

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)**

Spécialité
Optique et photonique

Présentée par
Gaël LATOUR

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Sujet de thèse

**LES COUCHES PICTURALES STRATIFIEES :
ANALYSE ET MODELISATION DE L'ASPECT VISUEL**

Thèse soutenue le mercredi 12 décembre 2007 devant le jury composé de :

| | |
|-------------------------------|----------------------------|
| M. Jean Francis Bloch | Examineur |
| M. Claude Boccara | Rapporteur |
| Mme Anne-Marie Cazabat | Présidente du jury |
| M. Alberto De Tagle | Examineur |
| Mme Carole Deumié | Rapporteur |
| Mme Mady Elias | Directrice de thèse |
| M. Jean-Marc Frigerio | Directeur de thèse |

Institut des Nanosciences de Paris (INSP)
140, rue de Lourmel
75015 Paris

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche s'est déroulé à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). Je remercie Claudine Noguera, directrice du laboratoire, de m'y avoir accueilli pendant trois ans.

Je remercie Carole Deumié d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'être rapporteur. Ses remarques ont été très constructives et le présent manuscrit s'est enrichi de ses corrections. Je suis également très reconnaissant à Claude Boccara d'avoir accepté d'être rapporteur. Je pense que les discussions que nous avons eu, et j'espère que nous en aurons d'autres, vont alimenter ma réflexion sur l'OCT et sur les difficultés qui ont été mises en exergue durant cette thèse.

Merci beaucoup à Jean Francis Bloch. Sa lecture attentive du manuscrit a permis de corriger certaines imprécisions et fautes. Ses questions lors de la soutenance ont largement participé à la discussion scientifique. Je remercie Anne-Marie Cazabat, en tant que présidente du jury. Enfin, une pensée pour Alberto De Tagle qui, immobilisé à cause d'une cheville cassée, a fait part de ses remarques et ses questions sur mon travail.

Un grand merci à Mady Elias et Jean Marc Frigerio, mes directeurs de thèse, pour ce travail de recherche passionnant, de temps à autre difficile mais, de manière certaine, épanouissant. Nos discussions ont été très enrichissantes, parfois même dans des domaines qui n'avaient pas attiré directement à mon sujet de recherche...

Un grand merci à Jean-Francis Bloch et Sabine Rolland du Roscoat qui m'ont permis de réaliser des expériences à l'ESRF à Grenoble. Ce fut une joie et un plaisir de travailler avec Sabine. Sa rigueur et ses compétences sont la source des résultats obtenus et de la qualité des images.

L'aide précieuse de Claude Boccara pour ce travail de recherche mérite d'être soulignée. En effet, j'ai ainsi eu l'opportunité d'aller faire des mesures à l'ESPCI, de voir fonctionner l'OCT développée sur place afin d'envisager ensuite de dupliquer l'appareil. Je souhaite remercier tout particulièrement Julien Moreau, ATER au laboratoire en 2006, avec qui j'ai étroitement travaillé. Une grande partie du travail réalisé sur l'OCT a été rendu possible grâce à son efficacité, sa rigueur, sa passion et sa volonté. Je considère cette collaboration comme une chance et j'ai beaucoup appris à ses côtés.

Je ne sais pas s'il est très raisonnable de le remercier une nouvelle fois, l'artiste étant déjà très présent dans ce manuscrit. Jean-Pierre Brazs a fortement contribué à ce travail tant par la réalisation d'échantillons que par les discussions que nous avons eu et qui m'ont permis de mieux comprendre le travail de l'artiste et la préparation des couleurs. L'un des grands intérêts de ce sujet de recherche est de se trouver à la frontière de plusieurs savoirs. C'est pourquoi je garde également d'excellents souvenirs des moments passés auprès des étudiantes en restauration du patrimoine. Plus particulièrement, j'ai une réelle admiration pour cette profession exigeante et qui nécessite de très larges compétences. La collaboration avec Aurélia Catrin, Sandrine Chastel et Lydiane Chomienne fut extrêmement enrichissante. De ces moments, je garde l'envie et la motivation de poursuivre ce travail de recherche au service des œuvres d'art et des personnes qui les restaurent.

L'encadrement de stagiaires fut également très agréable. Je pense en particulier à Hugues Foucault, Julien Giudici, Amandine Dos Santos et Flavie Belliard.

Cette thèse a également été suivie de très près, puis de beaucoup plus loin, par un collègue rapidement devenu ami. Mathieu Thoury a toujours été présent et je lui suis reconnaissant de son soutien, de sa bonne humeur et des précieux échanges que nous avons eu, tant sur le plan scientifique que sur d'autres sujets. Ils seront sans doute encore nombreux...

On le dit souvent, la rédaction de thèse est difficile. Je remercie vivement Olivier Pluchery pour ses encouragements et ses conseils, parfois originaux mais efficaces. Plus généralement, être son voisin de bureau a été un réel bonheur.

Ces trois années m'ont également permis de découvrir le domaine de la vulgarisation et de la communication scientifique. C'est donc avec un profond plaisir que j'ai pu travailler avec Catherine Dematteis. J'ai ainsi beaucoup appris d'un métier que je ne connaissais pas. La préparation de la Fête de la Science a été extrêmement enrichissante. P'tit Curieux est l'un de mes meilleurs souvenirs...

Je souhaite remercier vivement et sincèrement les membres du laboratoire. Ces trois années ont été riches de rencontres, échanges en tout genre, coups de main, services... Je pense plus particulièrement à Michèle et Mélanie, Valérie pour sa bonne humeur et les solutions toujours possibles, Carlos, Paul, Nadine, Yves, Eric, Clémence, Serge, Patrizia, Vincent, Caroline, Céline, Romain, Judith, Ambroisine et Marie-Thérèse.

Bien sûr, je ne suis pas resté cloîtré au laboratoire durant ces trois ans et cette période fut riche de rencontres et d'investissements divers dans le monde associatif. J'ai une pensée toute particulière pour Muriel, rencontrée au début de cette thèse à mon arrivée sur Paris, qui a déclenché de nombreux projets et de nombreuses rencontres. Je ferai simplement un clin d'œil à tous les salariés, les bénévoles et les mamans des associations dans lesquelles j'ai pu m'investir : l'AFEV, la Rôtisserie, le Rififi aux Batignolles, les Robins des rues et, bien évidemment, Quartier de Soleil.

Les frontières entre les collègues et les amis sont poreuses... Certains ont déjà été cités, mais j'ai une pensée pour l'ensemble de mes amis ainsi que pour ma famille.

Enfin, une pensée émue pour Fanny qui m'a accompagné pendant ce travail, dont le soutien, la joie, la bonne humeur et le sourire m'ont très souvent aidé.

Collaboration avec un artiste

Ce travail de recherche scientifique a pour objet l'étude des œuvres d'art. Toutefois, la compréhension de l'aspect visuel d'une peinture ou le développement d'outils permettant son étude nécessitent également une approche artistique. Il est en effet indispensable de connaître les matériaux utilisés par les peintres ainsi que de comprendre leurs techniques picturales.

La collaboration avec l'artiste Jean Pierre BRAZS durant ce travail de thèse est illustrée par la présentation de l'une de ses œuvres en cours de réalisation. Une fois de plus, il a accepté de se prêter au jeu...

Tout au long de ce manuscrit, au fil du raisonnement, les différentes étapes de l'élaboration d'une peinture sont présentées : du support en bois à l'œuvre finale. L'artiste accompagne ainsi le lecteur, de la même manière qu'il a accompagné, soutenu et participé à ce travail de recherche.

Cette suite présente différentes étapes de réalisation d'un panneau peint. Chaque photo correspond à l'ajout d'une couche de peinture supplémentaire par rapport à la précédente.

Ce panneau appartient à un ensemble de 72 peintures basé sur 6 protocoles de réalisation (à la manière d'une partition musicale) faisant intervenir des variations dans les trois strates des couches picturales: ébauche, reprises et finitions.

Jean Pierre BRAZS

œuvre : protocoles de formes, 2005-2007

« Terre »

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 9 |
| I. TECHNIQUES PICTURALES DANS LA PEINTURE DE CHEVALET..... | 13 |
| 1. LES CONSTITUANTS D'UNE PEINTURE..... | 14 |
| 2. MODULATION DE LA COULEUR..... | 17 |
| A. Mélanges de pigments et pigments purs | 17 |
| B. Les couches picturales stratifiées | 19 |
| 3. APPROCHE SCIENTIFIQUE | 24 |
| LE GONIO-SPECTRO-PHOTO-COLORIMETRE (GOSPEL)..... | 26 |
| II. L'EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF ET SES DIFFERENTES RESOLUTIONS | 31 |
| 1. INTERACTION ENTRE UNE PARTICULE ET UNE ONDE INCIDENTE | 33 |
| A. Absorption, diffusion et extinction..... | 33 |
| B. Théorie de Mie | 35 |
| 2. ENSEMBLE DE PARTICULES DIFFUSANTES..... | 37 |
| A. Coefficients d'absorption et de diffusion | 37 |
| B. Les différents régimes de diffusion..... | 39 |
| 3. LES DIFFERENTS MODELES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE..... | 40 |
| 4. L'EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF (ETR) | 41 |
| A. Rappels de photométrie..... | 41 |
| B. Domaine de validité de l'équation de transfert radiatif..... | 45 |
| C. Paramètres du modèle | 46 |
| D. Bilan des flux et équation de transfert radiatif..... | 49 |
| 5. RESOLUTION DE L'ETR: LES DIFFERENTES METHODES..... | 52 |
| A. Méthode à 2 flux | 53 |
| B. Méthode à 4 flux | 54 |
| C. Méthodes multi-flux..... | 55 |
| 6. METHODE A 2-FLUX (KUBELKA-MUNK)..... | 56 |
| 7. METHODE DE LA FONCTION AUXILIAIRE (AFM) | 60 |
| III. BASE DE DONNEES DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET DE DIFFUSION. APPLICATION : IDENTIFICATION DES CONSTITUTANTS D'UN MELANGE DE PIGMENTS | 67 |
| 1. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS | 69 |
| A. Pigments sélectionnés | 69 |
| B. Préparation de la pâte picturale | 71 |
| C. Epaisseur d'une couche picturale..... | 72 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 2. | METHODE DE LA FONCTION AUXILIAIRE..... | 74 |
| A. | Principe..... | 74 |
| B. | Protocole expérimental..... | 75 |
| C. | Résultats | 76 |
| 3. | MODELE A DEUX FLUX (KUBELKA-MUNK) | 80 |
| A. | Principe..... | 80 |
| B. | Correction du facteur de réflectance (correction de Saunderson) | 82 |
| C. | Protocole expérimental..... | 85 |
| D. | Résultats | 88 |
| 4. | METHODE DES MELANGES DE POUDRES | 91 |
| A. | Principe..... | 91 |
| B. | Protocole expérimental..... | 91 |
| C. | Résultats | 93 |
| 5. | COMPARAISON DES RESULTATS SELON LES DIFFERENTES METHODES..... | 97 |
| 6. | REALISATION D'UNE BASE DE DONNEES..... | 100 |
| A. | Protocole..... | 100 |
| B. | Base de données | 102 |
| 7. | APPLICATION: IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE DE PIGMENTS... | 103 |
| A. | Propriétés optiques des mélanges de pigments | 103 |
| B. | Principe de l'identification des constituants d'un mélange pigmentaire..... | 106 |
| C. | Validation de la reconnaissance | 109 |
| IV. | MODELISATION DE L'ASPECT VISUEL DES COUCHES PICTURALES STRATIFIEES | 117 |
| 1. | DESCRIPTION DES ECHANTILLONS..... | 119 |
| A. | Préparation des échantillons..... | 119 |
| B. | Mesures expérimentales | 122 |
| 2. | MODELISATION PAR AFM..... | 124 |
| 3. | VALIDATION DE LA MODELISATION : COMPARAISON AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES..... | 126 |
| 4. | INFLUENCE DE L'ANGLE D'OBSERVATION | 128 |
| A. | Spectres de réflexion diffuse | 128 |
| B. | Coordonnées colorimétriques..... | 131 |
| 5. | INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE SUPERIEURE | 133 |
| A. | Spectres de réflexion diffuse | 133 |
| B. | Coordonnées colorimétriques..... | 136 |
| 6. | COMPARAISON ENTRE L'ASPECT VISUEL DE COUCHES PICTURALES STRATIFIEES ET DE MELANGES PIGMENTAIRES..... | 138 |

| | | |
|----|---|-----|
| V. | ANALYSE : MICROTOMOGRAPHIE X ET TOMOGRAPHIE OPTIQUE COHERENTE (OCT) | 149 |
| 1. | MICROTOMOGRAPHIE A RAYONNEMENT SYNCHROTRON (ESRF)..... | 152 |
| A. | Principe de la microtomographie à rayonnement Synchrotron | 153 |
| B. | Images de couches picturales stratifiées..... | 154 |
| C. | Quelques données quantitatives | 158 |
| 2. | RAPPELS D'INTERFEROMETRIE | 161 |
| A. | Conditions d'interférence | 161 |
| B. | Définitions | 162 |
| 3. | LA TOMOGRAPHIE OPTIQUE COHERENTE (OCT)..... | 164 |
| A. | Imagerie des milieux diffusants | 164 |
| B. | La tomographie optique cohérente (OCT) | 166 |
| C. | L'OCT appliquée aux oeuvres d'art..... | 169 |
| 4. | DESCRIPTION DU MONTAGE..... | 170 |
| A. | Différents types de montage..... | 170 |
| B. | La source | 173 |
| C. | L'objectif de Mirau et déplacement piézo-électrique | 173 |
| D. | La caméra CCD | 174 |
| 5. | CARACTERISTIQUES DE L'INSTRUMENT | 174 |
| A. | Résolution latérale..... | 174 |
| B. | Résolution axiale | 175 |
| C. | Champ | 177 |
| D. | Sensibilité | 178 |
| 6. | ACQUISITION..... | 178 |
| 7. | IMAGERIE | 182 |
| A. | Principe..... | 182 |
| B. | Quelques images | 183 |
| 8. | INFORMATION SPECTRALE..... | 189 |
| A. | Principe..... | 189 |
| B. | La transformée de Fourier et son application..... | 191 |
| 9. | PREMIERS RESULTATS DE SPECTROSCOPIE PAR OCT..... | 195 |
| A. | Mesures sur une lame de verre | 195 |
| B. | Filtre coloré: validation de la spectroscopie par OCT..... | 199 |
| C. | Matériau homogène absorbant | 202 |
| D. | Milieu diffusant: les couches picturales | 204 |
| | CONCLUSION | 213 |
| | ANNEXE..... | 217 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 232 |
| | RESUME..... | 240 |



© Jean Pierre Brazs

Support en bois
Panneau 50 x 50 cm

INTRODUCTION

Ce travail de recherche s'inscrit dans celui du groupe « Optique et Art » au sein de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP). Une première thématique est centrée sur la compréhension et la modélisation de l'aspect visuel des matériaux hétérogènes et diffusants, dont font partie les couches picturales des œuvres d'art. Le second axe de recherche consiste à développer des outils d'analyse non destructifs permettant d'identifier les matériaux présents dans les œuvres d'art. L'un des objectifs principaux de ces recherches est de répondre aux besoins des conservateurs, des historiens de l'art et des restaurateurs qui souhaitent avoir des informations sur les matériaux présents ou les techniques artistiques employées, afin de compléter leur connaissance, et d'adapter leurs interventions le cas échéant.

Dans le cadre de la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales, la thèse de Lionel Simonot (2002) étudiait l'aspect visuel des couches picturales composées d'un seul type de pigments. Ses travaux ont notamment permis de comprendre l'aspect visuel particulier des glacis (couches picturales composées d'un seul type de pigments, fortement diluées et dont le nombre de couches est variable) des Primitifs flamands (XV^{ème} siècle). Nous avons élargi le champ d'application de cette modélisation en nous intéressant au cas des couches picturales stratifiées, chacune composée de pigments différents et qui se retrouvent couramment dans les œuvres d'art.

