

Φυσικοχημικές Μέθοδοι Διάγνωσης - Τεκμηρίωσης

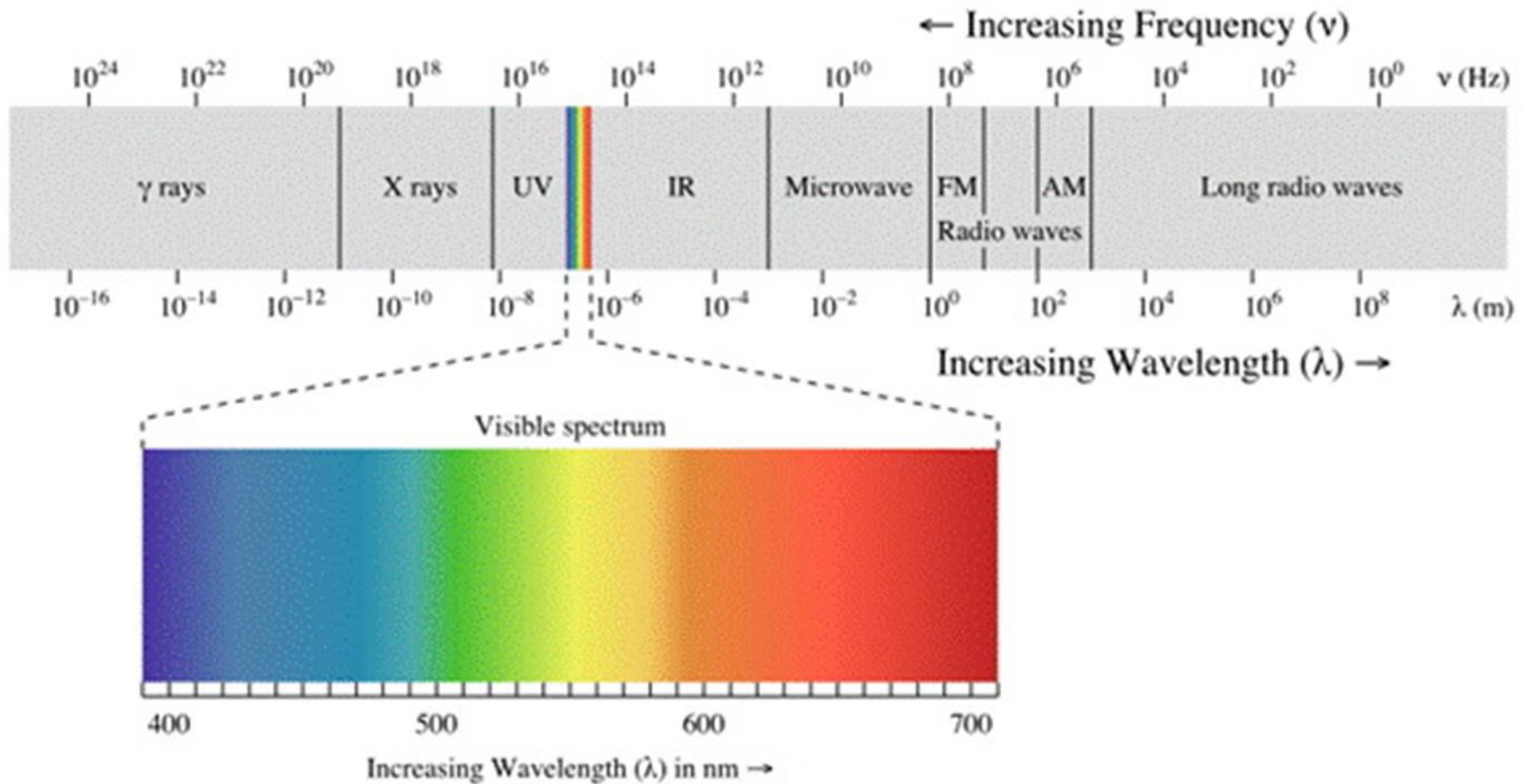
Ενότητα 5: Θεωρία Σκέδασης

Φυσικοχημικές μέθοδοι διάγνωσης - τεκμηρίωσης

Ενότητα 5

- ❑ Διαγνωστικές Μέθοδοι με Υπέρυθρη Ακτινοβολία
 - Ασπρόμαυρη Υπέρυθρη Ανακλαστογραφία (IR Ref)
 - Έγχρωμη Υπέρυθρη Απεικόνιση (FCIR)
 - Απεικόνιση Υπέρυθρου Φθορισμού (IRF)
 - Υπέρυθρη Απεικόνιση Διαπερατότητας (IRT)

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



“EM spectrum pt”,
από Ruryk διαθέσιμο με άδεια [CC BY-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

Υπέρυθρη ακτινοβολία

760 nm – 1 mm	430 THz – 300 GHz	1.24 <u>meV</u> – 1.7 eV
---------------	-------------------	--------------------------

☐ Κοντινό υπέρυθρο φάσμα (Near Infrared NIR) :

Near-infrared	NIR, IR-A <u>DIN</u>	760–1400 nm		0.9–1.7 <u>eV</u>
----------------------	----------------------	-------------	--	-------------------

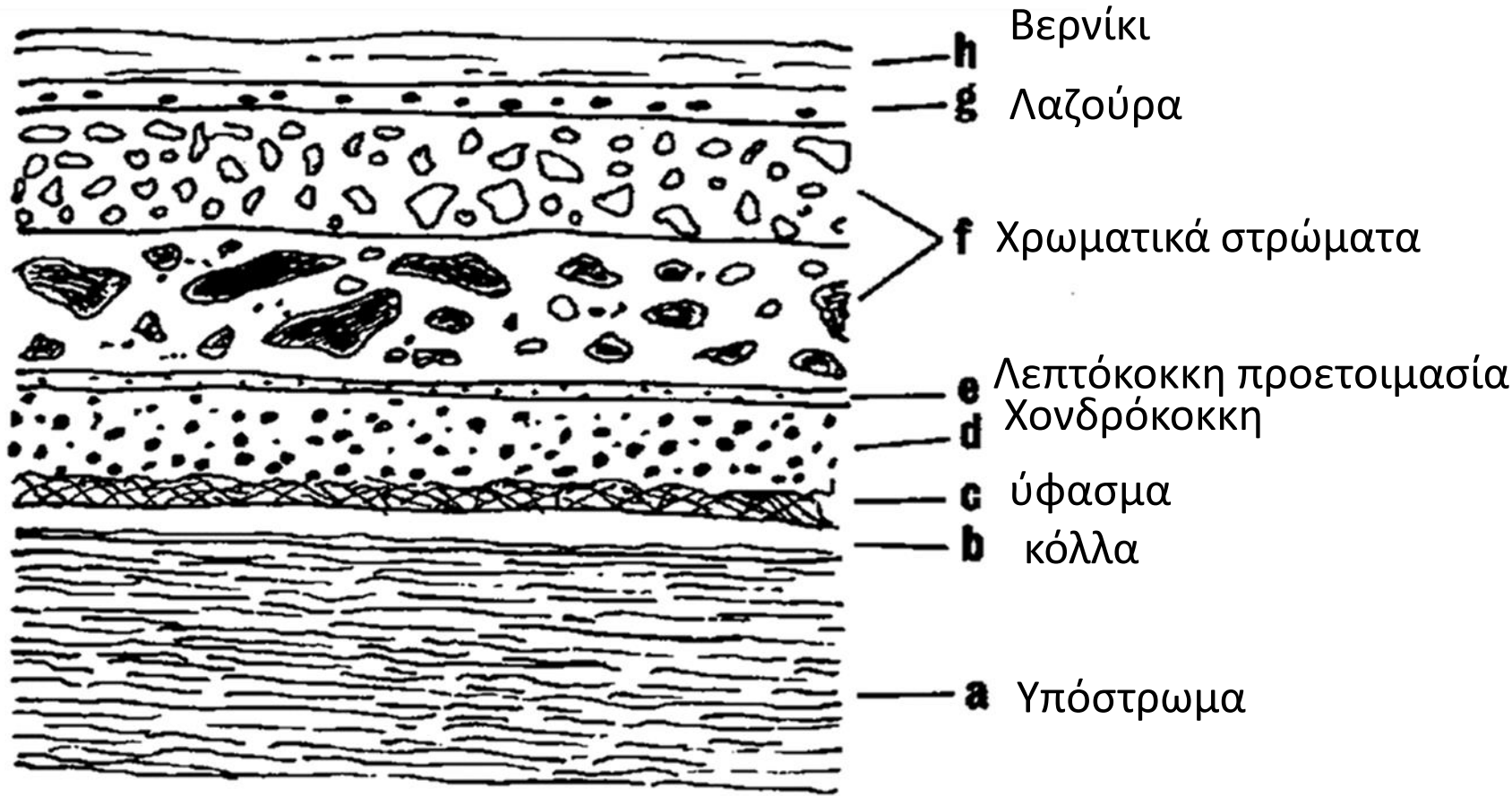
☐ Υπέρυθρο μικρού μήκους κύματος

Short-wavelength infrared	SWIR, IR-B <u>DIN</u>	1400-3000 nm	.	0.4–0.9 eV
----------------------------------	-----------------------	--------------	---	------------

