencia, para la muestra Lapis Sunlight.

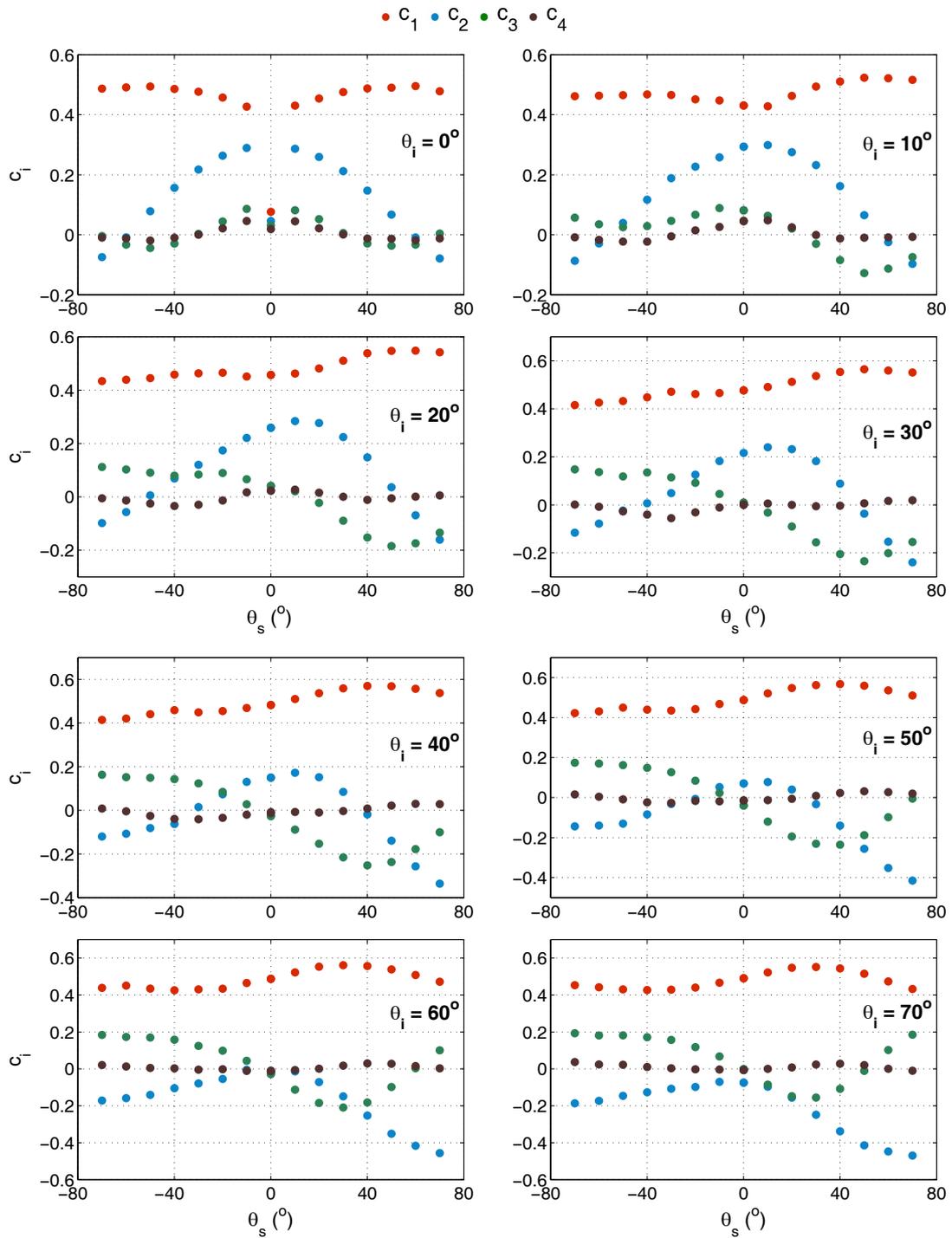


Figura 6.12: Pesos c_1 , c_2 , c_3 y c_4 correspondientes a H_1 , H_2 , H_3 y H_4 , respectivamente, fuera del plano de incidencia, para la muestra Lapis Sunlight.