Un outil, opérationnel depuis plusieurs années, permet d'identifier les pigments et les colorants présents dans les couches picturales, dans les cas où il n'y a pas de mélange, à partir de leur spectre de réflexion diffuse dans le domaine visible. Ces analyses sont sans contact et non destructives. Cet appareil présente de plus l'avantage d'être portable, permettant ainsi des mesures *in-situ*. Dans le cadre de la thèse de Mathieu Thoury (2006), le champ d'analyse a récemment été étendu à l'identification des vernis par spectrométrie de fluorescence UV, mis en œuvre avec le même appareil. En complément, la reconnaissance des composants d'un mélange de pigments, largement présents dans la peinture, s'est avérée répondre à un réel besoin des restaurateurs. Ainsi, durant ce travail de thèse, la reconnaissance des composants d'un mélange de pigments, à partir du même appareil, a été développée.

Par ailleurs, une peinture est un matériau stratifié. A ce jour, pour accéder à une connaissance de l'épaisseur et des composants des différentes couches picturales, il est nécessaire de réaliser un prélèvement sur l'œuvre. Cette approche destructive reste limitée, afin de respecter l'intégrité des objets du patrimoine. Le besoin d'outils d'analyse non destructifs se fait donc ressentir. Une partie de ce travail a donc été consacrée au développement d'un nouvel appareil provenant de l'imagerie biomédicale : la tomographie optique cohérente (OCT) et dédié à l'étude des œuvres d'art. A l'issue de ce travail de thèse, l'adaptation de cet appareil et son développement laissent entrevoir de nombreuses perspectives dans ce nouveau domaine d'application.

Ce manuscrit est articulé en cinq parties.

✓ *I. Techniques picturales dans la peinture de chevalet*

Il nous paraît tout d'abord intéressant de présenter l'objet de cette étude, une peinture, et de prendre quelques exemples issus de l'histoire de l'art. Les différentes techniques picturales présentées sont en rapport direct avec les thématiques de ce travail de recherche, qu'elles soient théoriques ou expérimentales.

✓ *II. L'équation de transfert radiatif et ses différentes résolutions*

Une couche picturale est un matériau hétérogène et diffusant. Il est indispensable de définir précisément ce matériau avant de proposer un modèle qui décrit la propagation de la lumière dans une peinture. Une fois l'équation de transfert radiatif définie, sa résolution est envisagée. Deux méthodes sont retenues : la méthode à deux flux de Kubelka-Munk et la méthode de la fonction auxiliaire.

✓ *III. Base de données des coefficients d'absorption et de diffusion. Application : identification des constituants d'un mélange de pigments.*

Les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments font partie des paramètres indispensables à la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales. Plusieurs méthodes issues de la littérature sont recensées, décrites, mises en application et comparées. Un protocole est défini afin de déterminer de manière systématique les propriétés optiques des pigments. Une base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments est alors constituée. Nous avons enfin développé un programme d'identification des constituants d'un mélange pigmentaire à partir de mesures non-destructives de réflexion diffuse.

✓ *IV. Modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées*

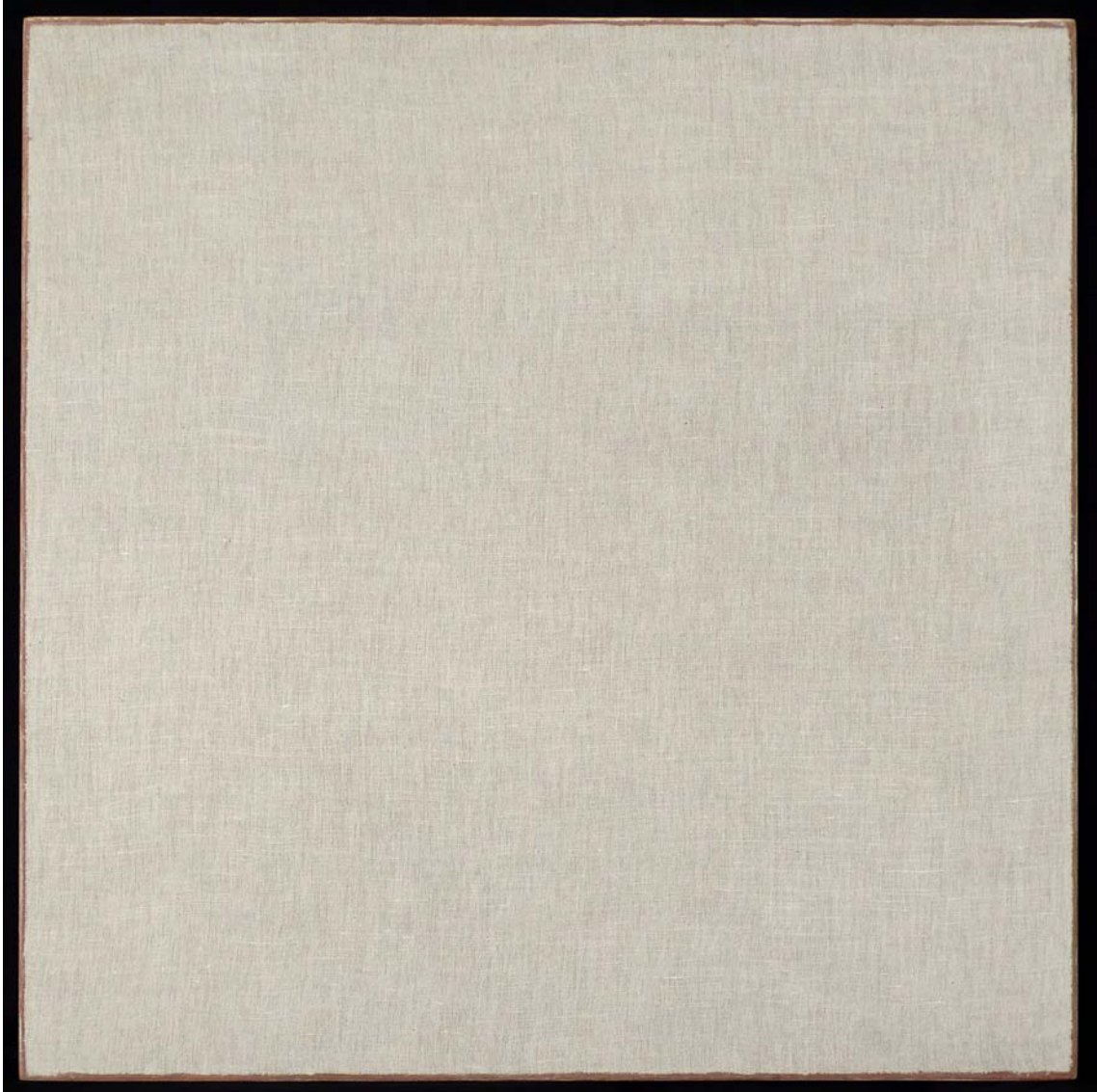
La modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées est obtenue à partir de l'équation de transfert radiatif et sa résolution par la méthode de la fonction auxiliaire, puis est validée par comparaison avec des données expérimentales sur des échantillons préparés par un artiste. A partir de cette validation, différentes configurations sont étudiées afin d'évaluer leurs influences sur l'aspect visuel. La comparaison entre l'aspect visuel des couches picturales stratifiées et celui des mélanges de pigments est effectuée.

✓ *V. Analyse : microtomographie X et tomographie optique cohérente (OCT)*

Enfin, la microtomographie à rayonnement Synchrotron (réalisée à l'ESRF) permet d'obtenir des images avec une excellente résolution des composants de ces couches picturales stratifiées. Ces images ont également servi pour valider celles obtenues avec un nouvel appareil développé dans le laboratoire dans le cadre de cette thèse : la tomographie optique cohérente (OCT) appliquée aux œuvres d'art. L'imagerie donne de spectaculaires résultats sur les couches picturales stratifiées. Son développement afin de calculer une information spectrale issue des pigments est attrayant. La spectroscopie par OCT donne des résultats convaincants dans les milieux absorbants non diffusants, comme les colorants. Les résultats obtenus sur les pigments ainsi que les pistes permettant d'aboutir à des résultats sur les matériaux diffusants sont finalement mis en avant.

Enfin, une annexe illustre diverses collaborations entre le scientifique et les restaurateurs du patrimoine. Ce sont des exemples concrets d'application de la spectrométrie pour des études de conservation-restauration d'œuvres du patrimoine.

Ce travail de thèse contribue ainsi à étendre la modélisation de la couleur des monocouches pigmentaires aux couches picturales stratifiées, ainsi qu'à élargir les possibilités d'identification par des méthodes optiques des matériaux de l'art des pigments et colorants individuels aux mélanges de pigments et aux couches picturales stratifiées.



© Jean Pierre Braz

Marouflage de la toile sur le support en bois

I. TECHNIQUES PICTURALES DANS LA PEINTURE DE CHEVALET

| | | |
|----|--|----|
| 1. | LES CONSTITUANTS D’UNE PEINTURE..... | 14 |
| 2. | MODULATION DE LA COULEUR..... | 17 |
| A. | Mélanges de pigments et pigments purs | 17 |
| B. | Les couches picturales stratifiées | 19 |
| 3. | APPROCHE SCIENTIFIQUE | 24 |
| | LE GONIO-SPECTRO-PHOTO-COLORIMETRE (GOSPEL)..... | 26 |

Avant d'aborder la peinture d'un point de vue physique, au niveau de l'interaction entre la lumière et les couches picturales, il nous paraît intéressant de présenter, même succinctement, l'objet d'étude de ce travail. Les matériaux présents dans une peinture ont évolué au gré des lieux de création, des époques et des habitudes. Parmi ces matériaux les pigments sont au centre de ce travail, car constitutifs de la couleur.

Une présentation rapide des matériaux constituant une peinture de chevalet est ainsi proposée (1. *Les constituants d'une peinture*). Elle servira de base dans la suite de ce travail lorsqu'il s'agira de modéliser l'aspect visuel des couches picturales stratifiées et des mélanges de pigments. Quelques exemples sont ensuite pris dans l'histoire de l'art. L'étude, synthétique, de ces mouvements artistiques permet de montrer les diverses techniques artistiques auxquelles ont recours les peintres en fonction des matériaux disponibles et de l'air du temps (2. *Modulation de la couleur*). Le choix de ces exemples s'est fait sur leurs rapports avec les thématiques de recherche, théoriques ou expérimentales, développées dans ce travail. Nous concluons donc ce chapitre par l'intérêt et l'enjeu d'une approche scientifique dans l'étude des œuvres d'art (3. *Approche scientifique*).

1. *Les constituants d'une peinture*

Cette description des matériaux présents dans une peinture est succincte et apparaîtra même simpliste à l'artiste, au restaurateur ou à toute autre personne ayant une connaissance du sujet.

Le but n'est évidemment pas de dresser ici un inventaire exhaustif des matériaux présents dans les peintures, ni de présenter un panorama des techniques artistiques. Le lecteur intéressé se reportera à une bibliographie spécialisée. Nous nous efforçons davantage de présenter ici un portrait type d'une peinture de chevalet. Ce paragraphe est inspiré de la lecture des ouvrages suivants : [De Langlais, 1959; Garcia, 1990; Yvel, 2003; Perego, 2005]. Les nombreuses discussions avec l'artiste contemporain Jean-Pierre Brazs ont également contribué à notre meilleure connaissance de la pratique du peintre.

Un tableau est un matériau stratifié complexe. La description donnée dans cette partie est chronologique dans la réalisation de l'œuvre par l'artiste et correspond aux différentes étapes, du support jusqu'à l'œuvre finale. A l'inverse, lors de son observation, une peinture donne principalement à voir les couches supérieures, qui sont les dernières couches appliquées par le peintre.

En guise d'exemple, les différentes étapes du travail d'un artiste dans son processus de création ponctuent ce manuscrit. Jean-Pierre Brazs ayant accepté de se prêter au jeu, plusieurs photos de l'une de ces œuvres ont été prises au fil de sa création et sont présentées en tête des différents chapitres de ce manuscrit.

La Fig. I-1 schématise la stratigraphie d'une peinture. Le lecteur gardera à l'esprit que chaque œuvre est un cas particulier et que ce schéma n'est donné qu'à titre indicatif afin de faciliter la compréhension de ce qu'est une peinture, objet d'étude de ce travail de thèse.

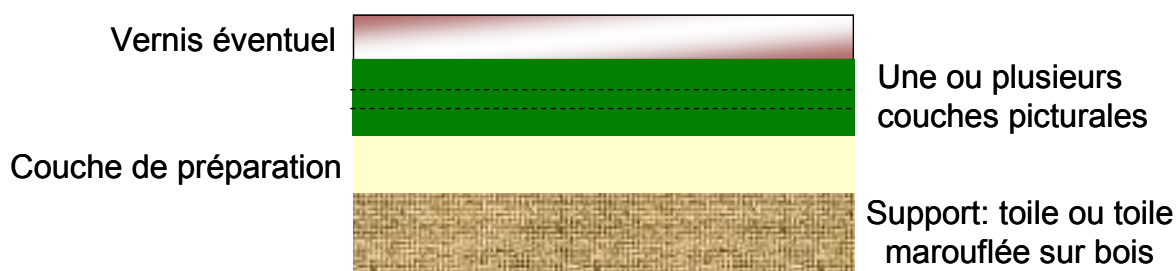


Fig. I-1 : Schéma de la stratigraphie d'une peinture

Ce schéma peut être comparé à un exemple concret. La Fig. I-4 présente la coupe stratigraphique d'un échantillon prélevé sur une peinture et obtenue par microscopie optique.

Le support

Historiquement, au XV^{ème} siècle, les artistes travaillaient principalement sur un support en bois. Progressivement, la toile s'est généralisée pour devenir le support majoritaire à partir du XVII^{ème} siècle.

L'artiste ne peignait généralement pas directement sur le bois. En effet, le bois sous l'action des contraintes climatiques, de l'hygrométrie et de la température, se déforme. Ces déformations peuvent avoir des conséquences désastreuses sur les couches picturales. Le support est donc toujours marouflé d'une toile. L'opération de marouflage consiste à coller un support, la toile par exemple, sur un autre, le bois, le second étant plus rigide que le premier.

La toile, qu'elle soit tendue sur un châssis ou marouflée sur un support en bois, est alors dans un premier temps encollée. Le rôle de ce dépôt de colle est de limiter l'absorption du support lors de l'application des couches supérieures chargées de pigments. L'encollage est également une couche intermédiaire qui assure une bonne adhésion entre la toile et le revêtement ultérieur.

L'étape suivante est le dépôt de la couche de préparation, également appelée imprimeure ou impression dans les traités au XVII^{ème} siècle. Cette couche permet au peintre d'obtenir un fond lisse et régulier sur lequel il va pouvoir travailler. Ce fond possède généralement un aspect mat. Pour aboutir à un tel résultat, l'artiste peut s'y prendre en plusieurs fois. Entre chaque dépôt, il prend le soin de poncer la surface afin de lui donner un aspect homogène. Cette couche est d'une teinte uniforme, le plus souvent claire. En effet, il est plus facile pour le peintre de travailler sur un fond lumineux plutôt que sombre.

Les couches picturales

L'une des caractéristiques principales d'une couche picturale, pour ne pas dire la principale, est sa couleur. A l'origine de celle-ci on trouve un matériau emblématique de la peinture, le pigment. Les pigments ne sont pas les seuls matériaux qui permettent de préparer des pâtes picturales, les colorants sont également utilisés. La différence entre les deux est défini par un critère physique : le colorant est soluble dans le liant alors que les pigments, non solubles, sont dispersés dans le liant. Nous ne parlerons ici que des pigments, sujet au centre de ce travail de recherche.