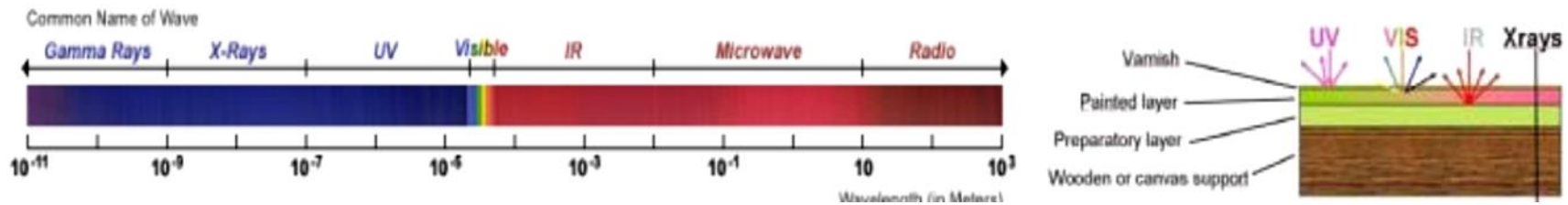
☐ Ειδικά για έργα τέχνης: 760nm-2.500nm

- Θερμικός χαρακτήρας (3-8μm και 8-15μm)
- Διεισδυτική ικανότητα (NIR και SWIR)

Δομικά στοιχεία έργου με στρωματογραφία



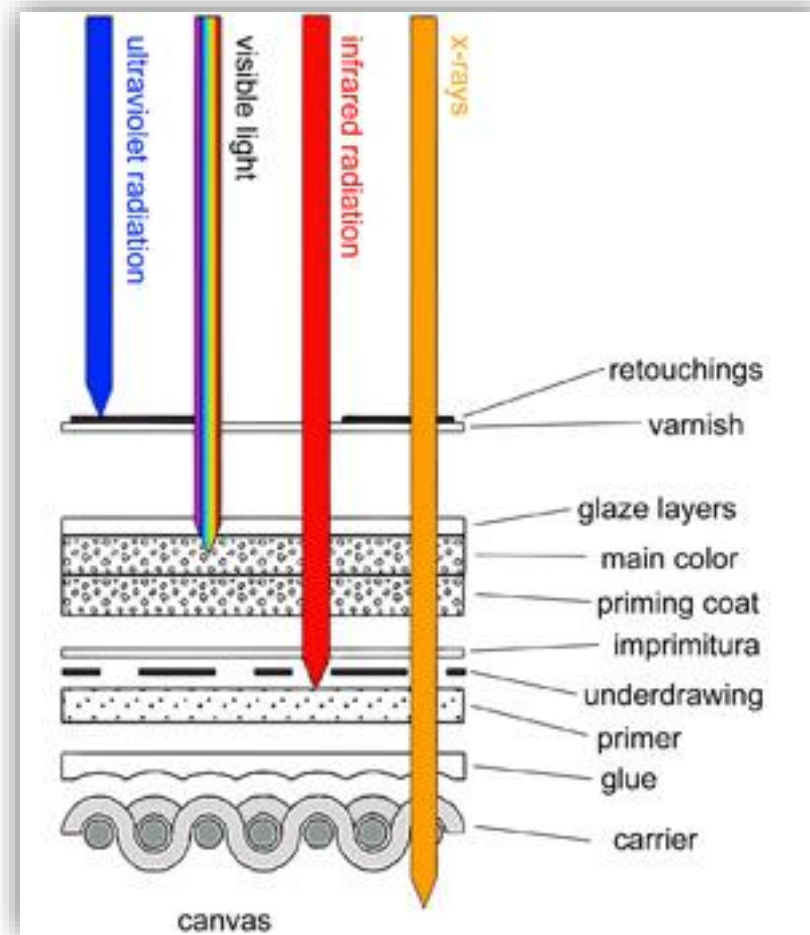
Διεσδυτικότητα ακτινοβολίας (1 από 3)



Φάσμα ΗΜΑ (αριστερά) και τα επίπεδα ενός έργου τέχνης με στρωματογραφία (δεξιά) από τα οποία αντλείται η πληροφορία στις διαφορετικές περιοχές του φάσματος.

D. Pitzalis, I. Cassan, L. Thomas, A. Gianoncelli, "Non-Destructive Analysis for Modern Paintings: The Russian Avant-Garde Case", in Proceedings 9th International Conference on NDT of Art (ART 2008), Jerusalem Israel, 25-30 May 2008, ndt.net

Διεσδυτικότητα ακτινοβολίας (2 από 3)



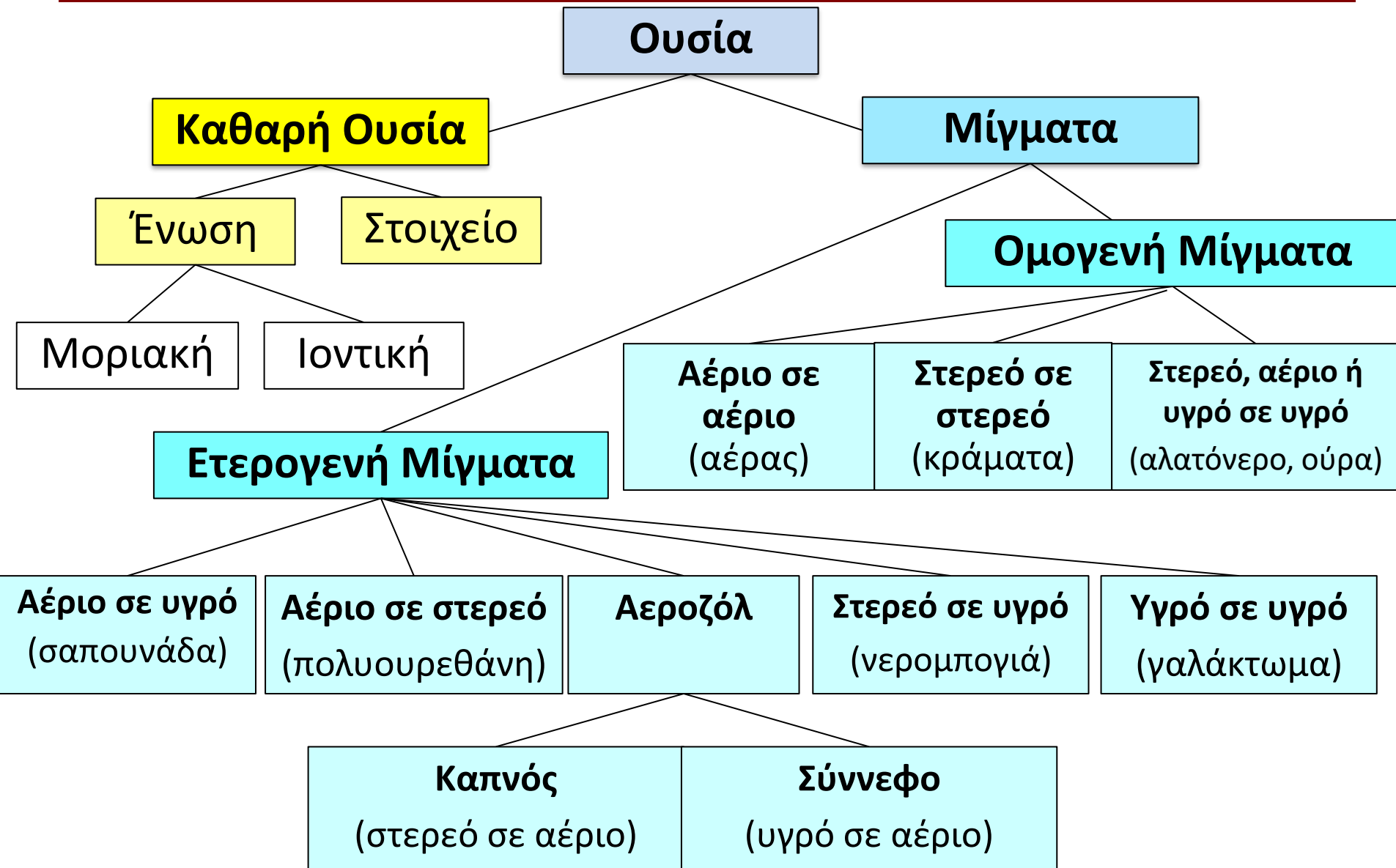
Institute of Science and Technology in Art, Academy
of Fine Arts Vienna