6.3. Resultados

En la figura 6.9 se observa que los pesos c_j tienen diferentes comportamientos entre semiplanos. En el primer semiplano (θ_s negativos), el comportamiento es más homogéneo: c_1 es el peso dominante y c_3 y c_4 no cambian demasiado. La tendencia de c_2 cambia mucho más con θ_i . Además, para $\theta_i < 40^\circ$, su valor puede ser incluso mayor que el valor de c_1 , mientras que para θ_i mayores, su valor es comparable con c_3 y c_4 . En el segundo semiplano (θ_s positivos), el comportamiento relativo de estos pesos es diferente: c_1 y c_2 disminuyen con θ_i , mientras que c_3 y c_4 aumentan. c_1 es el peso que menos varía con el ángulo de observación, decreciendo monótonamente cuando este ángulo aumenta, excepto en los mínimos aparecidos en ángulos especulares. Por otra parte, los máximos y mínimos relativos para algunos pesos se observan tanto en la configuración especular como en la retrorreflexión.

La representación de los coeficientes de ponderación fuera del plano de incidencia para el Arctic Fire muestra una estructura similar al comportamiento de los mismo dentro del plano de incidencia (véase fig. 6.10). La única diferencia es que, excepto para $\theta_i = 0^\circ$, no aparecen los típicos picos de la reflexión especular y la retrorreflexión.

Para el Lapis Sunlight se procede a realizar una descripción similar de los pesos en el plano de incidencia (véase fig. 6.11). Claramente, se observa que el peso dominante en todas las configuraciones geométricas es c_1 (al igual que para el Arctic Fire pero con mayor predominio). c_3 y c_4 tienen comportamientos parecidos y no producen grandes cambios, pero c_3 siempre se mantiene próximo a 0 mientras que c_4 oscila en torno a c_3 : en el primer semiplano (θ_s negativos) se sitúa por encima y en el segundo semiplano (θ_s positivos) está por debajo. c_2 tiende a seguir al pico especular, suavizando su comportamiento conforme aumenta θ_i . Además, los mínimos y máximos relativos para los pesos se observan tanto en la configuración especular (para todo θ_i) como en la retrorreflexión (a partir de $\theta_i = 30^\circ$).

Fuera del plano de incidencia (véase fig. 6.12) se observa un comportamiento idéntico al analizado en el plano de incidencia con la excepción de no apreciar los máximos y mínimos relativos en las posiciones de las configuraciones especular y de retrorreflexión.

6.4. Discusión

El PCA identifica cuatro componentes principales con varianzas relevantes. La mayor diversidad de la BRDF espectral obtenida a diferentes configuraciones geométricas se reproduce como una combinación lineal de sólo estas cuatro componentes. Por lo tanto, estas componentes permiten calcular el color de la superficie a cualquier geometría de irradiación/observación.

La separación de las variables espectrales de las geométricas simplifica muchos cálculos. Por ejemplo, en el cálculo de la reflectancia espectral o factor de reflectancia/radiancia espectral que, por norma general, requieren de una doble integral en coordenadas esféricas para cada longitud de onda [4], se simplifica porque el número de integrales se reduce al número de pesos c_j , cuatro para cada una de estas muestras. Por tanto, la reflectancia o el factor de reflectancia/radiancia se representarán como una combinación lineal de las componentes H_j con sus pesos c_j .

Esta representación de la BRDF facilita la interpretación de la variación del color en función de la configuración geométrica de irradiación/observación de recubrimientos con pigmentos de efecto especial y es un formalismo sencillo que puede ser de ayuda para desarrollar modelos de la BRDF de este tipo de superficies o para determinar un conjunto mínimo significativo de configuraciones angulares de medida.

A modo de ejemplo con el fin de interpretar mejor la apariencia visual de los objetos gonioparentes, se calcula el factor de radiancia espectral hemisférico-direccional (HD) usando los resultados del PCA mostrados en las figuras anteriores. Este factor de radiancia espectral se refiere a la radiancia en una dirección dada cuando la superficie está iluminada desde todas las direcciones, aproximación de una situación muy cotidiana como es la irradiación de la luz solar.

Los pesos $C_{\text{HD},j}$, calculados en la doble integral:

$$\begin{aligned} C_{\text{HD},j}(\theta_s, \phi_s) &= \int_{2\pi} c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) d\Omega_i = \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} c_j(\theta_i, \phi_i; \theta_s, \phi_s) \cos \theta_i \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i \quad (6.3) \end{aligned}$$

que corresponden al factor de radiancia HD, se presentan en las figuras 6.13 y 6.14 en función de la dirección de observación.