Le broyage des pigments est au centre de la préparation des couleurs. Aujourd'hui, il est peu pratiqué, mais pendant de longs siècles, l'atelier était autant le lieu de création que le lieu de fabrication des couleurs. Le nom de broyage recouvre deux opérations, d'une part le

concassage des pigments afin de réduire la taille des grains et d'autre part l'amalgame d'une poudre colorée avec un médium. Le but est d'aboutir à une pâte picturale, homogène et dont la consistance permet l'utilisation souhaitée.

Les recettes du broyage des couleurs sont multiples, et comme en cuisine, chaque artiste ou marchand de couleurs y allant de son astuce et de son secret de préparation. Nous retiendrons seulement que le liant utilisé varie suivant les époques. A partir du XV^{ème} siècle, l'huile devient prédominante comme médium pour les peintures, mais la nature de l'huile et sa préparation ont évolué avec le temps. Un siccatif, éventuellement une essence et/ou une résine, sont ajoutés afin d'obtenir la consistance idéale pour l'application et des temps de séchage raisonnables.

Quant aux pigments, ils diffèrent également selon les époques et les lieux. Ils ont largement contribué aux différents mouvements artistiques. La palette du peintre a ainsi évolué en fonction des pigments qu'il pouvait trouver à son époque et sur son lieu de création. Le nombre et la variété des couleurs disponibles ont explosé avec le développement des couleurs chimiques et des pigments synthétiques au XIX^{ème} siècle.

Le vernis

Une fois l'œuvre réalisée, certains artistes déposent une couche de vernis. Son rôle exact suscite de nombreuses discussions. En premier lieu, il peut remplir un rôle protecteur qui évite à la couche picturale d'être en contact direct avec l'air. En second lieu, il est apposé dans un but esthétique, le vernis rendant les couleurs de l'œuvre plus saturées.

Une description aussi simpliste de la composition d'une œuvre d'art ne peut rendre compte de la réalité. Toutefois, il permet de comprendre la stratigraphie d'une peinture. Chaque œuvre est alors un cas particulier, avec ses matériaux et ses recettes originales. Nous nous contenterons ici de cette approche. Des métiers passionnants cherchent au quotidien à percer les mystères des œuvres des peintres, que ce soient les historiens d'art ou les restaurateurs, parfois épaulés par des scientifiques, alors que les artistes cherchent toujours à innover pour procurer à l'observateur de nouvelles sensations.

La suite de ce chapitre s'attache à présenter comment les artistes ont utilisé ou ont créé les couleurs suivant les techniques picturales. Quelques exemples sont pris dans l'histoire de l'art pour illustrer ces différentes techniques.

2. Modulation de la couleur

L'utilisation des couleurs a largement évolué au cours du temps en fonction des matériaux disponibles, des habitudes et des courants artistiques. Le but de cette thèse n'est pas d'en faire un inventaire, ni un historique, mais plutôt d'avoir une approche physique des matériaux de la couleur. Toutefois, il nous a semblé intéressant d'illustrer par quelques exemples, issus des différents courants artistiques ou de techniques picturales, le contexte de ce travail de recherche.

A. Mélanges de pigments et pigments purs

Au XVII^{ème} siècle, le dessin n'occupe plus une place prédominante dans la peinture mais progressivement le primat de la couleur sur la forme s'installe [**Lichtenstein, 1989**]. Cette évolution se fait avec des artistes comme Rubens et Poussin. Les artistes ont alors besoin d'un grand nombre de couleurs pour donner à leurs peintures les effets visuels souhaités. A partir du nombre limité de pigments disponibles, les artistes ont recours aux mélanges de pigments pour élargir leur palette. Ils accédaient à une grande variété de couleurs. Dans le manuscrit de Mayerne [**Mayerne, 1620**], du début du XVII^{ème} siècle, en parlant des couleurs à l'huile, il est écrit : « *Peu de couleurs sont nécessaires à un peintre pour peindre à huile, et le mélange de ces peu fait et compose toutes les autres.* ».

Les mélanges sont ainsi été largement pratiqués par les peintres sur leur palette et ils sont largement présents dans les œuvres d'art.

Au XIX^{ème} siècle, avec la révolution industrielle et les derniers progrès de la chimie, de nouveaux colorants et pigments sont synthétisés. Les pigments synthétiques se répandent et de nouvelles couleurs sont désormais disponibles pour les artistes. Ce renouvellement de leur palette inspire de nombreux artistes et modifient leurs techniques picturales.

Nous avons choisi de nous intéresser brièvement au mouvement artistique des Fauves pour son utilisation particulière des couleurs. Les artistes utilisaient uniquement des couleurs pures, composées d'un seul type de pigment. Cela donne cette apparence éclatante aux œuvres, cette impression est par ailleurs renforcée par l'utilisation de larges aplats.

Le « Fauvisme » est un mouvement artistique héritier de l'évolution des couleurs et des nouvelles possibilités offertes aux artistes. La période active de ce mouvement pictural est généralement située entre 1904 et 1908. Sa naissance officielle est due au critique d'art Louis Vauxcelles lors du Salon d'Automne 1905. Lorsque celui-ci pénétra dans la salle où étaient présentées les œuvres aux couleurs les plus vives, il parla de « cage aux fauves ». Si les critiques de l'époque ont été très virulentes, ce mouvement a toutefois marqué son temps et au-delà l'histoire de l'art en général.

L'impressionnisme et le néo-impressionnisme avaient déjà renouvelé la palette du peintre et l'utilisation des couleurs. En effet, ces artistes avaient commencé à juxtaposer les couleurs plutôt que de les mélanger. Cette approche n'est pas sans lien avec les travaux scientifiques de Chevreul qui avait souligné le rôle des couleurs complémentaires et l'importance des contrastes simultanés. A la même époque, l'industrie chimique développe de nombreux nouveaux pigments qui élargissent la gamme des couleurs disponibles pour les artistes. Enfin, la dernière cause de ces changements est due à l'apparition des peintures en tube. L'artiste peint désormais à l'extérieur et non plus exclusivement reclus dans son atelier. Le fauvisme décide de rompre avec les couleurs jugées trop ternes des impressionnistes et les

artistes utilisent des couleurs éclatantes et franches à travers de larges aplats. Le modelé traditionnel est rejeté au profit d'une simplification systématique du trait. Enfin, les artistes utilisent des couleurs pures afin de renforcer l'impression visuelle. « *Le fauvisme est venu du fait que nous nous placions tout à fait loin des couleurs d'imitation et qu'avec des couleurs pures nous obtenions des réactions plus fortes* » (Matisse). C'est donc le refus de l'académisme et leur passion pour les couleurs qui définissent principalement ces artistes fauves.

Matisse n'est pas l'inventeur de ce mouvement mais il en est l'un des artisans avec Vlaminck et Derain. Dufy, Braque et Marquet ont également connu leur période fauve. Quelques exemples de peintures fauves sont présentés sur la *Fig. I-2*.



La femme au chapeau (1905)
Matisse



Paysage aux arbres rouges (1906-1907)
Vlaminck



Le bassin de Londres (1906)
Derain

Fig. I-2 : Quelques peintures fauves

B. Les couches picturales stratifiées

L'usage de sous-couches dans les peintures de chevalet est principalement motivé par un aspect esthétique. Selon la nature du fond sur lequel est déposée une couche picturale, la couleur finale de l'oeuvre est modifiée. Attardons nous sur quelques exemples, afin de montrer comment les artistes jouent sur les différentes couches picturales et leurs relatives transparences pour donner aux oeuvres l'apparence souhaitée.

Les drapés bleus des Primitifs italiens [Martin, 1996]

La couleur bleue possède une symbolique qui a largement évolué au cours du temps [Pastoureau, 2000]. Son utilisation était fréquente à partir XIII^{ème} siècle. Au Moyen-Age puis à la Renaissance, elle était la couleur de la Vierge. Ainsi, chez les Primitifs italiens, celle-ci est généralement représentée avec un manteau bleu sombre (*Fig. I-3*). Les deux principaux pigments bleus utilisés à cette l'époque sont le lapis-lazuli et l'azurite, issus tous deux de minerais naturels. En posant une couche de lapis-lazuli ou d'azurite sur une préparation blanche, les artistes obtenaient un bleu vif et intense. Or, le but était de réaliser un bleu profond. Ces deux pigments ont un pouvoir couvrant assez faible et donc, même avec une couche de peinture épaisse, la couleur gardait son éclat. De plus, le coût élevé du lapis-lazuli limitait son utilisation trop importante dans une peinture.



Fig. I-3 : Vierge à l'enfant, Bartolommeo di Giovanni, XV^{ème} siècle

Afin, de rendre plus sombres les couches de bleu, une sous-couche grise composée d'un mélange de noir et de blanc de plomb est alors utilisée. Cette constatation se retrouve quelle que soit le pigment utilisé dans la couche supérieure. La coupe stratigraphique (Fig. I-4), obtenue par microscopie optique le met en évidence. L'identification des pigments est réalisée par une observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse spectrométrique par dispersion d'énergie (EDS).

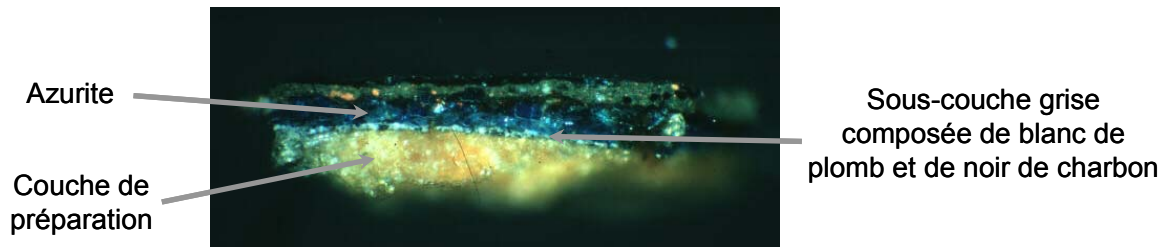


Fig. I-4 : Observation au microscope optique par réflexion d'une coupe stratigraphique du manteau bleu de la Vierge à l'enfant de Bartolommeo di Giovanni

Ces bleus profonds sont particulièrement utilisés pour les drapés des vêtements de la Vierge. Une analyse plus poussée de ces zones a montré le rôle de la sous-couche dans l'apparence visuelle de ces drapés. Les ombres des textiles sont créés grâce à la sous-couche. Comme la couche picturale est translucide, les zones plus sombres de la sous-couche grise sont encore visibles après le dépôt de la couche supérieure. Cette utilisation d'une sous-couche pour les zones d'ombre n'exclut pas pour autant les mélanges éventuels avec un pigment blanc pour moduler la couleur dans les tons clairs. La Fig. I-5 présente une photographie prise dans le domaine visible d'une peinture italienne du XIV^{ème} siècle. Une photographie de la même œuvre prise en réflectographie infrarouge montre les ombres peintes au niveau de la sous-couche. En effet, la plupart des pigments sont transparents à ces longueurs d'onde, excepté le carbone qui absorbe le rayonnement infrarouge.



(a)



(b)

Fig. I-5 : L'adoration des mages, Pietro Lorenzetti, 1335-1345, (a) photographie en lumière visible, (b) réflectographie infrarouge

L'exemple des drapés bleus de la Vierge dans les peintures du XIV^{ème} et XV^{ème} siècle montre l'utilisation d'une sous-couche pour obtenir l'effet visuel souhaité, à savoir dans ce cas un bleu profond et les effets de drapés. Ainsi, dans le cas de couches stratifiées, les couches inférieures ont une influence sur l'apparence visuelle de l'ensemble.

Les carnations dans la peinture italienne du XV^{ème} siècle : Sienne et Florence

Les carnations de la peinture italienne du XV^{ème} siècle illustrent également le rôle de la sous-couche dans l'apparence visuelle d'une peinture. En effet, à cette époque, en Italie, suivant le lieu de production, les sous-couches n'étaient pas composées des mêmes pigments. A Sienne, la couche de préparation était à base de terre verte ou de malachite, alors qu'à Florence, la couche picturale du fond était préparée avec du blanc de plomb [Cennini, XV^{ème} siècle]. Les carnations sont réalisées par une couche superficielle composée d'un mélange de blanc de plomb et de vermillon. Le dosage de ce mélange permet alors d'obtenir les tonalités souhaitées pour représenter la chair des personnages. Si les carnations sont effectivement réalisées à partir des mêmes pigments, la nature différente de la couche de préparation est visible sur les peintures. Ainsi, les deux œuvres qui représentent une Vierge à l'enfant de la Fig. I-6, originaires l'une de Sienne et l'autre de Florence, ont des aspects différents. Le fond vert des Vierges de Sienne leur donne une apparence froide et intemporelle, alors, que le visage des Vierges de Florence produit une apparence beaucoup plus humaine.



Vierge à l'enfant
Bernardino di Betto Pintoricchio
1513, Sienne



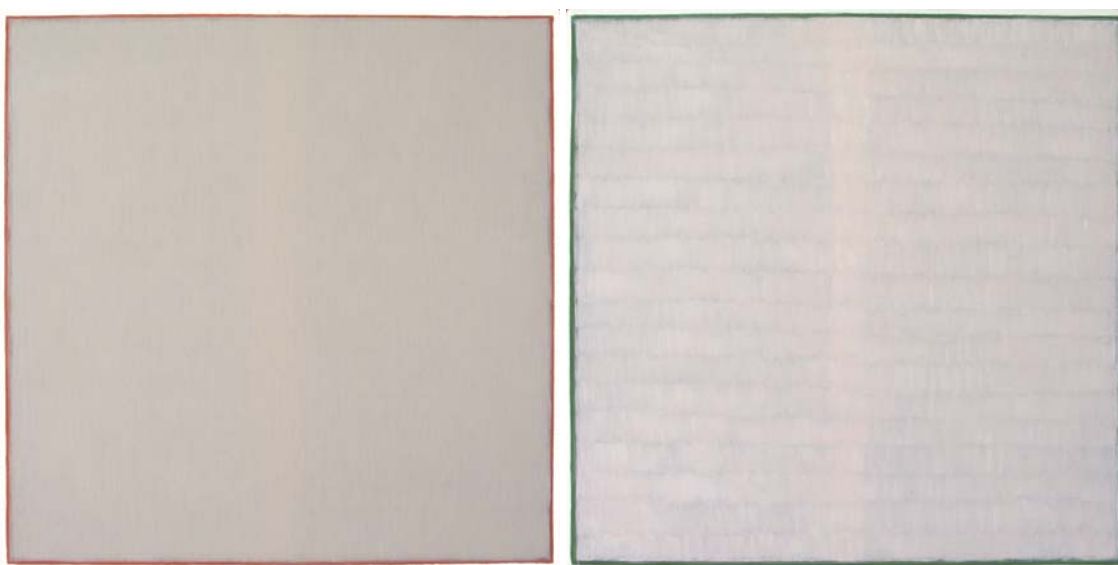
Vierge à l'enfant
Domenico Veneziano
1450, Florence

Fig. I-6 : Peintures italiennes du XV^{ème} siècle, Vierge à l'enfant

Cet exemple montre à quel point la sous-couche influe sur l'apparence visuelle de l'ensemble de l'œuvre. Il est donc extrêmement important de connaître la stratigraphie d'une œuvre pour en avoir une bonne compréhension.