Διεισδυτικότητα ακτινοβολίας (3 από 3)

Εξαρτάται από τη:

- Σκέδαση,
- Απορρόφηση και
- Την κατάσταση του υλικού.
 - Γαλακτώματα, διασπορές σωματιδίων

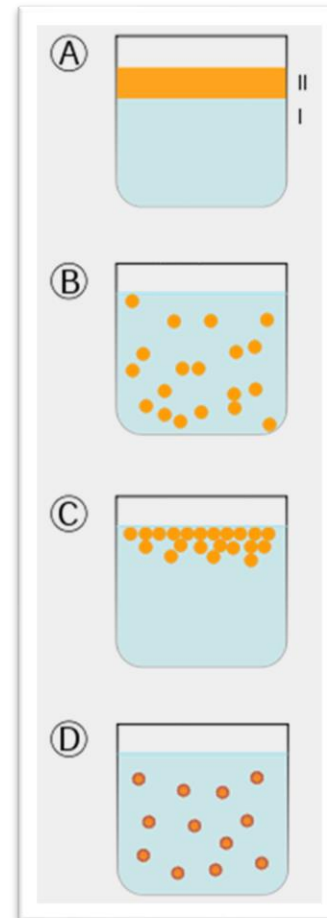
Καθαρές Ουσίες-Μίγματα-Διαλύματα



Διάλυμα - Γαλάκτωμα

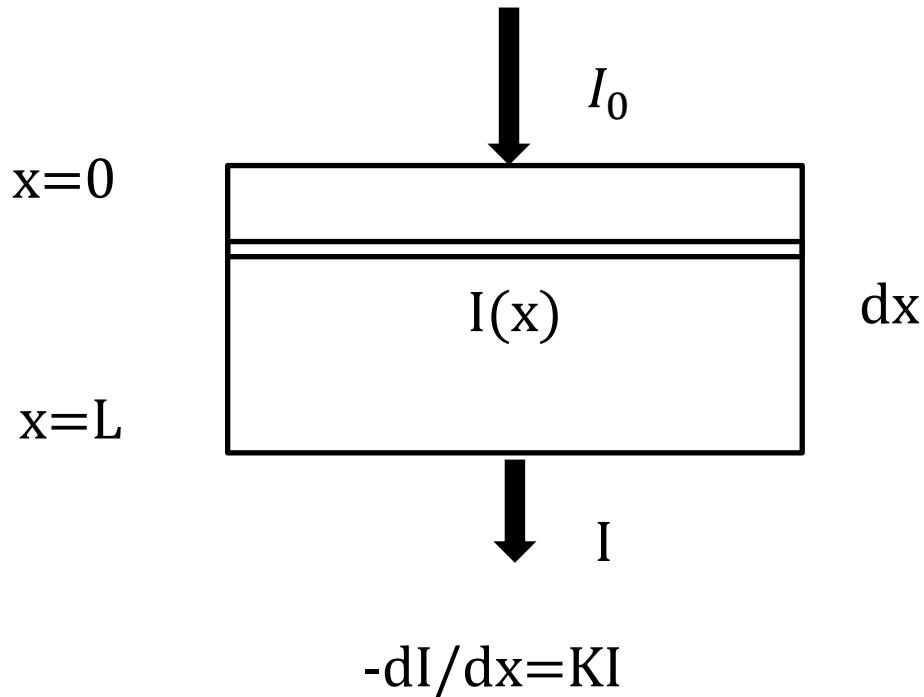


“SaltInWaterSolutionLiquid”, από [MaterialsScientist](#) διαθέσιμο με άδεια [CC BY-SA 3.0](#)



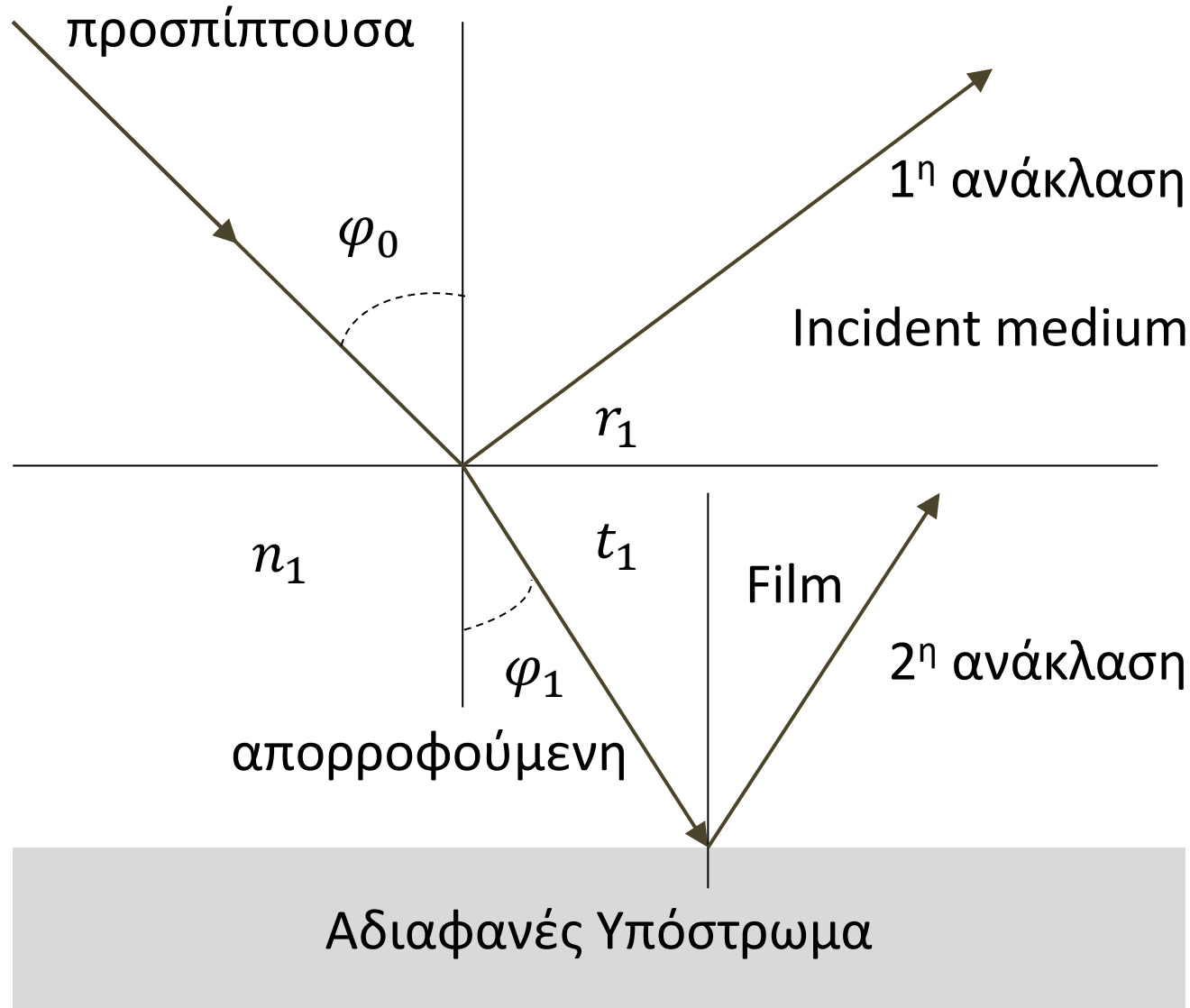
The Beer-Lambert System

ομογενή στρώματα



$$T = I/I_0, \quad -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) : \text{οπτική πυκνότητα}$$

Πορεία της ακτινοβολίας στα χρωματικά στρώματα



Σκέδαση-Διάχυση (1 από 5)

Ένα σωματίδιο χρωστικής χαρακτηρίζεται από δύο βασικές ιδιότητες:

- Να απορροφά και
- Να σκεδάζει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Οι δύο αυτές ιδιότητες εκδηλώνονται ταυτόχρονα.