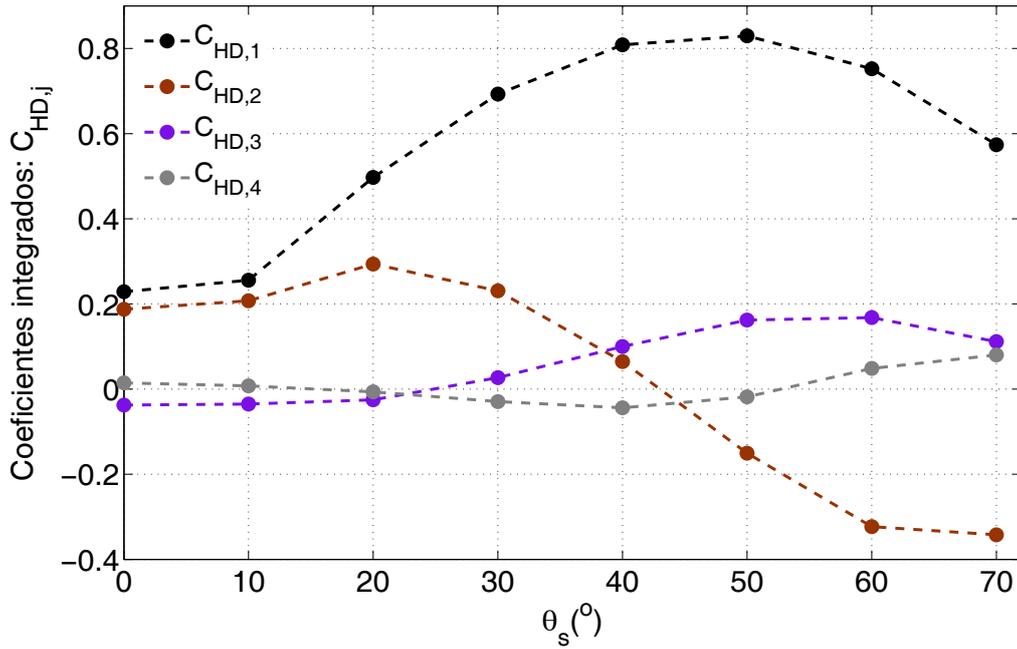


Figura 6.13: Pesos del factor de radiancia HD, $C_{HD,j}$, de la muestra Arctic Fire.

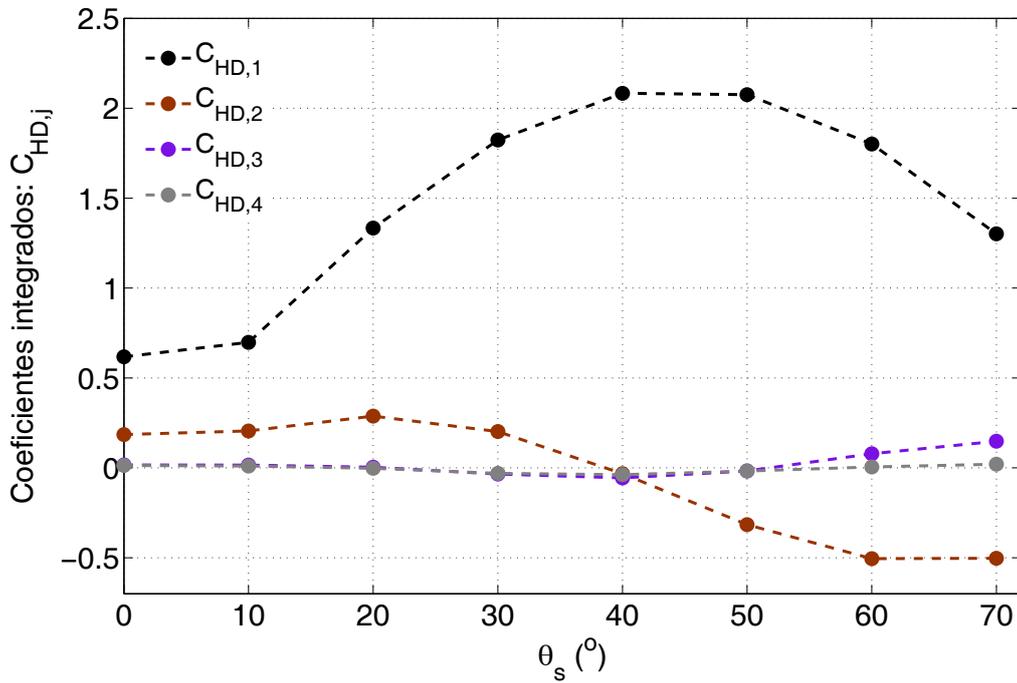


Figura 6.14: Pesos del factor de radiancia HD, $C_{HD,j}$, de la muestra Lapis Sunlight.