Protocoles de formes, Jean-Pierre Brazs

Cette approche des couches stratifiées n'est pas seulement un problème de l'histoire de l'art, relatif aux peintures anciennes. Cette influence des différentes couches sur l'aspect visuel de l'ensemble est également largement utilisée en art contemporain. Selon l'artiste Jean-Pierre Brazs, le processus de création lors de la réalisation d'une peinture peut être divisé en trois parties : l'ébauche, les reprises et les finitions. Chacune de ces étapes a une influence sur l'aspect final de l'œuvre. L'artiste, dans un projet qui a débuté en 2006, a donc décidé de mettre en place un protocole de création en ne changeant, d'une peinture à l'autre qu'un seul de ces paramètres. Cet ensemble a pour nom « *protocoles de formes* ». Nous présentons ici deux œuvres de cet ensemble, elles font partie de la série appelée « *carnations* » (Fig. I-7). Elles diffèrent uniquement par leurs couches de dessous, qui correspondent à l'étape nommée par l'artiste « *ébauche* ». Dans un cas, ce sont deux couches de tempera à l'œuf composées d'ocre rouge, de minium et de blanc de plomb. Dans le second, ce sont également deux couches de tempera à l'œuf avec de la terre verte.

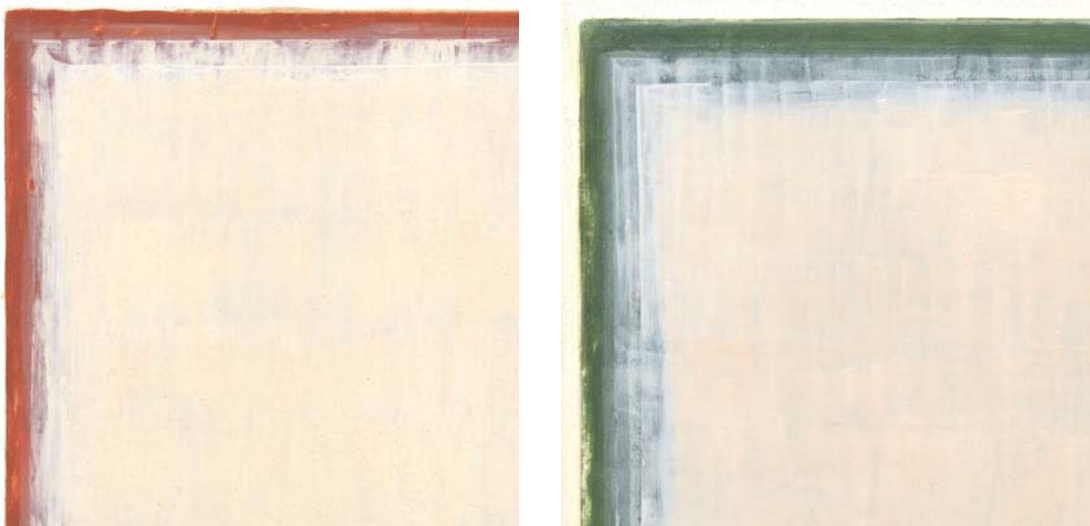


© Jean Pierre Brazs

Fig. I-7 : Deux œuvres de la série « *protocoles de formes* », « *carnations* »

Les couches supérieures sont identiques dans les deux œuvres et on peut donc constater l'influence de la couleur du fond sur la couleur de l'ensemble.

La Fig. I-8 présente un détail de chacune des œuvres. La différence de composition apparaît très nettement car l'artiste, dans son protocole de réalisation, a laissé la stratigraphie de l'œuvre apparente sur les bords afin que le spectateur puisse suivre sa démarche.



© Jean Pierre Brazs

Fig. I-8 : Détails des œuvres « carnations », Jean-Pierre Brazs

3. Approche scientifique

La composition des différentes couches picturales d'une œuvre d'art explique son aspect visuel. Les artistes jouent ainsi sur les différentes couches picturales pour donner à leur œuvre l'effet recherché. Pour chacune des couches ils peuvent jouer sur la nature et la concentration du ou des pigments, la nature du liant, l'épaisseur de la couche déposée.

Une partie de la richesse des couleurs et des effets visuels des œuvres d'art est la conséquence de couches picturales déposées à bon escient par le peintre. Une partie de ce travail de thèse porte sur l'aspect visuel des couches picturales stratifiées. Il s'agit d'avoir une approche physique de ce matériau complexe. Le but est alors de modéliser la propagation de la lumière dans un milieu diffusant et composé de plusieurs couches. Ce travail s'inscrit dans la continuité d'une étude réalisée sur les glacis des Primitifs Flamands [Simonot, 2002; Simonot, 2004].

Connaître les matériaux composants les différentes couches d'une œuvre est une des priorités des restaurateurs et conservateurs. Ces informations sont précieuses tant d'un point de vue historique que dans le cadre de la restauration d'une œuvre. Si l'œil expérimenté et la documentation fournissent déjà un grand nombre de pistes sur les matériaux présents, une approche scientifique peut apporter des informations complémentaires. Au début de ce travail, un appareil optique permettait depuis plusieurs années l'identification des pigments dans une couche picturale, dans le cas où celle-ci est composée d'un seul type de pigments. Cette reconnaissance se fait sans contact et de manière non-destructive pour l'objet étudié. Nous avons donc étendu cette identification au cas des mélanges pigmentaires largement présents dans les œuvres d'art.

Dans le cas des couches picturales stratifiées, la composition de ces dernières ne pouvait être obtenue jusqu'ici qu'à partir d'un prélèvement et d'une coupe stratigraphique. Une analyse par microscopie optique puis par microscopie électronique (MEB) couplée à une analyse spectrométrique par dispersion d'énergie (EDS) permet alors d'identifier les pigments

présents dans les différentes couches en fonction de la profondeur. Le but est de développer un outil optique (la tomographie optique cohérente OCT) qui permette de faire des mesures sans contact et non-destructives sur un œuvre, afin d'obtenir des informations relatives à l'épaisseurs des couches picturales ainsi qu'à leur composition.

Pour compléter cette approche scientifique, quelques exemples de collaboration entre un scientifique et un restaurateur sont présentés en annexe de ce manuscrit. Il s'agit de montrer l'intérêt de la spectrométrie dans le cadre d'une validation de protocoles de restauration ou pour une meilleure compréhension des œuvres étudiées.

Le gonio-spectro-photo-colorimètre (GOSPEL)

Cet appareil optique a pour but d'effectuer des mesures non-destructives et sans contact sur les œuvres d'art. Portable, il permet de réaliser des mesures *in-situ* dans les musées ou dans les ateliers de restauration. Les mesures sont faites dans une configuration de rétro-diffusion. Cela signifie que la lumière est récoltée dans la même direction que la lumière incidente, mais dans le sens opposé. Il permet ainsi d'obtenir des spectres de réflexion diffuse dans le domaine visible en tout point d'une œuvre d'art, en s'affranchissant de la réflexion spéculaire sur la surface de la peinture. A partir de ces spectres, par comparaison avec une base de données de spectres de pigments historiques, il est possible de réaliser une identification des pigments présents dans la couche picturale.

L'appareil est constitué d'une source de lumière blanche, une lampe halogène. Cette source assure un spectre continu dans le domaine visible. La lumière est acheminée vers l'œuvre via un faisceau de 100 fibres optiques puis focalisée par une lentille achromatique sur l'objet d'étude. Ces fibres émettrices sont entrelacées avec un second réseau de fibres réceptrices, 100 fibres dans chaque cas¹. Ces deux faisceaux de fibres entrelacées permettent d'assurer une configuration de rétro-diffusion, puisque émission et réception se font dans la même direction. L'ensemble des fibres optiques est monté sur une platine goniométrique afin de régler l'angle de rétrodiffusion. La lumière récoltée est analysée par un spectromètre, relié à un ordinateur portable qui permet ainsi l'affichage et l'enregistrement des spectres. Le schéma du montage est présenté sur la Fig. I-9 et la photo de la Fig. I-10 illustre l'appareil en cours d'utilisation.

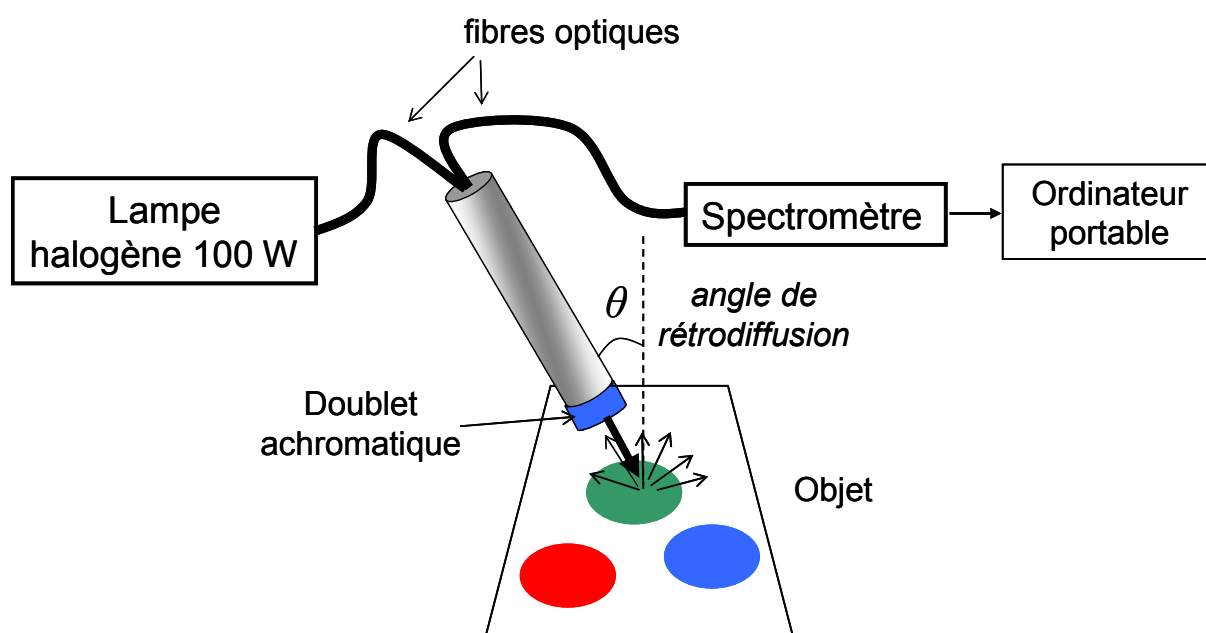


Fig. I-9 : Schéma du GOSPEL permettant des mesures de spectres sans contact et non-destructives, en configuration de rétro-diffusion

¹ L'appareil a été modifié au cours de l'été 2007. Désormais, le faisceau de fibres en silice est constitué d'une fibre incidente et de six fibres réceptrices. La taille de la tache lumineuse a ainsi été fortement réduite, elle est de l'ordre du millimètre. Enfin, un éclairage UV à partir de LED-UV permet de faire des mesures de spectres de fluorescence qui peuvent être utilisés afin d'identifier les vernis des œuvres d'art [Thoury, 2006; Thoury, 2007].



Fig. I-10 : Photo du GOSPEL en cours d'utilisation pour des mesures de spectrométrie sur des Indiennes

La distance entre la lentille achromatique et l'objet est d'environ deux centimètres, les mesures effectuées sont donc sans contact. La lumière blanche issue d'une lampe halogène est inoffensive pour une œuvre d'art, d'autant que le temps de mesure est court, quelques dizaines de secondes sont nécessaires pour effectuer les réglages. Le dispositif est monté sur un pied photo, il est ainsi possible d'effectuer des mesures sur tout type de support et dans toutes les positions. Par exemple, dans un musée, il n'est pas indispensable de décrocher les peintures de leur lieu d'exposition pour ces mesures. L'ensemble pesant moins de 10 kg, l'appareil est portable et permet de réaliser des mesures *in-situ*.

Lors d'une mesure, afin de mesurer le facteur de réflectance de l'objet étudié, un blanc de référence et un noir sont préalablement enregistrés. La mesure de la luminance du blanc de référence et d'un noir dans la même configuration permet la normalisation des spectres mesurés (voir les définitions de photométrie *paragraphe II.4.A.*). Le facteur de réflectance R à une longueur d'onde donnée de l'objet est alors calculé selon la formule :

$$R_{\text{objet}}(\lambda) = \frac{L_{\text{objet}}(\lambda) - L_{\text{noir}}(\lambda)}{L_{\text{blanc de référence}}(\lambda) - L_{\text{noir}}(\lambda)} \quad (1)$$

avec L : luminance mesurée par l'appareil

Le facteur de réflectance est ainsi calculé sur l'ensemble des longueurs d'onde du domaine du visible, constituant ainsi le spectre de réflexion diffuse.

Cet appareil permet notamment d'identifier les pigments et colorants d'une couche picturale [Dupuis, 2002]. En effet, le spectre de réflexion diffuse peut être comparé à une base de données de spectres de pigments de référence. Un programme informatique permet alors de déterminer les spectres les plus proches du spectre expérimental et propose ainsi les six pigments les plus probables selon un critère mathématique. Cette reconnaissance présente l'avantage de se faire un temps réel, devant l'œuvre, en présence des personnes compétentes, restaurateur et conservateurs, pour avoir une lecture critique et complémentaire des résultats informatiques.



© Jean Pierre Brazs

Cinq couches successives pour l'enduction
Enduit : craie et colle de peau

II. L'EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF ET SES DIFFERENTES RESOLUTIONS

| | | |
|----|--|----|
| 1. | INTERACTION ENTRE UNE PARTICULE ET UNE ONDE INCIDENTE | 33 |
| A. | Absorption, diffusion et extinction..... | 33 |
| B. | Théorie de Mie | 35 |
| 2. | ENSEMBLE DE PARTICULES DIFFUSANTES..... | 37 |
| A. | Coefficients d'absorption et de diffusion..... | 37 |
| B. | Les différents régimes de diffusion..... | 39 |
| 3. | LES DIFFERENTS MODELES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE..... | 40 |
| 4. | L'EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF (ETR) | 41 |
| A. | Rappels de photométrie..... | 41 |
| a) | <i>Définitions</i> | 41 |
| b) | <i>BRDF et facteur de réflectance</i> | 43 |
| B. | Domaine de validité de l'équation de transfert radiatif..... | 45 |
| C. | Paramètres du modèle | 46 |
| a) | <i>Le milieu</i> | 47 |
| b) | <i>Les centres diffuseurs</i> | 47 |
| c) | <i>Les flux lumineux</i> | 48 |
| D. | Bilan des flux et équation de transfert radiatif..... | 49 |
| 5. | RESOLUTION DE L'ETR: LES DIFFERENTES METHODES..... | 52 |
| A. | Méthode à 2 flux | 53 |
| B. | Méthode à 4 flux | 54 |
| C. | Méthodes multi-flux..... | 55 |
| 6. | METHODE A 2-FLUX (KUBELKA-MUNK) | 56 |
| 7. | METHODE DE LA FONCTION AUXILIAIRE (AFM) | 60 |

Introduction

Le matériau étudié, la peinture, est constitué de pigments dispersés dans un milieu qui est considéré comme homogène, transparent, non diffusant et non absorbant : le liant. Après une approche historique et artistique abordée dans le chapitre précédent, nous nous intéressons, dans cette partie, aux phénomènes physiques qui permettent d'expliquer l'aspect visuel d'une couche picturale. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les interactions entre la lumière incidente et les composants du matériau. Il s'agira ensuite de proposer un modèle physique permettant de modéliser la propagation de la lumière dans une couche picturale.

Optiquement, une peinture se comporte comme un milieu hétérogène, contenant des pigments qui diffusent et absorbent la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. L'ensemble de ces interactions conduit à la couleur de la peinture que nous observons.