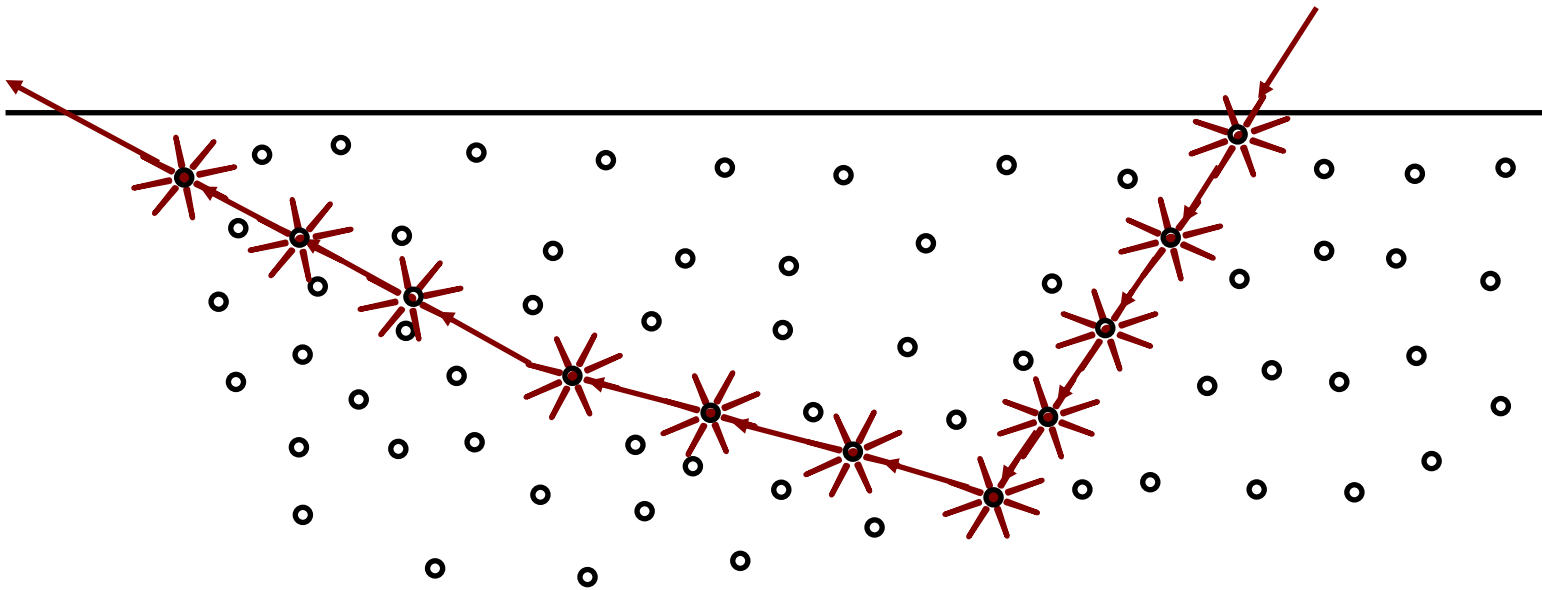
Από το προσπίπτον φως, ορισμένα μήκη κύματος απορροφώνται, ενώ όσα δεν απορροφώνται, σκεδάζονται προς όλες τις διευθύνσεις, λόγω της διαφορετικής τιμής του δείκτη διάθλασης του οργανικού μέσου και των κόκκων της χρωστικής.

Σκέδαση-Διάχυση (2 από 5)

Στη **επόμενη διαφάνεια** αναπαρίσταται με έναν πολύ γενικό και απλοποιημένο τρόπο η διαδρομή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο εσωτερικό ενός χρωματικού στρώματος.

Η ακτινοβολία παρουσιάζεται ως μια ακτίνα η οποία εισέρχεται στο χρωματικό στρώμα, συναντά έναν πρώτο κόκκο χρωστικής, αλλάζει διεύθυνση διάδοσης μέχρι να σκεδαστεί εκ νέου από έναν δεύτερο κ.ο.κ, ώσπου τελικά να εξέλθει από το χρωματικό στρώμα.

Σκέδαση-Διάχυση (3 από 5)



Απλοποιημένη αναπαράσταση της διαδρομής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο εσωτερικό του χρωματικού στρώματος.

Σκέδαση-Διάχυση (4 από 5)

Το είδος της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και το σωματίδιο εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Η σχέση αυτή εκφράζεται από τον λόγο d/λ όπου,

d → Η διάμετρος του σωματιδίου (θεωρείται σφαιρικό)

λ → Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μέσα στο χρωματικό στρώμα.

Διακρίνονται τέσσερις περιπτώσεις σκέδασης:

- Απλή σκέδαση,
- Σκέδαση Rayleigh,
- Πολλαπλή ή επανειλημμένη σκέδαση,
- Εξαρτώμενη σκέδαση.

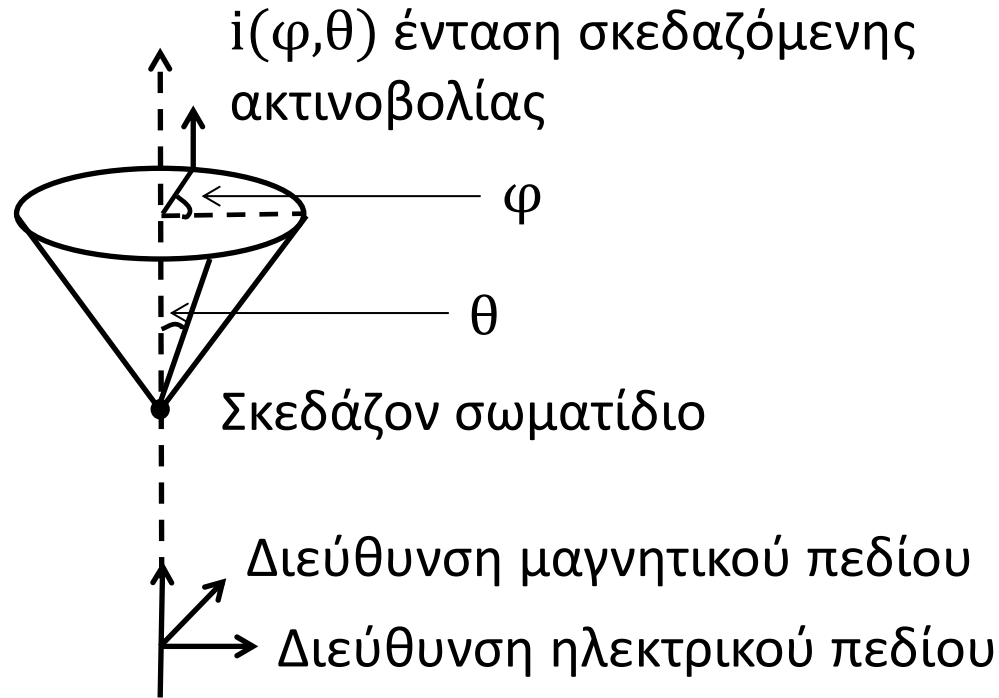
Σκέδαση-Διάχυση (5 από 5)

Μέγεθος σωματιδίου σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

- $d/\lambda \gg 1$ Κατοπτρική ανάκλαση
- $d/\lambda \approx 1$ Θεωρία του Mie (απλή σκέδαση για μεμονωμένα σωματίδια σε μη απορροφούν μέσο)
- $d/\lambda \approx 1$ & Θεωρία Rayleigh
 n_r ή $n_{σχ} \approx 1$
ή $d/\lambda \ll 1$
πολλαπλή σκέδαση και εξαρτώμενη σκέδαση

Θεωρία Mie

μεμονωμένο
σωματίδιο, μη
απορροφούν μέσο



Διεύθυνση διάδοσης ηλεκτρομαγνητικής δέσμης
μονάδας έντασης

Αναπαράσταση μιας γραμμικά πολωμένης ηλεκτρομαγνητικής
ακτινοβολίας από ένα απομονωμένο σωματίδιο. [Α.Αλεξοπούλου, 1993]

Θεωρία Rayleigh $I_s \sim 1/\lambda^4$

$$I_s = I_0 \exp \left(\left[4\pi^2 \frac{(n_r^2 - 1)^2}{(n_r^2 + 2)^2} \right] \times NV / \lambda^4 \right)$$

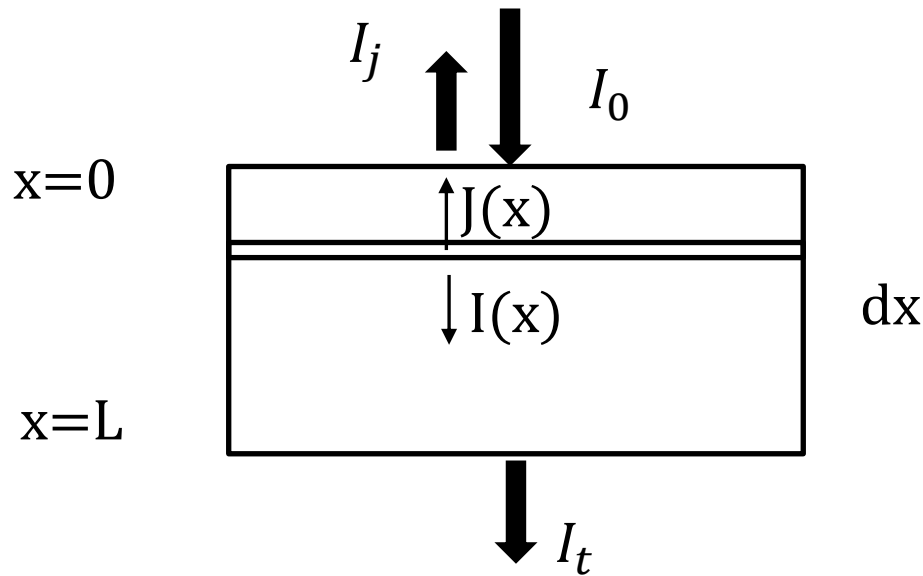


“Seacliff at sunset”, από [Begoon](#) διαθέσιμο με άδεια [CC BY-SA 3.0](#)

Το μπλε χρώμα του ουρανού το μεσημέρι και το κόκκινο χρώμα του κατά την ανατολή και τη δύση του ήλιου οφείλονται στη σχετική ισχύ της απορρόφησης της ακτινοβολίας ως προς τη σκέδαση Rayleigh από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα οποία έχουν μέγεθος μικρότερο από το μ.κ. της ακτινοβολίας.