En ambos recubrimientos con pigmentos de efecto especial se observa que la contribución más relevante al factor de radiancia viene dada por H_1 para cualquier ángulo de observación, teniendo mayor relevancia en el Lapis Sunlight (véase fig.

6.14). Además, la contribución de H_2 es mayor que la de H_3 y H_4 para ángulos de observación hasta 30° aproximadamente. Esta situación se invierte para valores de θ_s mayores que 50° aproximadamente. Existe una posición intermedia, claramente diferenciada, $\theta_s = 40^\circ$ para el Lapis Sunlight y próxima a ella para el Arctic Fire, donde la contribución de H_1 relativa a H_2 y H_3 es máxima.

La variación de los pesos de las componentes son responsables del cambio en la percepción del tono a diferentes configuraciones geométricas, puesto que los espectros resultantes son siempre mezcla de componentes sin una relación constante. Recíprocamente, se observará un tono constante cuando la relación entre los pesos sea constante. Tal situación se produce alrededor de algunas configuraciones geométricas cuando el observador se coloca en el semiplano que contiene la dirección de irradiancia (véase figs. 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12). Este resultado se explica mediante el casi paralelo alineamiento de las estructuras laminares de los pigmentos en estos recubrimientos de efecto especial (cuya presencia produce una parte importante del cambio de tono) porque la luz se refleja especularmente en ellos.

El predominio de H_1 (en ambos materiales), particularmente, para ángulos de observación altos, es interesante. Considerando que el coeficiente del peso de H_1 no cambia demasiado con el ángulo de observación (véase figs. 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12), se podría decir que H_1 está, en gran medida, influenciada por la reflectancia de la capa base.

H_4 es la componente que menos contribuye a la reflectancia (véase figs. 6.13 y 6.14) y su peso varía ligeramente con el ángulo de observación. Es más, como se muestra en las figuras 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12, su contribución a la BRDF tiene una cierta importancia en las direcciones próximas a la reflexión especular. Luego, H_4 está probablemente más influenciada por la reflexión sobre la capa transparente.

H_2 y H_3 se corresponden con los cambios cromáticos observados en la muestra (efecto especial de apariencia) desde diferentes direcciones cuando el objeto se ilumina de forma hemisférica, debido a que sus coeficientes de peso tienen diferente importancia a lo largo del rango de ángulos de observación, lo que se asemeja al efecto producido por los pigmentos de interferencia.

Como se menciona en párrafos anteriores, H_1 se puede relacionar con la reflexión sobre la capa base pero es bastante probable que también represente, en cierta medida, la reflexión espectral sobre los pigmentos de interferencia y sobre la capa transparente porque H_1 procede de un análisis estadístico.

Conclusiones

1. Se ha realizado una revisión bibliográfica sobre la problemática de la apariencia de los objetos y cómo basarla en medidas físicas. Concluimos junto con otros autores que el conocimiento de la distribución de la función bidireccional de la distribución de difusión o esparcimiento (BSDF, Bidirectional Scattering Distribution Function) es el elemento clave para poder medir los atributos perceptivos que caracterizan la apariencia de un objeto: color, brillo, textura y translucidez.
2. No existen modelos fiables para el conocimiento de la BSDF de objetos, ni siquiera de las superficies más sencillas, por lo que su determinación se ha de basar en su medida.
3. Se ha realizado una revisión bibliográfica de los instrumentos existentes, capaces de medir la BSDF y sus características específicas. A partir de la cual, se ha diseñado, construido y automatizado un sistema de medida de la BSDF (BRDF en materiales opacos), al cual hemos llamado GEFÉ (gonioespectrofotómetro español). El diseño es muy versátil tanto en la irradiación de la muestra, que permite utilizar fuentes de banda espectral ancha o estrecha y cambiar el tamaño de la zona de la muestra irradiada con facilidad y sin pérdida de uniformidad, como en la detección de la radiación reflejada o transmitida por la misma, que también permite la utilización de elementos detectores sencillos, espectrorradiómetros e incluso cámaras. El instrumento presenta características que, hasta donde nuestro conocimiento abarca, son únicas hasta la fecha: medida de la BRDF en la dirección de incidencia, medida tanto en el plano de incidencia de la radiación como fuera de él y la capacidad de realizar medidas absolutas. La forma periscópica de la irradiación de la muestra es un elemento clave para las características anteriores. En la configuración usada en esta tesis doctoral, se ha usado

una lámpara de Xe como fuente de irradiación y un espectrorradiómetro Konica-Minolta CS2000A como detector.