La première étape dans la compréhension des phénomènes optiques consiste à s'intéresser à l'interaction entre un centre diffuseur, le pigment dans le cas d'une couche de peinture, et une onde incidente électromagnétique. Cela permet notamment de définir les paramètres relatifs à l'absorption et à la diffusion de lumière par un centre diffuseur et d'envisager le calcul de ces paramètres par la théorie de Mie (*1. Interaction entre une particule et une onde incidente*). Le comportement d'un ensemble de particules diffusantes est ensuite étudié, en abordant notamment la définition des différents régimes de diffusion (*2. Ensemble de particules diffusantes*). Un rapide état de l'art permet alors de citer les différentes méthodes qui traitent de la diffusion multiple de la lumière dans les matériaux et de voir les conditions d'application de chacune de ces méthodes (*3. Les différents modèles de diffusion de la lumière*). Pour la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales, notre choix s'est alors arrêté sur la théorie du transfert radiatif (ETR). Les conditions de validité de l'équation de transfert radiatif (ETR) sont détaillées, puis un bilan de flux diffus dans un matériau diffusant permet d'établir précisément cette équation (*4. L'équation de transfert radiatif*). Plusieurs méthodes permettent sa résolution, nous en donnons un rapide aperçu (*5. Résolution de l'ETR : les différentes méthodes*). Deux d'entre elles retiennent notre attention pour la suite de ce travail et sont donc détaillées. La première fait appel à de nombreuses approximations mais permet de travailler avec des équations simples (*6. Méthode du 2 flux (Kubelka-Munk)*). La seconde présente l'avantage de proposer une solution exacte au problème du transfert radiatif, de permettre de résoudre les problèmes liés à la modélisation de l'aspect visuel des couches stratifiées et d'envisager diverses configurations d'éclairage et d'observation (*7. Méthode de la fonction auxiliaire*).

Les deux méthodes de résolution retenues sont présentées dans ce chapitre. Leurs applications sont présentées pour la méthode de Kubelka-Munk dans le chapitre *III. Base de données des coefficients d'absorption et de diffusion* et notamment dans le *paragraphe III.7. La reconnaissance des constituants d'un mélange de pigments* et pour la méthode de la fonction auxiliaire dans les chapitres *III. Base de données des coefficients d'absorption et de diffusion* et *IV. Couches picturales stratifiées : modélisation de l'aspect visuel*.

1. Interaction entre une particule et une onde incidente

A. Absorption, diffusion et extinction

Pour comprendre l'aspect visuel d'une peinture, il faut s'intéresser aux propriétés optiques des matériaux diffusants. Dans notre cas, ce sont des pigments dispersés dans un liant. Les notions de diffusion et d'absorption de la lumière sont largement utilisées, ainsi que dans une moindre mesure celle d'extinction. Il paraît donc indispensable de définir précisément ces phénomènes.

Pour ce faire, une approche énergétique est nécessaire [Bohren, 1983]. Considérons une particule, de forme quelconque, dans un milieu homogène non absorbant. Une sphère imaginaire A , de rayon arbitraire r supérieur à la taille caractéristique de la particule, est dessinée autour d'elle (Fig. II-1). Soit une onde plane monochromatique, caractérisée par ses vecteurs champ électrique \vec{E}_{inc} et champ magnétique \vec{H}_{inc} , incidente sur la particule selon une direction arbitraire. La particule diffuse un champ électromagnétique \vec{E}_{sca} et \vec{H}_{sca} . En tout point de l'espace, il est possible de définir le vecteur de Poynting² $\vec{S} = \frac{1}{2} \Re(\vec{E} \wedge \vec{H}^*)$, qui caractérise le flux d'énergie transporté par le champ électromagnétique. En fait, le vecteur de Poynting du champ électromagnétique total s'écrit de la façon suivante :

$$\vec{S}_{tot} = \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_{tot} \wedge \vec{H}_{tot}^*) \quad (1)$$

Sachant que $\vec{E}_{tot} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{sca}$ et $\vec{H}_{tot} = \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{sca}$, nous obtenons finalement comme expression :

$$\vec{S}_{tot} = \vec{S}_{inc} + \vec{S}_{sca} + \vec{S}_{ext} \quad (2)$$

où \vec{S}_{inc} est le vecteur de Poynting du champ incident, \vec{S}_{sca} celui du champ diffusé et \vec{S}_{ext} est issu des termes croisés du produit vectoriel de l'équation (1). Ce dernier traduit l'interaction entre les champs incidents et diffusés.

² Le vecteur de Poynting est défini par $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}$ où les champs \vec{E} et \vec{H} sont réels. Dans le cas de mesures physiques, il convient de travailler avec des champs réels. Etant donné la constante de temps des détecteurs, seule la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting est accessible expérimentalement. Nous considérons

donc uniquement par la suite dans notre raisonnement la moyenne temporelle $\langle S \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} S(t') dt'$. Le vecteur

de Poynting exprimé dans les calculs s'écrit donc de la façon suivante $\vec{S} = \frac{1}{2} \Re(\vec{E} \wedge \vec{H}^*)$ [Bohren, 1983].

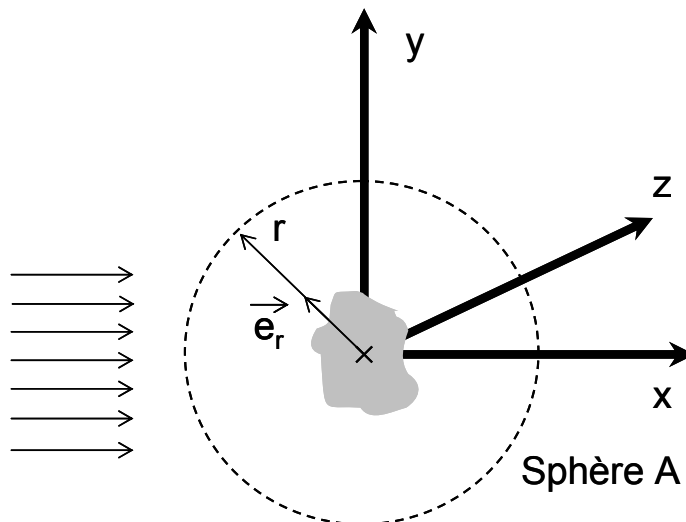


Fig. II-1 : Onde plane incidente sur une particule, notations

Le flux du vecteur de Poynting à travers la surface fermée constituée par la sphère A permet de considérer la variation d'énergie électromagnétique dans cette sphère arbitraire due à la particule :

$$W_{abs} = -\int_A \vec{S}_{tot} \cdot \vec{e}_r dA$$

Si $W_{abs} > 0$, cela signifie que de l'énergie est absorbée par la particule dans la sphère A . Le cas inverse, où de l'énergie serait créée n'est pas pris en compte ici. Le bilan énergétique (équation (2)) précédent s'écrit alors :

$$W_{abs} = W_{inc} - W_{sca} + W_{ext}$$

où chacun des termes est défini à l'aide des flux des différents vecteurs de Poynting :

$$W_{inc} = -\int_A \vec{S}_{inc} \cdot \vec{e}_r dA \quad W_{sca} = \int_A \vec{S}_{sca} \cdot \vec{e}_r dA \quad W_{ext} = -\int_A \vec{S}_{ext} \cdot \vec{e}_r dA$$

Le milieu dans lequel se trouve la particule est considéré comme étant non-absorbant et il n'y a pas de source dans la sphère considérée. Par conséquent, le flux du vecteur de Poynting correspondant au champ incident est nul $W_{inc} = 0$. Finalement, l'énergie d'extinction correspond à la somme de l'énergie de diffusion et d'absorption :

$$W_{ext} = W_{sca} + W_{abs}$$

On définit alors les notions de **sections efficaces**, couramment utilisées pour caractériser les phénomènes de diffusion et d'absorption par des particules. Ces sections correspondent généralement à des surfaces supérieures à la surface physique de la projection de la particule sur un plan. Elles sont interprétées comme des zones d'interaction entre la particule et l'onde incidente. L'intensité lumineuse de l'onde incidente est notée I_{inc} . La **section efficace d'extinction** est alors définie comme le rapport entre W_{ext} et l'intensité lumineuse incidente I_{inc} :

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} \quad (3)$$

Cette grandeur a la dimension d'une surface et elle s'exprime donc en $[m^2]$. De la même manière les **sections efficaces de diffusion** et d'**absorption**, C_{sca} et C_{abs} , sont définies.

Enfin, dans le cas de la diffusion d'une onde par une particule, la répartition spatiale, ou diagramme de diffusion, de l'intensité diffusée est également un paramètre déterminant. La **fonction de phase** $p(\vec{u}, \vec{u}')$ exprime la quantité de lumière diffusée dans un angle solide unité selon la direction \vec{u} pour une lumière incidente de direction \vec{u}' . Cette grandeur ne possède pas d'unité et elle est généralement normalisée, de sorte que $\int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u}') d\Omega = 4\pi$. Ainsi normalisée à 1, cette fonction peut s'interpréter comme la probabilité pour un photon incident selon la direction \vec{u}' d'être diffusée dans la direction \vec{u} .

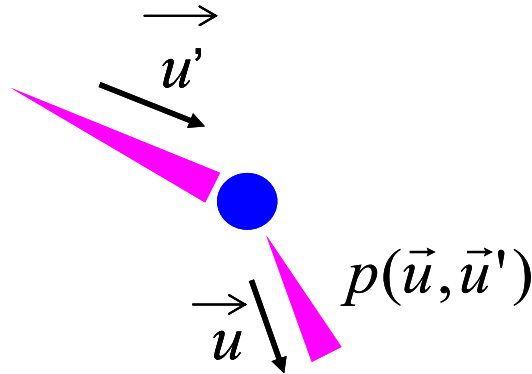


Fig. II-2 : Fonction de phase pour une lumière incidente selon la direction \vec{u}' et diffusée selon la direction \vec{u}

Dans le cas où cette probabilité est identique dans toutes les directions, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune direction privilégiée de diffusion, la fonction de phase est dite **isotrope** :

$$p(\vec{u}, \vec{u}') = 1 \quad \forall \vec{u}$$

Les notions de section efficace et de fonction de phase ont été présentées dans le cas d'onde plane monochromatique incidente. Le raisonnement est valable à toutes les longueurs d'onde et ces paramètres sont donc des fonctions de la longueur d'onde.

B. Théorie de Mie

Une approche énergétique de la diffusion et de l'absorption de la lumière par une particule permet de définir les paramètres qui caractérisent ces phénomènes. Leur définition est une première étape, il faut ensuite les calculer. Une approche électromagnétique du problème est alors nécessaire. Connaissant les expressions des champs électrique et magnétique, il est ensuite possible de calculer les vecteurs de Poynting correspondants qui sont eux-mêmes reliés aux sections efficaces.

La **théorie de Mie** [Mie, 1908; Hulst van de, 1981; Bohren, 1983] détaille le calcul des champs électromagnétiques diffusés pour une particule sphérique dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du champ électromagnétique incident monochromatique. Par ailleurs, concernant la diffusion de la lumière par une particule sphérique l'ouvrage de [Kerker, 1969] fait une description historique du sujet et traite également de nombreux problèmes de diffusion avec des centres diffuseurs sphériques.

Selon l'approche de Mie, la particule diffusante est considérée comme une sphère homogène, de rayon R et d'indice de réfraction n_1 , baignant dans un milieu homogène d'indice de réfraction n . Les paramètres pris en compte dans ce modèle sont le paramètre de taille $\frac{2\pi}{\lambda} nR$ et le rapport des indices $\frac{n_1}{n}$.

Les équations de Maxwell décrivent les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} . La propagation de ces champs satisfait par ailleurs l'équation d'onde en tout point de l'espace. En utilisant un système de coordonnées sphériques adapté à la géométrie du problème et en faisant appel à diverses fonctions mathématiques (fonction de Bessel et de Legendre) il est possible d'exprimer les champs \vec{E} et \vec{H} selon cette géométrie en tout point. Les conditions de continuité des champs à la surface de la sphère permettent alors de résoudre les équations et d'aboutir à l'expression de ces champs. Nous ne présentons pas la démonstration, ni même les principales étapes de ces calculs, car il ne sera pas fait appel à cette théorie pour déterminer les propriétés de diffusion et d'absorption des particules étudiées. D'autre part, il est également possible d'obtenir une expression de la fonction de phase en réalisant un développement en polynômes de Legendre. En connaissant les caractéristiques des centres diffuseurs et l'indice du milieu, le diagramme de diffusion d'une particule sphérique peut être ainsi calculée.

A partir de la **théorie de Mie**, il est donc possible de connaître les **sections efficaces de diffusion et d'absorption** ainsi que la **fonction de phase** d'une particule sphérique.

Historiquement, dès 1871, Rayleigh avait considéré que les particules présentes dans l'atmosphère étaient très petites devant la longueur d'onde. Elles se comportent alors comme des dipôles électriques soumis à un champ électromagnétique oscillant [Kortüm, 1969]. La **diffusion de Rayleigh** s'avère donc être un cas particulier de la théorie de Mie.

Les particules diffusantes sont supposées très petites devant la longueur d'onde du champ incident ($\frac{2\pi}{\lambda} nR \ll 1$). Cela autorise certaines approximations du 1^{er} ordre dans la résolution des équations. L'intensité diffusée ainsi calculée dépend fortement de la longueur d'onde : $I_{sca} \propto \frac{1}{\lambda^4} I_{inc}$. Les molécules qui se trouvent dans l'atmosphère (N_2 , O_2) diffusent donc beaucoup plus fortement les courtes longueurs d'onde que les grandes. Ainsi, dans le domaine spectral du visible, le rayonnement bleu a une longueur d'onde deux fois plus petite que le rayonnement rouge, sa diffusion est donc seize fois plus importante, d'où la couleur bleue du ciel. Par ailleurs, au moment du lever et du coucher du soleil, en regardant dans la direction de l'astre, on ne voit que la lumière qui n'a pas été diffusée après avoir traversé l'atmosphère. Le rayonnement bleu est alors fortement diffusé et donc la couleur rouge prédomine quand on observe le soleil.

Dans notre étude, les centres diffuseurs, ont des tailles caractéristiques allant du micromètre à la dizaine de micromètres parfois. Le rayon de nos particules est donc largement supérieur à la longueur d'onde, comprise entre 380 et 780 nm pour de le domaine du visible. Notre domaine d'étude correspond donc tout à fait à celui de la diffusion de Mie.

Le comportement d'une particule diffusante soumise à un champ électromagnétique monochromatique incident vient d'être décrit, notamment en définissant les termes utiles à sa description. Par ailleurs, la théorie de Mie permet de calculer l'absorption et la diffusion du champ électromagnétique pour une particule sphérique isolée. Il s'agit désormais de s'intéresser à la réponse d'un ensemble de particules diffusantes.

2. Ensemble de particules diffusantes

Un milieu diffusant correspond à un ensemble de centres diffuseurs baignant dans un milieu homogène. Les définitions précédentes des sections efficaces s'appliquent à un centre diffuseur isolé. Il s'avère donc nécessaire d'introduire d'autres notions qui traduisent l'influence que peuvent avoir les centres diffuseurs les uns sur les autres. A partir des ces définitions, les différents régimes de diffusion sont décrits.