Το γκρι/λευκό χρώμα των σύννεφων οφείλεται στη σκέδαση Mie της ακτινοβολίας από τα σταγονίδια υδρατμών, των οποίων το μέγεθος είναι παραπλήσιο με εκείνο της ορατής ακτινοβολίας.

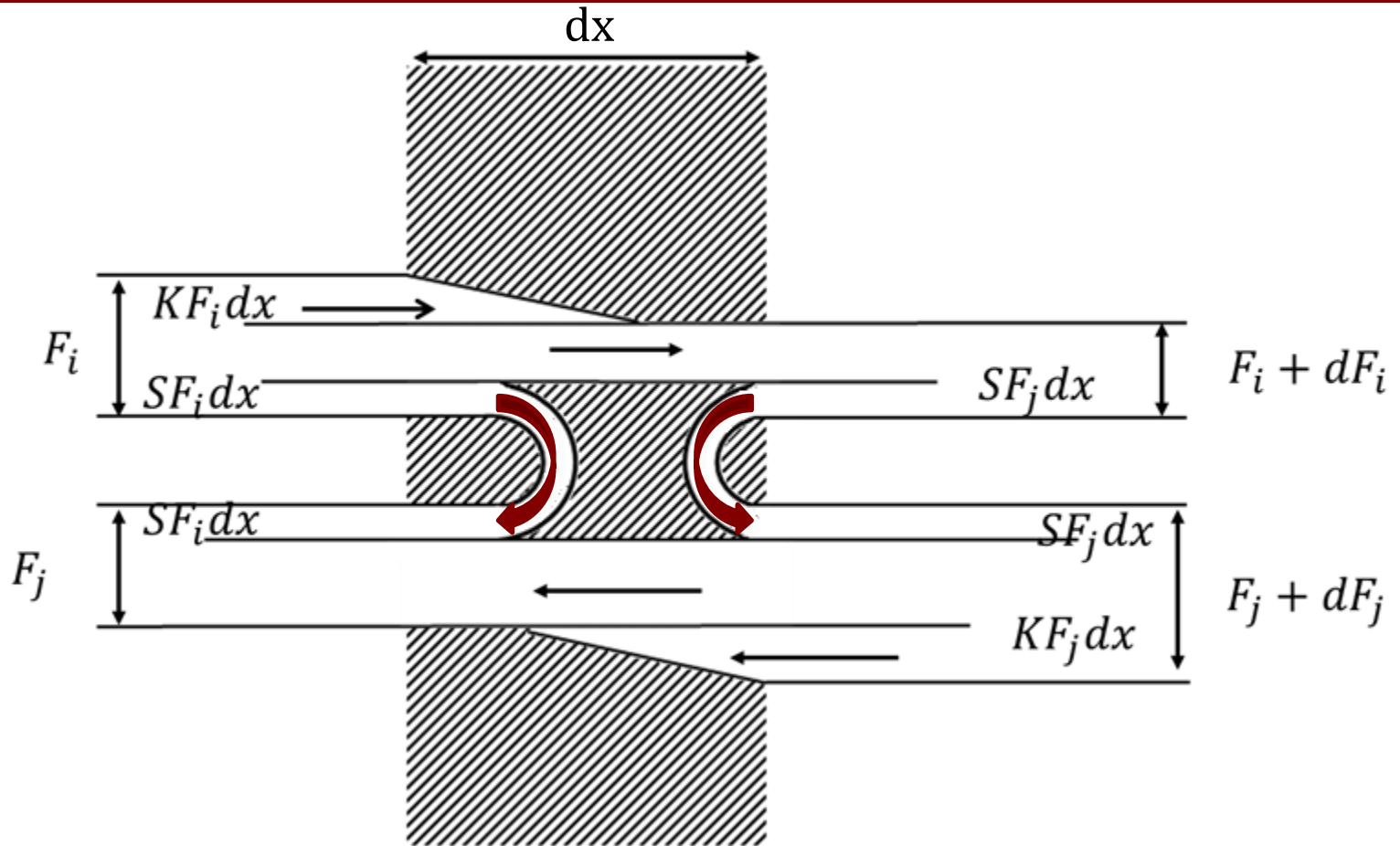
Θεωρία Kubelka-Munk μαθηματικό μοντέλο



$$dI = -KI dx - S I dx + S J dx$$

$$dJ = -KJ dx - S J dx + S I dx$$

Η διαδρομή της ακτινοβολίας στο εσωτερικό ενός στρώματος διασποράς



$$dF_j = -(S + K) F_j dx + SF_i dx \quad -dF_i = -(S + K) F_i dx + SF_j dx$$

Η πορεία της ακτινοβολίας μέσα από το στοιχειώδες πάχος dx

Θεωρία Kubelka-Munk

- $R_{pb} = F_i/F_j$
- $R_{pb} = \frac{1 - R_b(a - b \coth bSX)}{a - R_b + b \coth bSX}$
- $a = \frac{S+K}{S}$
- $b = \sqrt{a^2 - 1}$

Εάν $S \rightarrow \infty$ ή $X \rightarrow \infty$ τότε

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

Εξίσωση Kubelka - Munk

$$R_\infty = 0,05 \Rightarrow K/S \approx 9$$

$$R_\infty = 0,3 \Rightarrow K/S \approx 0,8$$

Επίδραση του πάχους του χρωματικού στρώματος στον συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας (1 από 4)

Η θεωρία Kubelka-Munk είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην **πρόβλεψη της οπτικής συμπεριφοράς ενός χρωματικού στρώματος** σε ότι αφορά τον **συντελεστή ανάκλασης** και κατά συνέπεια το **χρώμα**, που αυτό παρουσιάζει, όταν βρίσκεται επάνω σε ένα **υπόστρωμα με γνωστή ανακλαστική ικανότητα**.

Η βασική σχέση της θεωρίας Kubelka-Munk μπορεί να γραφεί με βάση το οπτικό πάχος του χρωματικού στρώματος ως εξής:

$$R_{pb} = \frac{-(R_{\infty} - R_b)e^{-\mu X} + R_{\infty}(1 - R_{\infty}R_b)e^{\mu X}}{-R_{\infty}(R_{\infty} - R_b)e^{-\mu X} + (1 - R_{\infty}R_b)e^{\mu X}}$$

Επίδραση του πάχους του χρωματικού στρώματος στον συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας (2 από 4)

$\mu = [K(K + 2S)]^{1/2}$ και μX είναι το οπτικό πάχος.

Το οπτικό πάχος είναι μια παράμετρος του χρωματικού στρώματος που πρακτικά περιγράφει την οπτική διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο χρωματικό στρώμα, δεδομένου ότι η διαδρομή που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο χρωματικό στρώμα δεν εξαρτάται μόνο από το γεωμετρικό πάχος του στρώματος αλλά και από τους συντελεστές σκέδασης και απορρόφησης.