4. Se ha caracterizado radiométricamente el goniospectrofotómetro: se ha estudiado la linealidad de respuesta del espectrorradiómetro; la distribución de la luz esparcida y su origen e influencia en las medidas; se ha estudiado la uniformidad espacial de la irradiancia sobre la muestra y su distribución angular y se ha desarrollado un método para medirla en el propio instrumento con el espectrorradiómetro. Asimismo, se ha medido la transmitancia del divisor de haz y el efecto de oclusión que produce en las direcciones próximas a la de incidencia.
5. Se ha desarrollado la ecuación de medida de la BRDF y se han evaluado las componentes de incertidumbre relacionadas con el posicionamiento de las partes móviles, además de las radiométricas anteriores, obteniéndose una incertidumbre expandida combinada relativa en la medida de BRDF menor que 0,01 en el mejor de los casos.
6. Se ha estudiado el problema de la representación de la BRDF de una superficie de forma que se pueda extraer información intuitiva de ella. Se ha propuesto una forma de representación sencilla y simultánea del contenido espectral y angular de la BRDF.
7. Se ha presentado una forma eficiente de tratar e interpretar los datos a partir de una técnica de análisis multivariante (PCA), permitiendo reducir la multidimensionalidad de los datos adquiridos a un número intrínseco mínimo sin pérdida de información.
8. Se ha realizado el estudio de la BRDF para cuatro muestras de materiales usados habitualmente como patrones de factor de reflectancia y reflectancia difusa: Spectralon, blanco ruso mate, blanco cerámico mate y una pastilla de polvo prensado de sulfato de bario. En particular se ha estudiado la retrorreflexión real de estas muestras por primera vez, encontrándose un aumento en consonancia con la teoría CBS.
9. Se ha medido la BRDF de estos materiales y se ha aplicado la técnica de análisis PCA. Se ha obtenido un número mínimo (dos) de distribuciones espectrales cuya combinación lineal genera la BRDF de cualquier configuración geométrica. Como ya se sabe, no son materiales difusores perfectos pero tienen un comportamiento próximo al ideal. Además, se han observado

diferentes comportamientos como la curvatura de la BRDF para un ángulo de irradiación dado en función del ángulo de observación y la variación de la distribución espectral dependiendo de la configuración geométrica de medida. También, se han estudiado las diferencias que existen entre los materiales difusores y el difusor perfecto.

10. A partir de las medidas de BRDF de las muestras anteriores se han generado cuatro patrones de medida de factor de reflectancia $0^\circ:45^\circ$ y otros dos de reflectancia $0^\circ:di$.
11. Finalmente, se ha medido la BRDF de dos recubrimientos con pigmentos de efecto especial: Arctic Fire y Lapis Sunlight. Se ha aplicado la técnica de análisis PCA y se ha obtenido que hay un número reducido (cuatro) de distribuciones espectrales cuya combinación lineal da cuenta de la BRDF en cualquier geometría.
12. Y como aplicación, se ha calculado el factor de radiancia espectral hemisférico-direccional utilizando los resultados obtenidos del análisis PCA para ambos recubrimientos.

Bibliografía

- [1] M. R. Pointer, N. J. Barnes, P. J. Clarke and M. J. Shaw, “A new goniospectrophotometer for measuring gonio-apparent materials”, *Coloration Technology*, **121**, pp. 96–103 (2005).
- [2] C. Bordier, C. Andraud and J. Lafait, “Model of light scattering that includes polarization effects by multilayered media”, *J. Opt. Soc. Am. A*, **25**, pp. 1406–1419 (2008).
- [3] J. C. Stover, “Introduction to Light Scatter”, en *Optical scattering: Measurement and analysis*, (SPIE Press, Bellingham, Washington, USA, 1995), pp. 19–22.
- [4] F. E. Nicodemus, J. C. Richmond and J. J. Hsia, “Geometrical considerations and nomenclature for reflectance”, *Natl. Bur. Stand., Monogr.* **160** (1977).
- [5] G. J. Ward, “Measuring and modeling anisotropic reflection”, *Computer Graphics*, **26**, pp. 265–272 (1992).
- [6] L. Simonot, “Photometric model of diffuse surfaces described as a distribution of interfaced Lambertian facets”, *Applied Optics*, **48**, pp. 5793–5801 (2009).
- [7] R. L. Cook and K. E. Torrance, “A reflectance model for computer graphics”, Technical report, *Computer Graphics (ACM)*, **15**, (1981).
- [8] B. T. Phong, “Illumination for computer generated pictures”, *Commun. ACM*, **18**, pp. 311–317 (1975).
- [9] X. D. He, K. E. Torrance, F. X. Sillion and D. P. Greenberg, “A comprehensive physical model for light reflection”, Technical report, *Computer Graphics*, **25** (1991).
- [10] J. F. Blinn, “Models of light reflection for computer synthesized pictures”, *Computer Graphics*, **11**, pp. 192–198 (1977).