A. Coefficients d'absorption et de diffusion

Pour un ensemble de centres diffuseurs, un paramètre important est le nombre de centres diffuseurs par unité de volume ou **concentration volumique** ρ [m^{-3}]. Dans le cas particulier d'une couche de peinture, la notion de **concentration pigmentaire volumique (CVP)** est définie. Elle correspond au volume occupé par les pigments par rapport au volume total de la peinture sèche (pigments + liants), son illustration est présentée sur la Fig. II-3.

$$CVP(\%) = \frac{\text{volume occupé par les pigments}}{\text{volume total (pigments + liant sec)}} \quad (4)$$

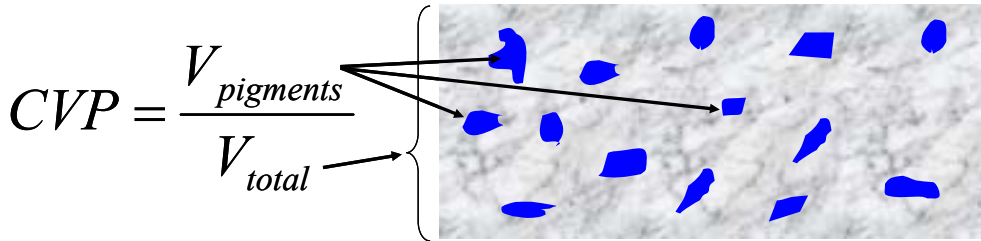


Fig. II-3 : Concentration volumique pigmentaire d'une couche picturale

Dans un volume donné, les centres diffuseurs sont tous considérés identiques et la concentration volumique constante. Cela signifie qu'ils ont tous les mêmes propriétés d'absorption et de diffusion, i.e. les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{sca} sont toutes égales. Les **coefficients d'absorption et de diffusion** sont alors respectivement définis par :

$$\text{➤ } k = \rho C_{abs} \quad [\text{m}^{-1}]$$

$$\text{➤ } s = \rho C_{sca} \quad [\text{m}^{-1}]$$

Ces grandeurs s'expriment comme l'inverse d'une longueur. En prenant l'inverse des coefficients, la distance ainsi exprimée est appelée **libre parcours moyen d'absorption et de diffusion** :

$$\text{➤ } l_{abs} = \frac{1}{k} \quad [\text{m}]$$

$$\text{➤ } l_{sca} = \frac{1}{s} \quad [\text{m}]$$

Ces libres parcours moyens peuvent être interprétés comme la distance moyenne parcourue par un photon entre deux événements d'absorption ou de diffusion. Le **libre parcours moyen d'extinction** est également introduit $l_{ext} = \frac{1}{k + s}$. Il traduit la distance

moyenne parcourue par un photon entre deux événements quels qu'ils soient, diffusion ou absorption.

Pour parler de la diffusion et de l'absorption dans un milieu il faut tenir compte des propriétés optiques des centres diffuseurs, par l'intermédiaire des sections efficaces comme nous venons de le voir, mais également de leur concentration dans le milieu. L'**épaisseur optique** intègre ces paramètres dans sa définition³ :

$$\tau = \int_0^L \rho C_{ext} dl \quad (5)$$

où L est la distance parcourue par la lumière dans le milieu.

Comme $C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$ l'épaisseur optique peut également s'écrire sous la forme

$$\tau = \int_0^L (k + s) dl .$$

Il est important de souligner ici que d'après les définitions, l'épaisseur optique d'un milieu épais et faiblement concentré peut être équivalente à celle d'un milieu d'épaisseur inférieure mais dont la concentration volumique pigmentaire est supérieure.

De plus, les propriétés d'absorption et de diffusion des centres diffuseurs peuvent être regroupées dans un unique terme. L'**albédo**, grandeur sans unité, est alors défini par le rapport suivant :

$$\omega = \frac{s}{k + s} \quad (6)$$

L'albédo caractérise le pouvoir de diffusion d'un centre diffuseur. Un albédo égal à 1 correspond à un diffuseur parfait n'absorbant pas du tout la lumière. A l'inverse, un centre diffuseur dont l'albédo est égal à 0 absorbe la lumière incidente et ne la diffuse pas du tout. La valeur de l'albédo est toujours comprise entre 0 et 1.

Ces expressions de l'épaisseur optique et de l'albédo sont reprises dans le *paragraphe II-7* pour définir les paramètres utiles à la modélisation de l'interaction lumière-matière dans les couches picturales.

Comme dans la partie précédente, nous rappelons que les coefficients d'absorption et de diffusion dépendent de la longueur d'onde. Cette dépendance est directement à l'origine des couleurs des pigments étudiés. Par conséquent, l'épaisseur optique et l'albédo sont également des fonctions de la longueur d'onde.

³ L'épaisseur optique définie ici traduit les propriétés de diffusion et d'absorption des centres diffuseurs ainsi que leur concentration. Elle n'a rien à voir avec le chemin optique Δ couramment utilisé en interférométrie. Ce dernier est lié à l'indice de réfraction du milieu n et à la distance parcourue d de sorte que $\Delta = nd$.

B. Les différents régimes de diffusion

Selon la concentration des centres diffuseurs dans le milieu, plusieurs régimes de diffusion sont définis :

- Pour des échantillons de faible épaisseur et lorsque les particules sont proches les unes des autres, les dimensions sont alors très faibles par rapport au libre parcours moyen ($\tau \ll 1$). Les phénomènes de diffusion et d'absorption deviennent négligeables. Les théories du **milieu effectif** sont alors utilisées et le milieu hétérogène est considéré comme un **milieu homogène effectif**, caractérisé par un indice de réfraction moyen [Niklasson, 1981]. Les théories les plus connues traitant de ce sujet sont celles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman.
- Si la taille du milieu est de l'ordre du libre parcours moyen ($\tau \approx 1$), la lumière est diffusée en moyenne une fois. Les diffuseurs sont donc éloignés et l'intensité détectée à la sortie de l'échantillon est la somme des intensités diffusées par chacun des centres diffuseurs. On parle de **diffusion simple**.
- Lorsque l'épaisseur optique du milieu est grande devant le libre parcours moyen ($\tau \gg 1$), la lumière est alors diffusée plusieurs fois par les centres diffuseurs. Nous sommes dans le cas de la **diffusion multiple**.

Dans le dernier cas, selon les valeurs respectives des coefficients d'absorption et de diffusion, l'un des deux phénomènes est prédominant.

Pour la diffusion multiple, deux types de régimes sont envisageables.

Si les particules sont proches les unes des autres, la concentration de particules est relativement élevée, il peut y avoir une relation de phase entre les champs diffusés. Cela peut se traduire par des phénomènes d'interférences : il y a **diffusion multiple cohérente**.

Si les particules sont suffisamment diluées dans le milieu, aucune relation de phase n'existe alors entre les champs diffusés. Ces champs sont alors simplement additionnés : il y a **diffusion multiple incohérente**.

Dans le cas des couches picturales, les épaisseurs des couches sont de l'ordre de plusieurs dizaines de microns, l'épaisseur optique est donc plus grande que l'unité. Par ailleurs, la concentration volumique de pigments reste relativement faible, de l'ordre de quelques pourcents [Simonot, 2004]. On parle donc de **diffusion multiple incohérente** dans les couches picturales. Par ailleurs, notons que l'éclairage considéré pour la modélisation des flux lumineux dans les couches de peinture est lui-même également incohérent.

3. Les différents modèles de diffusion de la lumière

Dans le cadre de la diffusion multiple de la lumière dans un milieu contenant des centres diffuseurs, il s'agit de déterminer les méthodes qui permettent de modéliser les interactions entre la lumière et les particules. Suivant la concentration volumique des centres diffuseurs les phénomènes sont différents et donc la mise en équation diffère.

Modèle de Melamed [Melamed, 1963]

Ce modèle permet de modéliser les propriétés optiques des poudres. Dans le cas d'une poudre, les centres diffuseurs sont extrêmement proches, au point de se toucher. Seuls quelques interstices laissent place à de l'air. Il s'agit donc d'échantillons avec **une très forte concentration de centres diffuseurs**. Les propriétés des rayons émergents de l'échantillon sont calculées après une ou plusieurs interactions dans la poudre. Ces poudres sont composées de particules sphériques. Le modèle est basé sur les lois de l'optique géométrique, il existe donc une contrainte au niveau de la taille des particules. Celle-ci doit être grande devant la longueur d'onde. Le cas des particules de formes non sphériques est également traité à partir de ce modèle [Garay, 2005].

Approche électromagnétique et vectorielle [Amra, 1993;Elias, 2006]

Les milieux faiblement hétérogènes sont composés de **diffuseurs en faible quantité** qui induisent de **faibles sauts d'indice de réfraction**. L'approche est alors électromagnétique et vectorielle. Les champs électromagnétiques sont modélisés par un champ moyen, ou champ « idéal », auquel s'ajoute le champ diffusé assimilé à une perturbation. C'est pourquoi on parle de théorie perturbative de la diffusion de la lumière. La résolution des équations de Maxwell se fait alors par une approximation du premier ordre.

Méthode de Monte-Carlo [Hammersley, 1964;Schreider, 1966]

Cette méthode possède un grand champ d'application et dépasse largement le cadre de la modélisation de la diffusion de la lumière dans un matériau hétérogène. C'est une technique mathématique basée sur une **modélisation probabiliste**⁴ des phénomènes physiques. Dans notre cas, des rayons lumineux sont envoyés dans le milieu d'étude. Leur propagation obéit aux propriétés optiques des centres diffuseurs et le calcul se poursuit jusqu'à la disparition du rayon lumineux par absorption dans le milieu ou par sa sortie de l'échantillon. Un grand nombre de tirage de rayons est ainsi effectué, la précision du résultat augmentant avec le nombre de tirage. La solution statistique donnée par cette méthode est toujours une solution approchée. De plus, cette méthode possède l'inconvénient d'être parfois coûteuse en temps de calcul. Toutefois, elle présente l'avantage de s'appliquer quelle que soit la concentration des centres diffuseurs dans le milieu et quelle que soit leur forme. Cette méthode est largement utilisée dans le domaine de l'infographie.

⁴ Cette méthode doit son nom à la ville de Monte-Carlo où se trouvent nombreux casinos où la pratique des jeux de hasard est courante.

L'équation de transfert radiatif

Cette théorie consiste à considérer une tranche d'épaisseur élémentaire du milieu d'étude. Un bilan des flux est réalisé sur cette tranche au sein de laquelle les flux peuvent être absorbés ou diffusés. Par ailleurs, nos paramètres sont considérés invariants dans le temps. Ce bilan permet d'obtenir une équation de transport appliquée au transport des flux lumineux (du type équation de Boltzmann), appelée équation de transfert radiatif. Par ailleurs, l'optique géométrique permet de prendre en compte les conditions aux limites du matériau étudié. Le milieu doit être **faiblement concentré** en centres diffuseurs mais peut présenter de **fortes discontinuités au niveau de l'indice de réfraction**.

La méthode du transfert radiatif va nous permettre d'étudier l'aspect visuel des couches picturales. Ses hypothèses, son champ d'application ainsi que ses diverses méthodes de résolution sont présentés dans la suite de ce chapitre.

4. L'Equation de Transfert Radiatif (ETR)

A. Rappels de photométrie

Dans ce travail, le but de la modélisation, comme celui des mesures, est d'évaluer la couleur des couches de peintures, seules ou stratifiées. Reste à savoir précisément quelle grandeur liée à la lumière est mesurée ou modélisée : flux, éclairement, intensité... et si une normalisation est nécessaire.

Il est donc important de bien définir les paramètres utilisés afin de savoir

- d'un point de vue expérimental, quelle mesure est faite ?
- d'un point de vue théorique, quelle grandeur est modélisée ?

a) Définitions

Toutes ces définitions⁵ sont issues du livre [Meyzonette, 2001].

Flux $F [W]$ (Watt)

La lumière est une onde électromagnétique qui transporte de l'énergie. Le flux est la quantité d'énergie qui traverse une surface donnée par unité de temps, soit un débit. Le flux s'exprime en Watt [W]. D'un point de vue électromagnétique, le flux énergétique correspond au flux du vecteur de Poynting, produit vectoriel des champs électrique et magnétique (voir *paragraphe II.1*).

Angle solide $d\Omega [sr]$

Cette grandeur permet d'étendre la notion d'angle dans un espace à trois dimensions. L'angle solide définit l'angle sous lequel un objet est vu depuis un point d'observation O . Cette grandeur est le rapport entre une surface et le carré d'une distance (*Fig. II-4*). Elle s'exprime

⁵ Pour faciliter la compréhension et surtout faire le rapprochement avec d'autres ouvrages, les traductions anglaises des différents termes sont indiquées entre parenthèses.

Par ailleurs, seules les unités énergétiques des grandeurs présentées sont données. Pour connaître les unités lumineuses correspondantes se reporter au livre de [Meyzonette, 2001].

en stéradian [sr]. Pour un objet plan, l'angle solide sous lequel il est vu est défini par la relation suivante :

$$d\Omega = \frac{dS \cos \theta}{d^2} \quad (7)$$

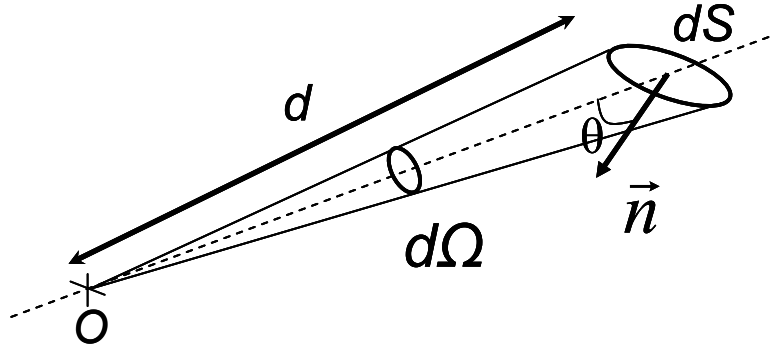


Fig. II-4 : Notations et définition de l'angle solide

Intensité $I [W sr^{-1}]$

L'intensité est définie par le flux émis dans une direction donnée par unité d'angle solide (Fig. II-5 (a)). Elle peut caractériser aussi bien une source que la lumière émergeant d'un matériau.

$$I(\vec{u}) = \frac{dF(\vec{u}, d\Omega)}{d\Omega} \quad (8)$$

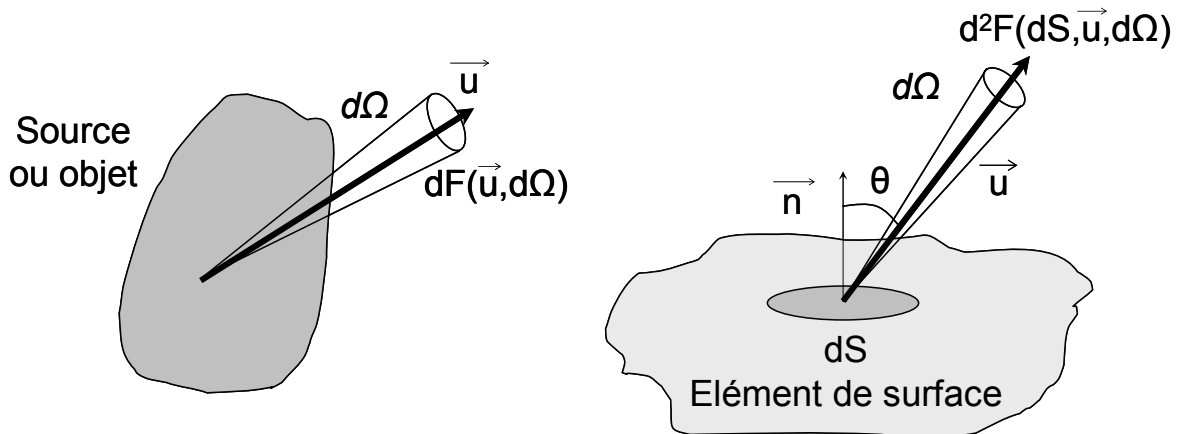


Fig. II-5 : Définition de (a) l'intensité et de (b) la luminance

Luminance $L [W m^{-2} sr^{-1}]$ (radiance)

La luminance est également un flux émis mais qui permet de définir les propriétés spatiales de l'émetteur (qui peut être une source ou un objet diffusant de la lumière). Elle se définit par le flux rayonné par un élément de surface dS dans un angle solide $d\Omega$ (Fig. II-5 (b)).

$$L(\vec{u}) = \frac{d^2 F(\vec{u}, d\Omega)}{dS \cos \theta d\Omega} \quad (9)$$

où θ est l'angle entre la normale à la surface et la direction du flux.