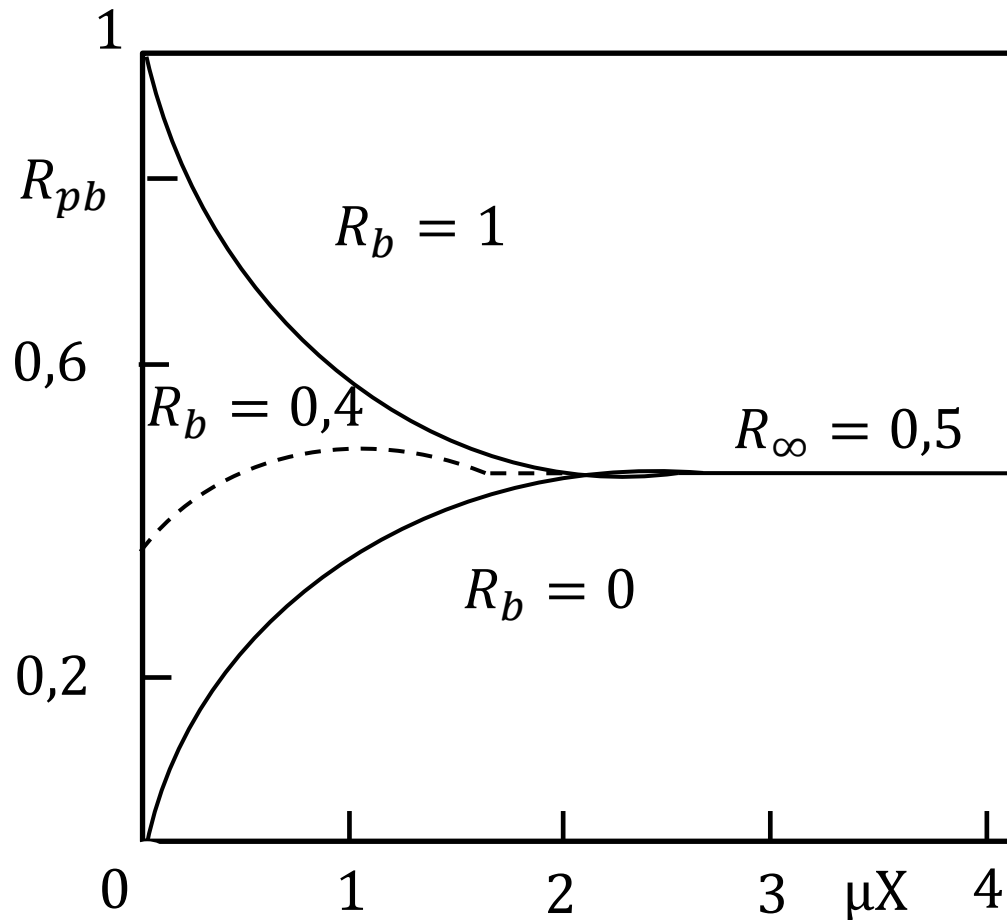
Έτσι, ένα χρωματικό στρώμα που παρουσιάζει υψηλούς συντελεστές σκέδασης και απορρόφησης θα είναι για την ακτινοβολία ένα οπτικά παχύ στρώμα παρόλο που το γεωμετρικό του πάχος μπορεί να είναι μικρό.

Επίδραση του πάχους του χρωματικού στρώματος στον συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας (3 από 4)

Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης για ένα χρωματικό στρώμα γκρι ανοικτό με συντελεστή ανάκλασης 0,5, που καλύπτει ένα υπόστρωμα άσπρο ($R_b = 1$) ή μαύρο ($R_b = 0$) σε συνάρτηση με το οπτικό πάχος μX δίνεται από το σχήμα στην επόμενη διαφάνεια.

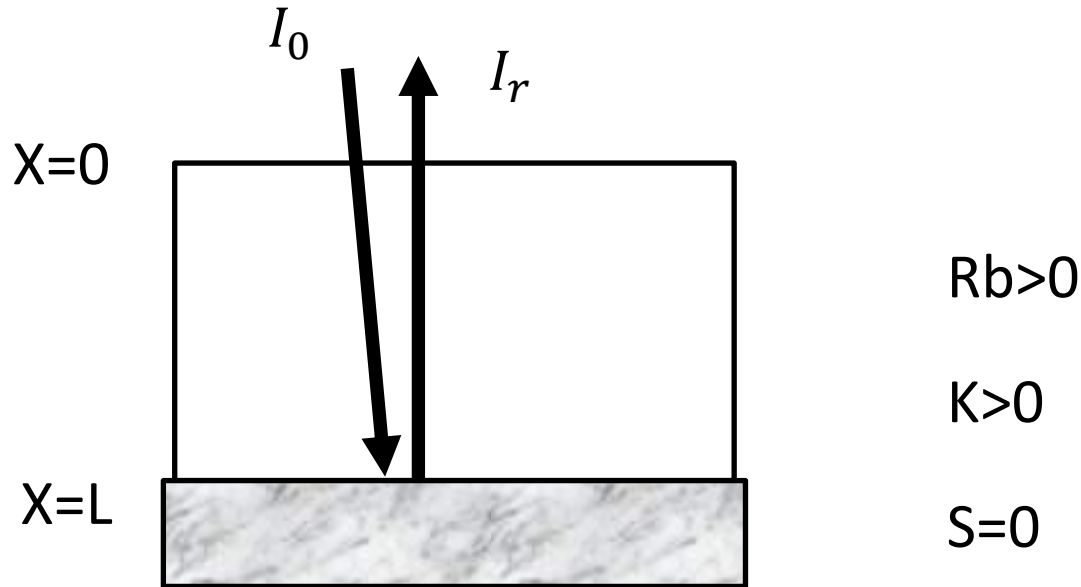
Από τη γραφική αυτή παράσταση μπορεί να υπολογισθεί η ανακλαστική ικανότητα ενός χρωματικού στρώματος πάχους X , που βρίσκεται πάνω σε υπόστρωμα με γνωστό συντελεστή ανάκλασης ή αντίστροφα, το πάχος ενός χρωματικού στρώματος δεδομένης ανακλαστικής ικανότητας.

Επίδραση του πάχους του χρωματικού στρώματος στον συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας (4 από 4)



Επίδραση του οπτικού πάχους του χρωματικού στρώματος, μX , στο συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας R_{pb} [Α.Αλεξοπούλου, 1993]

Ανάκλαση Lambert-Beer

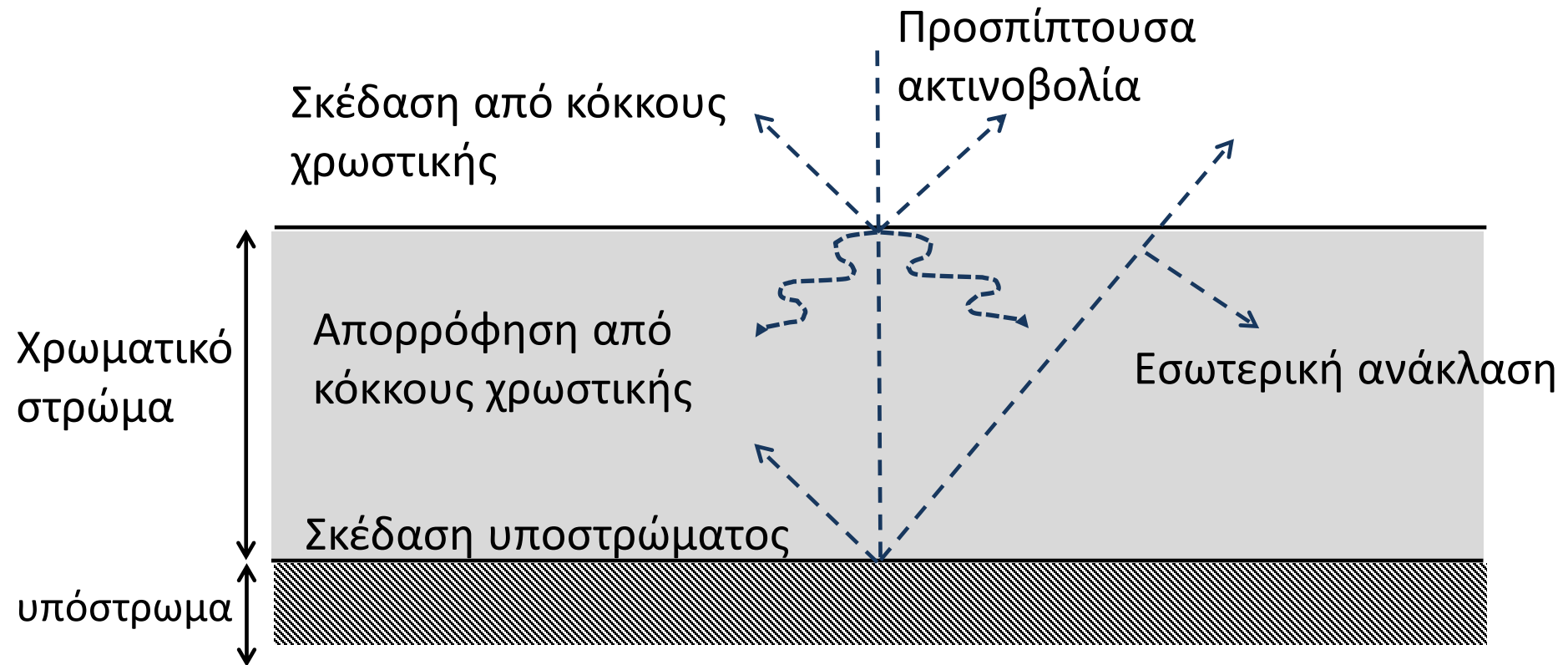


Lambert-Beer Ανάκλαση

Μελάνι σε χαρτί και γαλάκτωμα του φωτογραφικού φιλμ

"Color Science", 2nd Edition, από Wyszecki and Stiles, p221, John Wiley & Sons, 1982. Chapter 9 Beer-Lambert and Kubelka-Munk Theory or Controlling Reflectance Images with Colorants