BIBLIOGRAFÍA

- [11] E. P. F. Lafortune, S. C. Foo, K. E. Torrance and D. P. Greenberg, “Non-linear approximation of reflectance functions”, Technical report, Cornell University (1997).
- [12] S. H. Westin, H. Li and K. E. Torrance, “A comparison of four BRDF models”, Technical report PCG-04-02, Cornell University (April 2004).
- [13] A. Ngan, F. Durand and W. Matusik, “Experimental analysis of BRDF models”, Eurographics Symposium on Rendering (2005).
- [14] I. G. E. Renhorn and G. D. Boreman, “Analytical fitting model for rough-surface BRDF”, *Opt. Express*, **16**, pp. 12892–12898 (2008).
- [15] T. A. Germer and C. C. Asmail, “Goniometric optical scatter instrument for out-of-plane ellipsometry measurements”, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, pp. 3688–3695 (1999).
- [16] G. Obein, R. Bousquet and M. E. Nadal, “New NIST reference goniospectrometer”, *Proc. SPIE*, **5880**, pp. 241–250 (2005).
- [17] D. Hünerhoff, U. Grusemann and A. Höpe, “New robot-based gonioreflectometer for measuring spectral diffuse reflection”, *Metrologia*, **43**, pp. S11–S16 (2006).
- [18] F. B. Leloup, S. Forment, P. Dutré, M. R. Pointer and P. Hanselaer, “Design of an instrument for measuring the spectral bidirectional scatter distribution function”, *Applied Optics*, **47**, pp. 5454–5467 (2008).
- [19] R. Baribeau, W. S. Neil and E. Côté, “Development of a robot-based gonioreflectometer for spectral BRDF measurement”, *J. Mod. Opt.*, **56**, pp. 1497–1503 (2009).
- [20] K. J. Dana, S. Nayar, B. van Ginneken and J. J. Koenderink, “Reflectance and texture of real-world surfaces”, *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, **18**, pp. 1–34 (1999).
- [21] R. Lu, J. J. Koenderink and A. M. L. Kappers, “Optical Properties (Bidirectional Reflectance Distribution Function) of Shot Fabric”, *Applied Optics*, **39**, pp. 5785–5795 (2000).
- [22] J. Ren and J. Zhao, “Measurement of a bidirectional reflectance distribution and system achievement based on a hemi-parabolic mirror”, *Optics Letters*, **35**, pp. 1458–1460 (2010).