Eclairement $E [W m^{-2}]$ (irradiance)

L'éclairement est le flux incident ou émergent total par unité de surface.

$$E = \frac{dF}{dS} \quad (10)$$

Parfois, il peut être utile de s'intéresser uniquement à une partie de l'éclairement contenue dans un angle solide $d\Omega$.

$$dE(d\Omega) = \frac{d^2 F(d\Omega)}{dS} \quad (11)$$

Relation entre l'éclairement et la luminance

Toutes ces grandeurs faisant intervenir des flux lumineux ainsi que diverses notions géométriques, diverses relations de passage existent entre elles. Nous présentons ici seulement celle entre l'éclairement et la luminance qui se déduit des équations (9) et (11).

$$dE(d\Omega) = L(d\Omega) \cos \theta d\Omega \quad (12)$$

Diffuseur parfait

Un diffuseur parfait est une surface non absorbante qui réfléchit la totalité du flux incident avec une luminance isotrope dans le demi-espace quelle que soit la géométrie de l'éclairage. Sa luminance s'exprime par :

$$L_{\text{diffuseur parfait}} = \frac{E}{\pi} \quad (13)$$

Expérimentalement, un diffuseur considéré comme étant parfait est utile, car généralement il n'est pas possible d'avoir accès à l'éclairement incident. Or l'équation (13) donne une relation entre l'éclairement incident et la luminance diffusée par un diffuseur parfait.

Il existe des surfaces qui possèdent des propriétés proches de celles du diffuseur parfait. La lumière est diffusée de manière isotrope en luminance dans tout l'espace mais avec la différence que seule une fraction du flux incident est diffusée. On parle alors d'une **surface lambertienne**.

b) BRDF et facteur de réflectance

Dans la pratique, la lumière diffusée ou transmise par un matériau est rarement isotrope. Par ailleurs, les conditions d'illumination peuvent également jouer un rôle important, d'où la nécessité de définir une grandeur prenant en compte la configuration géométrique. La **BRDF** f_r (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*) dépend des directions d'incidence ($d\Omega_i$) et d'observation ($d\Omega_f$). Elle est définie comme le rapport entre la luminance réfléchie en un point et son éclairement incident.

$$f_r(d\Omega_i, d\Omega_f) = \frac{L_f(d\Omega_f)}{E_i(d\Omega_i)} \quad (14)$$

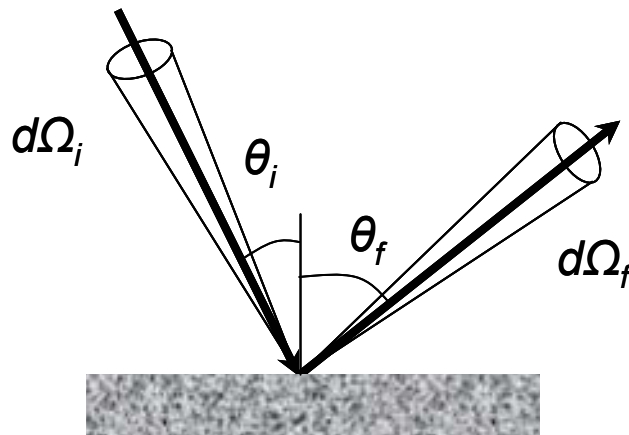


Fig. II-6 : Paramètres utilisés pour la définition de la BRDF

La BRDF est utilisée dans le cadre des mesures réalisées en goniométrie bi-directionnelle. Il est alors possible d'étudier l'influence de l'angle d'incidence et d'observation sur l'aspect visuel d'un matériau. Cela présente l'avantage de s'approcher des conditions réelles d'observation des objets.

Pour exprimer le **facteur de réflectance** R , la luminance réfléchiée par un matériau est normalisée par la luminance d'un diffuseur parfait éclairé dans les mêmes conditions (angle d'incidence et angle d'observation identiques).

$$R(d\Omega_i, d\Omega_f) = \frac{L(d\Omega_f)}{L_{\text{diffuseur parfait}}} \quad (15)$$

Le facteur de réflectance peut donc s'exprimer en fonction de l'éclairement total incident, en utilisant la définition de la luminance d'un diffuseur parfait (équation (13)) :

$$R(d\Omega_i, d\Omega_f) = \pi \frac{L(d\Omega_f)}{E_{i \text{ total}}} = \frac{\pi}{E_{i \text{ total}}} \frac{E(d\Omega_f)}{\cos \theta d\Omega_f} \quad (16)$$

Le facteur de réflectance d'un échantillon est accessible expérimentalement ; cependant les grandeurs mesurées sont des intensités qui sont équivalentes à des luminances d'après les définitions indiquées ci-dessus. En effet, un détecteur voit une surface donnée du matériau étudié et d'autre part il intègre le flux reçu dans un angle solide donné. Pour obtenir le facteur de réflectance, deux mesures successives sont réalisées dans les mêmes conditions (directions et angles solides incidentes $d\Omega_i$ et de mesure $d\Omega_f$ identiques), une première sur le matériau d'étude et la seconde sur un diffuseur considéré comme étant parfait⁶. Le **facteur de réflectance** obtenu **expérimentalement** est alors obtenu en calculant le rapport de ces mesures.

$$R_{\text{expérimental}}(d\Omega_i, d\Omega_f) = \frac{L_{\text{objet}}(d\Omega_i, d\Omega_f)}{L_{\text{diffuseur parfait}}(d\Omega_i, d\Omega_f)} \quad (17)$$

Le matériau pris comme diffuseur parfait doit être le plus proche possible des caractéristiques citées précédemment (équation (13)) puisqu'il va servir à normaliser les

⁶ En pratique, une troisième mesure sur un échantillon noir est réalisée afin de prendre en compte le bruit de l'appareil de mesure.

mesures. Ce diffuseur parfait, appelé couramment blanc de référence, possède la particularité de diffuser la lumière de manière isotrope dans tout le domaine visible. Il est généralement composé de sulfate de baryum (BaSO_4).

Ce facteur de réflectance expérimental est comparé dans la suite de ce travail (*chapitre IV et V*) avec celui obtenu par la modélisation. Il est alors nécessaire de s'assurer que la comparaison s'effectue bien sur les mêmes grandeurs. Dans le cadre de la **modélisation**, le raisonnement est basé sur la propagation des **flux lumineux** dans un matériau absorbant et diffusant. D'après l'équation (16) et en remplaçant l'éclairement par son expression en fonction des flux, le facteur de réflectance s'exprime par la relation suivante :

$$R(d\Omega_i, d\Omega_f) = \frac{\pi}{F_{i\text{ total}}(d\Omega_i)} \frac{F_{\text{réfléchi}}(d\Omega_f)}{\cos\theta d\Omega_f} \quad (18)$$

Ainsi, à partir de l'expression des flux présents dans l'équation (18), il est possible de comparer le facteur de réflectance théorique avec celui obtenu expérimentalement sur un échantillon donné par l'équation (17). Pour cette comparaison, il faut seulement s'assurer que les configurations sont identiques dans les deux cas, c'est-à-dire que les angles d'incidence et d'observation sont identiques.

Il est également possible de définir le **facteur de transmittance** d'un matériau selon une formule équivalente. Dans ce cas, le facteur de transmittance est alors le rapport entre le flux transmis par le matériau dans un angle solide élémentaire $d\Omega_T$ et l'éclairement incident sur cet échantillon. Le facteur de transmittance T peut alors s'écrire :

$$T(d\Omega_i, d\Omega_T) = \pi \frac{L_{\text{transmis}}(d\Omega_T)}{E_{i\text{ total}}} \quad (19)$$

B. Domaine de validité de l'équation de transfert radiatif

Nous avons présenté dans le *paragraphe II.2.* les différents régimes de diffusion pour un ensemble de particules diffusantes. Le cas des pigments dans un liant correspond au modèle de la diffusion multiple incohérente. Dans le but de réaliser un bilan de flux diffus dans un matériau diffusant, les conditions de validité permettant la mise en équation sont détaillées. Certaines hypothèses seront ensuite proposées dans le cadre de la résolution de l'équation de transfert radiatif appliquée à notre cas particulier des couches picturales. Elles ne sont pas présentées dans ce paragraphe et seront explicitées au moment de la résolution. Le raisonnement proposé ici reste donc très général et s'applique à un grand nombre de matériaux diffusants (atmosphère, textile, papier, peau, peintures...).

Le domaine de validité permettant de dresser un bilan de flux dans un matériau diffusant, présenté dans la partie suivante, réunit les conditions suivantes [**Mudgett, 1971**] :

- Dans le cadre de la diffusion multiple incohérente, les particules doivent être suffisamment diluées. Sinon, des relations de phase peuvent apparaître entre les champs diffusés, pouvant donner lieu à des phénomènes d'interférence. Le milieu

est **faiblement concentré** et la **distance** entre les particules est **grande devant la longueur d'onde**.

- Les centres diffuseurs sont répartis de manière **aléatoire** afin d'éviter tout phénomène cohérent dans la diffusion.
- Le bilan de flux s'effectue sur une tranche élémentaire du matériau. On considère le matériau délimité par deux interfaces planes et parallèles aux extrémités⁷. Deux des trois dimensions sont grandes par rapport à l'épaisseur de la tranche élémentaire.
- L'épaisseur de la tranche élémentaire doit être suffisamment grande pour que le bilan de flux soit une moyenne sur cette épaisseur. **Elle doit être grande devant celle des centres diffuseurs et devant la longueur d'onde.** [West, 1994]
- **La lumière incidente est incohérente.** Le bilan des flux est réalisé pour une longueur d'onde fixée. Les coefficients d'absorption et de diffusion, ainsi que la fonction de phase sont définis pour cette longueur d'onde lors de l'écriture du bilan de flux. Pour obtenir une information sur la couleur diffusée par une couche picturale, l'équation de transfert est écrite puis résolue pour différentes longueurs d'onde du domaine visible. Le spectre de la lumière diffusée par le matériau est ainsi calculé longueur d'onde par longueur d'onde.
- La polarisation n'est pas prise en compte dans cette approche. Nous présentons donc ici seulement une approche scalaire de la diffusion.
- Le matériau n'est pas émissif.

La tranche élémentaire sur laquelle est effectué le bilan des flux est homogène (les centres diffuseurs ne sont pas distingués) et le traitement des flux est purement scalaire. La condition de faible concentration volumique en centres diffuseurs est réalisée dans le cas des peintures. En effet, la concentration volumique de pigments dans une peinture est faible. Une étude quantitative de cette concentration a été réalisée sur des échantillons similaires à ceux présentés dans la suite de ce travail [Simonot, 2004]. Elle a permis d'établir une concentration volumique pigmentaire de 2,3% dans les peintures sèches étudiées.

C. Paramètres du modèle

Après avoir présenté le domaine de validité pour établir l'équation de transfert radiatif, il s'agit de caractériser **le milieu** et **les centres diffuseurs**. En effet, leurs propriétés respectives vont déterminer la propagation de la lumière dans le matériau étudié, ainsi que l'interaction lumière-matière au niveau des centres diffuseurs.

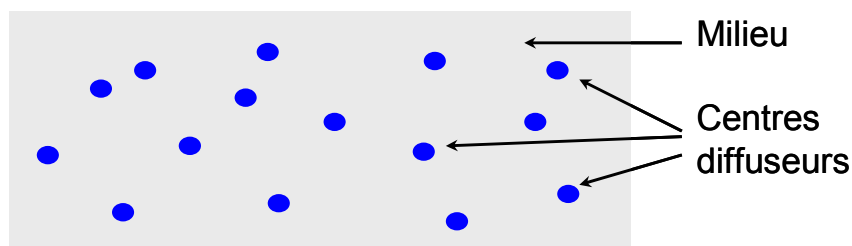


Fig. II-7 : Modèle d'une couche picturale : centres diffuseurs (les pigments) dispersés dans un milieu homogène (le liant)

⁷ La modélisation peut également prendre en compte des interfaces rugueuses aux extrémités du matériau [Ogilvy, 1991].

a) Le milieu

Le milieu est caractérisé optiquement par son **indice de réfraction** n . Ce dernier intervient sur les propriétés de diffusion et d'absorption des centres diffuseurs. En effet, dans la théorie de Mie qui permet d'évaluer ces coefficients, un des paramètres du calcul est le rapport des indices, respectivement du milieu et des centres diffuseurs. Il est également indispensable pour l'expression des conditions aux limites et des coefficients de Fresnel aux interfaces.

Nous considérons ce milieu hôte comme étant **non absorbant**. Les flux lumineux varient donc seulement lorsque se produit une interaction avec les centres diffuseurs ou avec une interface, sinon il n'y a aucune modification des flux.

b) Les centres diffuseurs

Formes

Les centres diffuseurs sont des particules individuelles. Le cas d'agrégat est exclu. Les particules sont toutes identiques : même taille et même forme (éventuellement sphérique dans le cas le plus simple). Cette hypothèse n'est bien évidemment pas validée dans le cas des pigments dispersés dans une couche picturale. Toutefois, du fait de la répartition aléatoire en taille et en forme des pigments, en moyenne, les pigments peuvent tous être considérés de taille et de forme identiques.

Indice de réfraction

Un seul type de centre diffuseur est pris en compte, les particules ont donc toutes le même indice de réfraction.

Coefficients de diffusion et d'absorption

Les coefficients d'absorption et de diffusion ont été définis dans le *paragraphe II.2*. Ils permettent de caractériser l'interaction lumière-matière entre les flux lumineux et les centres diffuseurs. Ces coefficients peuvent être obtenus à partir de la théorie de Mie dans le cas de particules sphériques, dont le rayon et l'indice de réfraction sont connus. Cette approche théorique n'étant pas envisageable dans le cas des pigments, ces coefficients sont déterminés à partir de données expérimentales. La méthode mise au point est décrite dans le *chapitre III*.

Fonction de phase

Lors de la diffusion d'un flux lumineux par une particule, la fonction de phase permet d'exprimer la direction du flux émergent. La théorie de Mie permet de la calculer. Dans le cas des pigments, la fonction de phase est considérée isotrope du fait de la répartition aléatoire des formes et des tailles des pigments. Cette hypothèse est présentée au moment de la résolution dans la suite du raisonnement.

La forme et l'indice de réfraction des centres diffuseurs interviennent dans le calcul des propriétés des centres diffuseurs, mais n'apparaissent pas directement dans l'ETR. Dans le bilan de flux, les seuls paramètres qui figurent sont les **coefficients d'absorption** et de **diffusion** et la **fonction de phase**.

c) Les flux lumineux

Les flux lumineux présents dans un matériau diffusant sont séparés en deux catégories. Les **flux collimatés**, notés F , sont parallèles et de direction constante, ils s'expriment en $[\text{W m}^{-2}]$. D'après les définitions de la photométrie, il serait plus rigoureux de parler d'éclairement. Les flux collimatés permettent de caractériser l'illumination du matériau étudié. Toutefois, dans un matériau les flux majoritaires sont les **flux diffus**. Contrairement aux précédents, ils s'élargissent angulairement au cours de leur propagation. Ils s'expriment donc par unité d'angle solide $[\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}]$. De même, en toute rigueur, il s'agit dans ce cas de luminance en photométrie.

Pour la suite du raisonnement, les notations utilisées sont présentées sur la Fig. II-8. Les flux, collimatés et diffus, qui se propagent dans la direction positive de l'axe z sont notés F^+ et f^+ . Ceux qui se dirigent selon le sens opposé, sont notés respectivement F^- et f^- . La direction de propagation des flux est définie par le vecteur unitaire $\vec{u}(\theta, \varphi)$.