Αλληλεπίδραση της ΗΜΑ με το χρωματικό στρώμα και το υπόστρωμα



Διεισδυτικότητα

Μικρή Σκέδαση και **Μικρή** Απορρόφηση

σημαίνει

μεγάλη διεισδυτική ικανότητα

δηλαδή

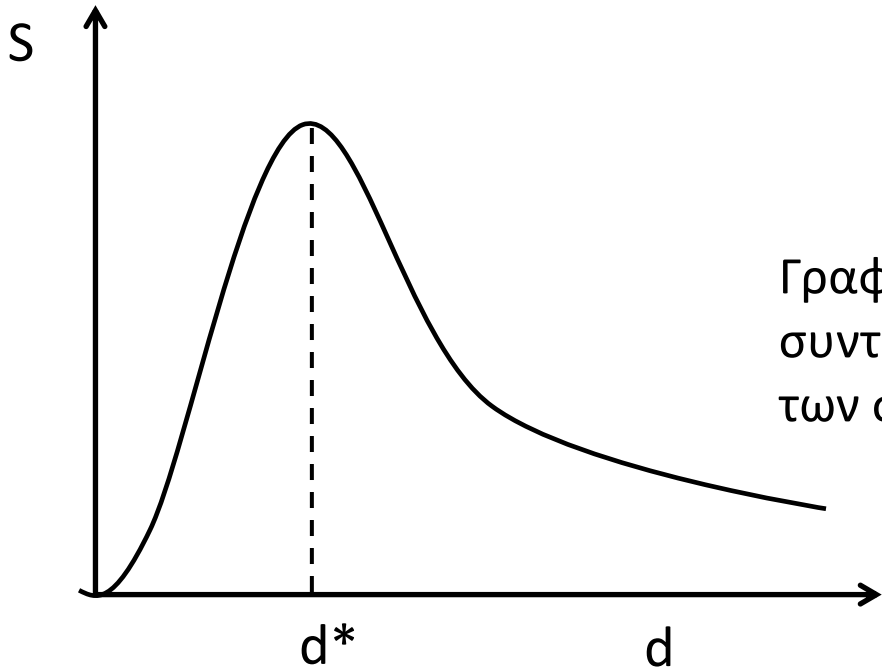
ΔΙΑΦΑΝΕΙΑ

Συντελεστής Σκέδασης (S)

Ο συντελεστής σκέδασης (S) εξαρτάται από:

- Τη συνάρτηση γωνιακής κατανομής της ακτινοβολίας,
- Την κοκκομετρία της χρωστικής,
- Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
- Το σχετικό δείκτη διάθλασης χρωστικής-μέσου, και
- Την κατ' όγκον συγκέντρωση της χρωστικής στο μέσον

Κοκκομετρία και σκέδαση



Γραφική παράσταση της μεταβολής του συντελεστή σκέδασης, S , ως προς το μέγεθος των σωματιδίων (Dr. L. Gall, 1971)

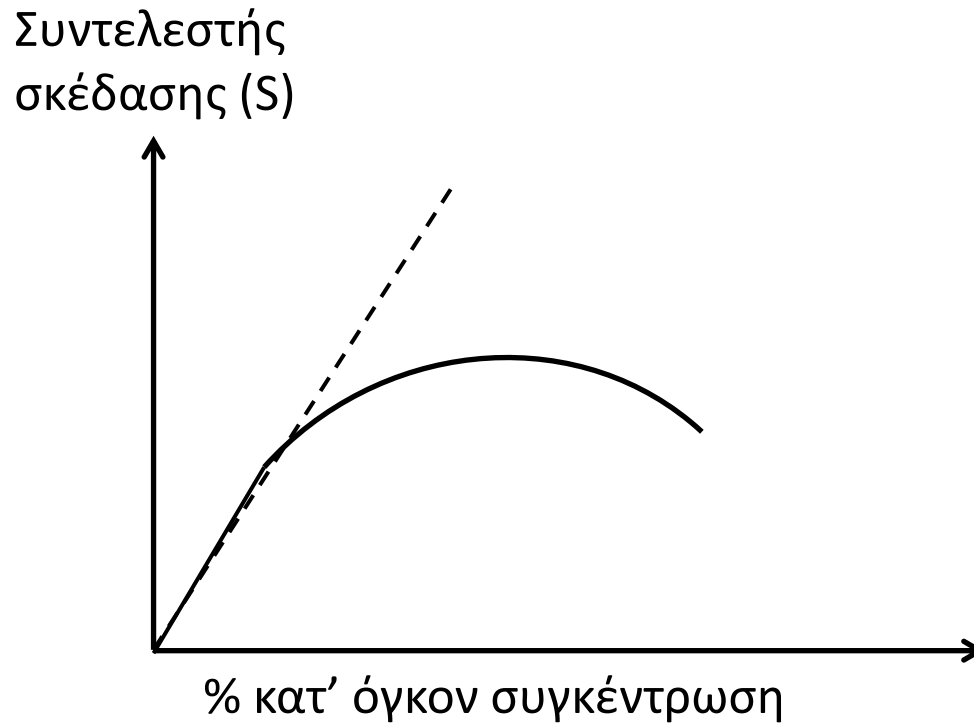
$$d^* = 0,35 \frac{\lambda}{n_m} \cdot \frac{n_p^2 + 2n_m^2}{n_p^2 - n_m^2}$$

Βέλτιστη διάμετρος κόκκου

Χρωστική	Απόλυτος Δείκτης Διάθλασης	d*(μm)
Θεικό Βάριο (λευκό του Βαρίου)	1,64	1,90
Ένυδρο θεικό Ασβέστιο (Γύψος)	1,52	7,40
Οξειδίο του Ψευδαργύρου (λευκό του Zn)	2,00	0,61
Οξειδίο του Τιτανίου (ανατάσης)	2,50	0,35
Οξειδίο του Τιτανίου (ρουτίλιο)	2,60	0,32
Λευκό του Μολύβδου	1,94	0,69

Βέλτιστες τιμές διαμέτρου κόκκου d^* ορισμένων λευκών χρωστικών σε μίγμα με λινέλαιο [G. Champetier, H.Rabaté, (1962)].

Συγκέντρωση χρωστικής και σκέδαση



Καμπύλη μεταβολής συντελεστή σκέδασης ως προς την κατ' όγκον συγκέντρωση της χρωστικής. (H.G. Volz 1967)

Σχετικός δείκτης διάθλασης και σκέδαση (1 από 2)

$$S = \frac{[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]^2}{d \left[\left(\frac{0.61\lambda}{n_m d} \right)^2 - 1 \right]^2 + \frac{\lambda^2}{n_m^2 d a [(n - 1)^2 + 1/a]}}$$

Όπου $n = n_p/n_m$ και $a = \pi d n_m/\lambda$

Σχετικός δείκτης διάθλασης και σκέδαση (2 από 2)

Η σκέδαση μειώνεται όσο ο σχετικός δείκτης διάθλασης τείνει στην μονάδα δηλ. $n_p/n_m \rightarrow 1$ ή $n_p \rightarrow n_m$

$$S = 9 \left[\frac{(n^2 - 1)^2}{n^2 + 2} \right] \left[\frac{d^3}{(\lambda/n_m)^4} \right]$$

$(d/\lambda) \ll 1$

και

$$S = 9 \left[\frac{(n^2 - 1)^2}{n^2 + 2} \right] \left[\frac{d}{(\lambda/n_m)^2} \right]$$

$$d \approx \lambda, \quad n_p/n_m \approx 1$$

Συντελεστής απορρόφησης

Ο συντελεστής απορρόφησης (K) εξαρτάται κυρίως από:

- Τη χημική σύσταση των κόκκων της χρωστικής,
- Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- Τη συνάρτηση γωνιακής κατανομής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,
- Την κατ' όγκον συγκέντρωση της χρωστικής στο μέσον.