-
- [23] D. H. Goldstein and D. B. Chenault, “Spectropolarimetric reflectometer”, *Optical Engineering*, **41**, pp. 1013–1020 (2002).
- [24] M. Andersen, “Validation of the performance of a new bidirectional videogoniophotometer”, *Light. Res. Technol.*, **38**, pp. 295–313 (2006).
- [25] E. Chorro, E. Perales, F. M. Mat3n3ez-Verd3 and J. Campos, “Colorimetric and spectral evaluation of the optical anisotropy of metallic and pearlescent samples”, *J. Mod. Opt.*, **56**, pp. 1457–1465 (2009).
- [26] J. Campos, J. L. Fontecha, A. Pons, P. Corredera y A. Corróns A, “Measurement of standard aluminium mirrors, reflectance versus light polarization”, *Meas. Sci. Technol.*, **9**, pp. 256–260 (1998).
- [27] JCGM 100:2008, “Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement”, BIPM (2008).
- [28] J. L. Simonds, “Application of Characteristic Vector Analysis to Photographic and Optical Response Data”, *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, pp. 968–971 (1963).
- [29] J. M. L3pez-Alonso, J. Alda and Eusebio Bernab3, “Principal-Component Characterization of Noise for Infrared Images”, *Applied Optics*, **41**, pp. 320–331 (2002).
- [30] A. Ferrero, J. Alda, J. Campos, J. M. L3pez-Alonso and A. Pons, “Principal components analysis of the photoresponse nonuniformity of a matrix detector”, *Applied Optics*, **46**, pp. 9–17 (2007).
- [31] W. Erb and W. Budde, “Properties of standard materials for reflection”, *Color Res. & Appl.*, **4**, pp. 113–118 (1979).
- [32] J. C. Zwinkels and W. Erb, “Comparison of absolute d/0 diffuse reflectance factor scales of the NRC and the PTB”, *Metrologia*, **34**, pp. 357–363 (1997).
- [33] Art. Springsteen, “Standards for the measurement of diffuse reflectance - an overview of available materials and measurement laboratories”, *Analytica Chimica Acta*, **380**, pp. 379–390 (1999).
- [34] E. A. Early, P. Y. Barnes, B. C. Johnson, J. J. Butler, C. J. Bruegge, S. F. Biggar, P. S. Spyak and M. M. Pavlov, “Bidirectional reflectance round-robin in support of the Earth observing system program”, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, **17**, pp. 1077–1091 (2000).

BIBLIOGRAFÍA

- [35] A. Höpe and K.-O. Hauer, “Three-dimensional appearance characterization of diffuse standard reflection materials”, *Metrologia*, **47**, pp. 295–304 (2010).
- [36] A. Pons, J. Campos, J. A. Méndez and J. Martín, “Reflectance changes in white reflectance standards measured in different instruments with 0/d geometry”, *Proceedings of 26th Session of the CIE*, CIE 1.178:2007, **1**, pp. D2-46–D2-49 (2007).
- [37] W. Budde, “Standards of reflectance”, *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, pp. 217–220 (1960).
- [38] F. W. Billmeyer Jr., D. L. Lewis and J. G. Davidson, “Goniophotometry of Pressed Barium Sulfate”, *Color Engineering*, **9**, p. 31 (1971).
- [39] W. Erb, “Requirements for Reflection Standards and the Measurement of Their Reflection Values”, *Applied Optics*, **14**, pp. 493–499 (1975).
- [40] CIE, “A Review of Publications on Properties and Reflection Values of Material Reflection Standards”, CIE Publication 46, Vol. TC-2.3 (Bureau Central de la Commission Internationale de l’Eclairage, Paris, France, 1979).
- [41] V. R. Weidner and Jack J. Hsia, “Reflection properties of pressed polytetrafluoroethylene powder”, *J. Opt. Soc. Am.*, **71**, pp. 856–861 (1981).
- [42] S. Holopainen, F. Manoocheri, E. Ikonen, K-O. Hauer and A. Höpe, “Comparison measurements of 0:45 radiance factor and goniometrically determined diffuse reflectance”, *Applied Optics*, **48**, pp. 2946–2956 (2009).
- [43] H. von Helmholtz, “*Handbuch der Physicogischen Optik*”, pp. 168–169 (Leopold Voss, Leipzig, 1867).
- [44] F. J. J. Clarke and D. J. Parry, “Helmholtz Reciprocity: its validity and application to reflectometry”, *Lighting Research and Technology*, **17**, pp. 1–11 (1985).
- [45] W. H. Venable, “Comments on reciprocity failure”, *Applied Optics*, **24**, p. 3943 (1985).
- [46] M. J. Kim, “Verification of reciprocity theorem”, *Applied Optics*, **27**, pp. 2645–2646 (1988).
- [47] J. J. Greffet and M. Nieto-Vespertinas, “Field theory for generalized bi-directional reflectivity: derivation of Helmholtz’s reciprocity principle and Kirchhoff’s law”, *J. Opt. Soc. Am. A*, **15**, pp. 2735–2744 (1998).

-
- [48] H. Okayama and I. Ogura, “Experimental verification of nonreciprocal response in light scattering from rough surfaces”, *Applied Optics*, **23**, pp. 3349–3352 (1984).
- [49] H. J. Eom, “Energy conservation and reciprocity of random rough surface scattering”, *Applied Optics*, **24**, pp. 1730–1732 (1985).
- [50] CIE, “Practical Methods for the Measurement of Reflectance and Transmittance”, CIE Publication 130, Vol. TC-2.14 (Bureau Central de la Commission Internationale de l’Eclairage, Paris, France, 1998).
- [51] R. Corey, M. Kissner and P. Saulnier, “Coherent backscattering of light”, *Am. J. Phys.*, **63**, pp. 560–564 (1995).
- [52] T. J. Papetti, W. E. Walker, C. E. Keffer and B. E. Johnson, “Coherent backscatter: Measurement of the retroreflective BRDF peak exhibited by several surfaces relevant to ladar applications”, *Proc. SPIE*, **6682**, p. 66820E (2007).
- [53] W. H. Richardson, “Bayesian-Based Iterative Method of Image Restoration”, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, pp. 55–59 (1972).
- [54] F. J. Maile, G. Pfaff and P. Reynders, “Effect pigments—past, present and future”, *Progress in Organic Coatings*, **54**, pp. 150–163 (2005).
- [55] M. Mikula, M. Ceppan and K. Vaško, “Gloss and gonioscolorimetry of printed materials”, *Color Res. & Appl.*, **28**, pp. 335–342 (2003).
- [56] M. E. Nadal and E. A. Early, “Color Measurements for Pearlescent Coatings”, *Color Res. & Appl.*, **29**, pp. 38–42 (2004).
- [57] G. Müller, J. Meseth, M. Sattler, R. Sarlette and R. Klein, “Acquisition, Synthesis, and Rendering of Bidirectional Texture Functions”, *Computer Graphics Forum*, **24**, pp. 83–109 (2005).
- [58] P. Dutré, K. Bala and P. Bekaert, *Advanced Global Illumination* (A K Peters, New York, 2006).
- [59] J. Dorsey, H. Rushmeier and F. Sillion, *Digital Modelling of Material Appearance* (Elsevier, New York, 2007).
- [60] H. J. Streitberger and K. F. Dössel, *Automotive Paints and Coatings* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).

BIBLIOGRAFÍA

- [61] G. Baba, “Gonio-Spectrophotometric Analysis of Pearl-Mica Paint”, *Die Farbe*, **37**, pp. 99–110 (1990).
- [62] T. A. Germer and M. E. Nadal, “Modeling the appearance of special effect pigment coatings”, *Surface Scattering and Diffraction for Advanced Metrology*, Proc. SPIE, **4447**, pp. 77–86 (2001).
- [63] R. Besold, “Metallic effect-Characterization, parameter and methods for instrumentally determination”, *Die Farbe*, **37**, pp. 79–85 (1990).
- [64] C. A. Nicholls, *Visual and Instrumental Characterisation of Special-Effect Colours*, PhD Thesis, University of Leeds, Leeds (2000).
- [65] M. E. Nadal and T. A. Germer, “Colorimetric characterization of pearlescent coatings”, *Proceedings of AIC Color*, pp. 757–760 (2001).
- [66] DIN standard 6175-2, “Colour tolerances for automobile lacquer finishes, Part 2: Effect lacquer finishes”, 2001.
- [67] DIN 6175-2, “Tolerances for automotive paints, Part 2: Goniochromatic paints (Farbtoleranzen für Automobillackierungen-Teil 2: Effektlackierungen)”, 2001.
- [68] B. Parker, “Color shift of light interference pigments”, *Surf. Coat. Aust.*, **39**, pp. 10–13 (2002).
- [69] F. Leloup, P. Hanselaer, M. Pointer and J. Versluys, “Characterization of gonio-apparent colours”, *Proceedings of AIC Color*, pp. 515–518 (2005).
- [70] E. Kirchner, G. J. Van den Kieboom, L. Njo, R. Supér and R. Gottenbos, “Observation of Visual Texture of Metallic and Pearlescent Materials”, *Color Res. & Appl.*, **32**, pp. 256–266 (2007).
- [71] W. R. Cramer, “Reflections on the right angle”, *European Coating Journal*, **4**, pp. 32–37 (2012).
- [72] E. Perales, E. Chorro, W. R. Cramer, and F. M. Martínez-Verdú, “Analysis of the colorimetric properties of goniochromatic colors using the MacAdam limits under different light sources”, *Applied Optics*, **50**, pp. 5271–5278 (2011).
- [73] Colorstream T20-02 WNT Artic Fire, Product Information, Colorstream[®]. Merck KgaA (2004).

[74] Colorstream T20-04 WNT Lapis Sunlight, Product Information, Colorstream[®]. Merck KgaA (2007).