Ικανότητα επικάλυψης πάχος επικάλυψης

$$X_D = \frac{1}{2\mu} 1n \frac{(1 - R_\infty^2)(1 + R_\infty)}{kR_\infty}$$

Όπου k είναι ο συντελεστής αντίθεσης, $k = R_{pB}/R_{pW}$

Πάχος επικάλυψης χρωστικών

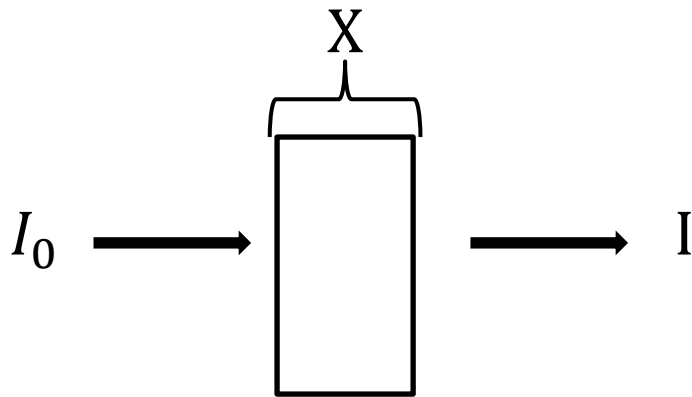
Χρωστική	Πάχος Επικάλυψης X_D (μm)	Ικανότητα Επικάλυψης $1/X_D 10^{-3} (\mu\text{m})^{-1}$
Λευκό του μολύβδου	>60	<16,7
Κόκκινο του Καδμίου	100	10
Χονδροκόκκινο	90	11,11
Μίνιο	>80	<12,5
Ultramarine	60	16,7
Πράσινο του καδμίου	55	18,2
Κίτρινη ώχρα	53,3	18,8
Πράσινη γη	45,3	22,1
Χονδροκόκκινο + λευκό μολύβδου (3:1)	120	8,3
Ultramarine+Λευκό του μολύβδου (1:2)	82,5	12,1
Κόκκινο του καδμίου+ Πράσινο του καδμίου + ώχρα (1:2:0,5)	45	22,2

Πειραματικές τιμές της ικανότητας επικάλυψης διαφόρων χρωστικών και μιγμάτων αυτών

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ (1 από 3)

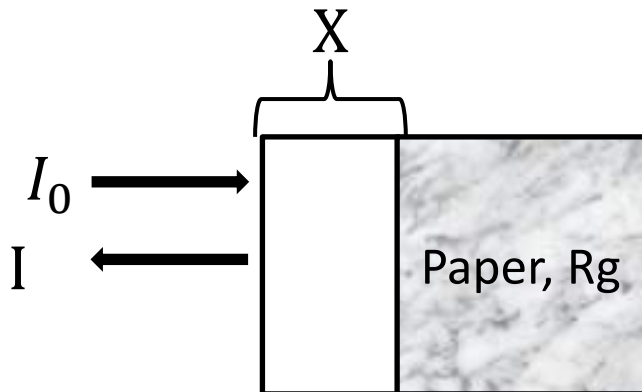
1. Διαπερατότητα Beer-Lambert :

$$I = I_0 / 10^{KX}, K = k \cdot c = 2.303\epsilon c, A = \epsilon cX$$



$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cX} \quad I = I_0 \cdot e^{-kcX}$$
$$I = I_0 \cdot 10^{-A}$$

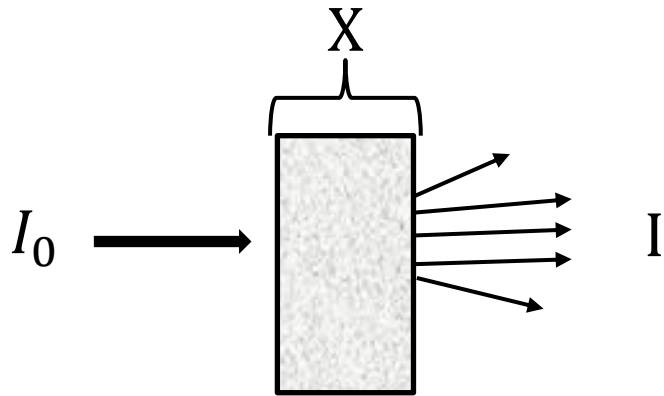
2. Ανακλαστική ικανότητα Beer-Lambert : $S = 0, R = I/I_0$



$$I = R_b I_0 10^{-2\epsilon cX} \quad I = R_b I_0 e^{-2kcX}$$
$$I = R_b I_0 e^{-2Kx} \quad R = R_b \cdot T^2$$

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ (2 από 3)

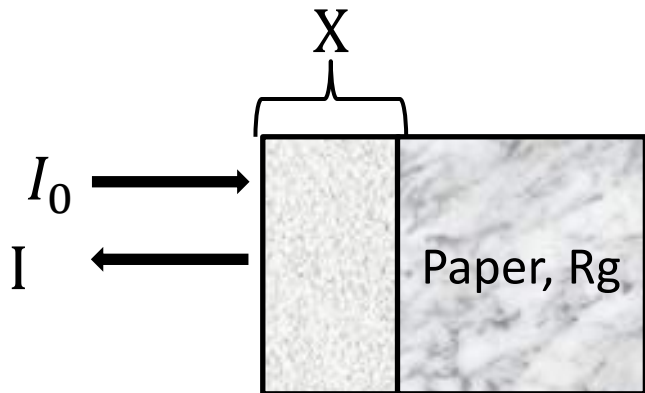
3. Διαπερατότητα Kubelka-Munk : $S > 0, T = I/I_0$



$$a = \frac{K+S}{s} \quad b = \sqrt{a^2 - 1}$$

$$T = \frac{b}{a \cdot \text{Sinh}(bSx) + b \cdot \text{Cosh}(bSx)}$$

4. Ανακλαστική ικανότητα Kubelka-Munk : $S > 0, R = I/I_0$

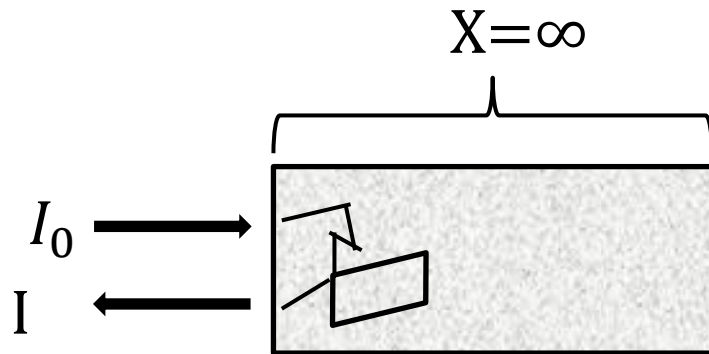


$$R_{pb} = \frac{1 - Rb \cdot (a - b \cdot \text{Coth}(bSx))}{a - Rb + b \cdot \text{Coth}(bSx)}$$

Η εξίσωση αυτή δεν ισχύει για $S=0$ ή $K=0$

Συνοπτικά (3 από 3)

5. Kubelka-Munk πλήρης επικάλυψη: $S \gg 0$, $R \neq f(R_b)$,
 $R = I/I_0$



$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{και} \quad R = a - b$$

Σε όλες τις περιπτώσεις:

c = συγκέντρωση της χρωστικής στο μέσον

K = συντελεστής απορρόφησης mm^{-1}

S = συντελεστής σκέδασης mm^{-1}

x = πάχος χρωματικού στρώματος

R_b = ανακλαστική ικανότητα υποστρώματος

$D = -\log(I/I_0)$

Βιβλιογραφία

- Α. Αλεξοπούλου, Γ. Χρυσουλάκης, 1991: « Θετικές Επιστήμες και Έργα τέχνης», Εκδόσεις Γκόννη, Αθήνα
- L.Yung and B Kruse, 2004: “Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application” , J.Opt.Soc.Am., Vol 21, No 10, October 2004
- Wyszeccki and Stiles,1982: «Absorption and Scattering of light:Kubelka-Munk Theory of Optical Density "Color Science", 2nd Edition, p221, John Wiley & Sons
- A.Alexopoulou: “Non-destructive methods of documentation of artworks” scientific CD-ROM, PKNET, June 2002.
- Εργαστήριο Φυσικοχημικών Μεθόδων και Τεχνικών ΣΑΕΤ

Τέλος Ενότητας

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων

Το Έργο αυτό κάνει χρήση περιεχομένου από τα ακόλουθα έργα:

1. Αναπαράσταση μιας γραμμικά πολωμένης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα απομονωμένο σωματίδιο. [Α.Αλεξοπούλου, 1993]
2. Επίδραση του οπτικού πάχους του χρωματικού στρώματος, μX , στο συντελεστή ανακλαστικής ικανότητας R_{pb} [Α.Αλεξοπούλου, 1993]
3. "Color Science", 2nd Edition, από Wyszecki and Stiles, p221, John Wiley & Sons, 1982. Chapter 9 Beer-Lambert and Kubelka-Munk Theory or Controlling Reflectance Images with Colorants
4. G. Champetier, H. Rabaté, (1962)