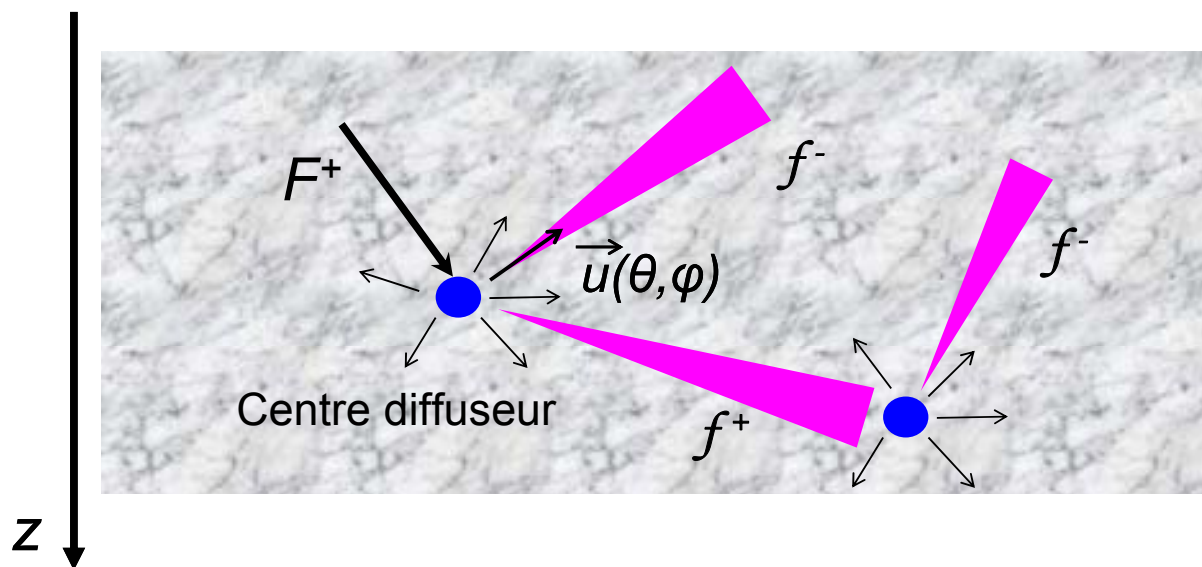


Fig. II-8 : Interaction lumière-matière entre les flux lumineux et les centres diffuseurs, notations utilisées pour les flux collimatés et diffus

Les paramètres ont été définis ainsi que les notations utilisées pour les flux collimatés et diffus. Désormais, l'expression de l'équation de transfert radiatif est obtenue à partir d'un bilan des flux diffus sur une tranche élémentaire du matériau d'étude.

D. Bilan des flux et équation de transfert radiatif

Soit un milieu d'épaisseur totale h , ayant des interfaces planes et éclairé par un flux collimaté de lumière blanche incohérente F_i . Le bilan des flux est effectué à une profondeur z du milieu, sur une tranche d'épaisseur élémentaire dz et selon la direction du vecteur unitaire \vec{u} . La Fig. II-9 présente la géométrie et les notations utilisées pour ce bilan des flux.

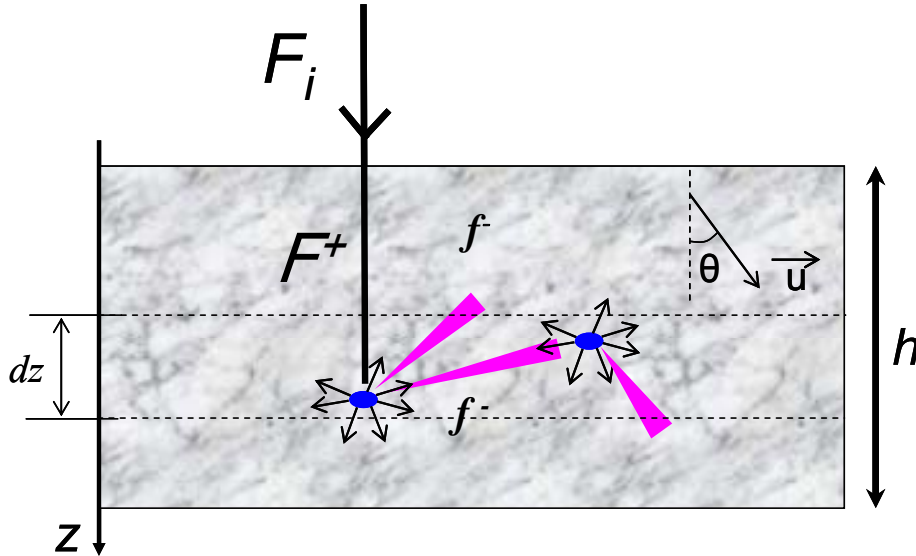


Fig. II-9 : Bilan des flux sur une épaisseur élémentaire dz selon la direction \vec{u}

Le bilan des flux est effectué à une longueur d'onde donnée λ_i . Les centres diffuseurs sont caractérisés à cette longueur d'onde par leur coefficient d'absorption $k(\lambda_i)$, leur coefficient de diffusion $s(\lambda_i)$ et leur fonction de phase $p(\lambda_i, \vec{u}, \vec{u}')$. Enfin, le milieu entourant les particules possède la particularité d'être ni diffusant, ni absorbant. Le bilan des flux porte sur tous les flux, collimatés et diffus, de direction \vec{u} . Le vecteur unitaire \vec{u} est également repéré par son angle θ , ou le cosinus de cet angle $\mu = \cos \theta$, entre la direction du vecteur unitaire \vec{u} et l'axe z .

Le bilan des flux est réalisé dans le cas d'une orientation du vecteur \vec{u} dans le sens positif de l'axe z et les relations qui suivent sont écrites selon cette orientation. Le raisonnement mené ici est identique pour la direction opposée, selon le sens négatif de l'axe z .

Bilan des flux collimatés

Les flux collimatés sont soit **absorbés** par un centre diffuseur, soit **diffusés** et deviennent alors des flux diffus. Tout au long de leur propagation, selon la direction \vec{u} , ces flux collimatés ne peuvent que diminuer, ce sont des **pertes par absorption ou diffusion** des flux collimatés. Ces pertes sont proportionnelles aux coefficients d'absorption et de diffusion. Pour les flux collimatés se propageant selon le sens positif de l'axe z , leur décroissance s'écrit :

$$dF^+ = -(k + s)F^+(l)dl \quad (20)$$

Le chemin élémentaire dl correspond à la distance parcourue par le flux dans la direction \vec{u} sur une épaisseur dz . Il est projeté sur l'axe z puisque le bilan s'effectue sur l'épaisseur élémentaire $dz = dl \cos \theta$. Finalement le bilan des flux collimatés s'exprime par :

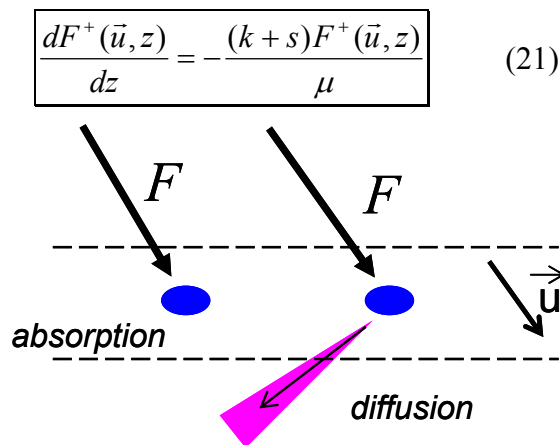


Fig. II-10 : Bilan des flux collimatés : pertes par absorption et diffusion

La résolution de cette équation ne comporte aucune difficulté particulière. En effet, elle peut être intégrée sur l'épaisseur totale du matériau en prenant en compte les conditions aux limites à chaque interface.

Bilan des flux diffus ou équation de transfert radiatif (ETR)

Pertes par absorption et diffusion

De même que les flux collimatés, les flux diffus orientés selon le vecteur \vec{u} peuvent être **absorbés** ou **diffusés** dans d'autres directions. Cela se traduit par une décroissance des flux diffus, correspondant également aux **pertes par absorption ou diffusion**. Ces pertes s'écrivent comme celles des flux collimatés :

$$\text{pertes flux diffus} = -\frac{(k+s)f^+(\vec{u}, z)}{\mu} \quad (22)$$

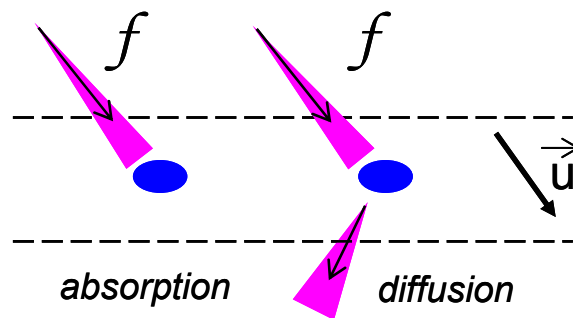


Fig. II-11 : Bilan des flux diffus : pertes par absorption ou diffusion

Gains par diffusion simple

Lors de leur diffusion certains flux collimatés, de direction originelle \vec{u}_j , sont diffusés selon la direction portée par le vecteur unitaire \vec{u} . La probabilité de ce changement de direction est exprimée par la fonction de phase $p(\vec{u}_j, \vec{u})$. Ce flux est proportionnel au coefficient de diffusion s . Ces phénomènes de diffusion correspondent à des **gains par diffusion simple**.

Dans le cas de plusieurs flux incidents collimatés, de directions respectives \vec{u}_j , une sommation discrète est nécessaire. Le bilan des flux collimatés selon les directions \vec{u}_j s'écrit :

$$\text{gains par diffusion simple} = + \frac{s}{4\pi} \sum_j \frac{F_j^+}{\mu_j} p(\vec{u}_j, \vec{u}) \quad (23)$$

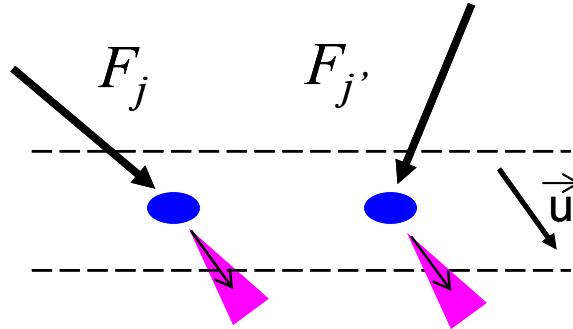


Fig. II-12 : Bilan des flux diffus : diffusion simple des flux collimatés

Gains par diffusion multiple

De même, les flux diffus de direction \vec{u}' peuvent également être diffusés dans la direction \vec{u} . Ce cas est similaire à la diffusion simple, la probabilité est donnée par la fonction de phase $p(\vec{u}', \vec{u})$ et le flux émergent est proportionnel au coefficient de diffusion s . Cependant, pour les flux diffus, la somme n'est plus discrète mais est intégrée sur l'ensemble des angles solides correspondant aux directions incidentes \vec{u}' . Dans ce cas, on parle de **gains par diffusion multiple**.

$$\text{gains par diffusion multiple} = + \frac{s}{4\pi} \int_{4\pi} \frac{f(\vec{u}')}{\mu'} p(\vec{u}', \vec{u}) d\Omega' \quad (24)$$

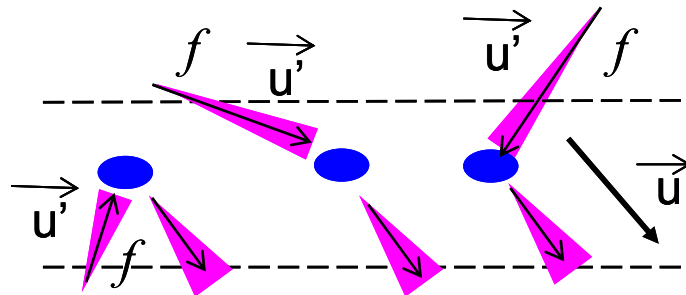


Fig. II-13 : Bilan des flux diffus : diffusion multiple des flux diffus

Bilan des flux diffus

Il est désormais possible de faire le **bilan des flux diffus** à la profondeur z , sur l'épaisseur élémentaire dz et selon la direction \vec{u} . Ce bilan est la somme des différentes contributions au niveau des flux diffus et collimatés (équations (22), (23) et (24)).

$$\frac{df^+(\vec{u}, z)}{dz} = \text{pertes flux diffus} + \text{gains (diffusion simple + diffusion multiple)}$$

L'équation s'écrit donc :

$$\frac{df^+(\vec{u}, z)}{dz} = -(k + s) \frac{f^+(\vec{u}, z)}{\mu} + \frac{s}{4\pi} \sum_j \frac{F_j^+}{\mu_j} p(\vec{u}_j, \vec{u}) + \frac{s}{4\pi} \int_{4\pi} \frac{f(\vec{u}')}{\mu'} p(\vec{u}', \vec{u}) d\Omega' \quad (25)$$

Ce bilan des flux diffus est plus généralement connu sous le nom **d'équation de transfert radiatif (ETR)** et a été décrite par Chandrasekhar en 1950 [Chandrasekhar, 1950], astrophysicien afin de modéliser les radiations traversant l'atmosphère, ces radiations pouvant être absorbées et/ou diffusées. A l'origine l'équation de transfert radiatif fait intervenir non pas des flux mais des intensités. Chandrasekhar indique lui-même la relation entre les deux grandeurs :

$$f(\vec{u}, z) = \cos \theta I(\vec{u}, z)$$

Il faut souligner qu'il s'agit d'une **équation intégral-différentielle**. Cette équation différentielle de la variation de flux sur une épaisseur élémentaire est en effet composée d'une intégrale qui somme l'ensemble des flux diffus diffusé par les centres diffuseurs. Cette équation couple toutes les directions \vec{u} et \vec{u}' . Il faut donc une infinité d'équations portant sur l'ensemble des directions incidentes \vec{u} pour la résoudre. Enfin, il existe un problème de divergence pour des directions de flux proches de la normales à l'axe z , cela correspond à $\mu = 0$ dans l'ETR. Ainsi, sous cette forme, la résolution de l'ETR apparaît complexe.

Plusieurs méthodes de résolution de l'équation de transfert radiatif ont été développées avec divers degrés de simplicité et de précision au niveau des flux modélisés. Ces simplifications interviennent le plus souvent dès la mise en équation, entraînant ainsi des équations plus faciles à résoudre.

5. Résolution de l'ETR: les différentes méthodes

Dans cette partie nous nous proposons de présenter succinctement les différentes méthodes qui permettent de résoudre le problème de la diffusion de la lumière dans les milieux hétérogènes. Cette diffusion est formalisée par l'équation de transfert radiatif, mais dans certains cas, via diverses simplifications, la mise en équation se simplifie. Les méthodes de résolution sont présentées dans ce paragraphe de **manière historique**, de la plus simple, la méthode du 2-flux, aux méthodes plus générales multi-flux. Un autre point de vue pour la présentation des méthodes de résolution consiste au contraire à étudier tout d'abord le cas le plus général de la résolution de l'ETR. Puis, par simplifications successives, les méthodes du 4-flux et du 2-flux sont présentées avec leurs hypothèses supplémentaires [Elias, 2001].

L'article de [Philips-Invernizzi, 2001] présente l'ensemble de ces méthodes de résolution et donne toutes les références bibliographiques pour approfondir chacune d'entre elles.

Dans le domaine du transfert radiatif, il faut souligner la grande contribution de l'astrophysique qui cherche à modéliser les radiations qui traversent l'atmosphère terrestre. Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà cité Chandrasekhar et l'équation de transfert

radiatif formalisée en 1950. En fait, les premières contributions sont dues à Schuster en 1905, puis à Silberstein en 1927, ce dernier s'appuyant sur les travaux de Mie, Rayleigh et Beer.

Les premiers à s'intéresser à la modélisation de la couleur des peintures, et sortir ainsi du domaine de l'astrophysique, sont sans doute Kubelka et Munk en 1931. Par ailleurs, la simplicité de leur modèle fait qu'il est encore largement utilisé de nos jours.

A. Méthode à 2 flux

Cette méthode, proposée tout d'abord par Schuster en 1905 [Schuster, 1905] puis par Kubelka et Munk en 1931 [Kubelka, 1931], considère **deux flux** se propageant en sens opposés dans le milieu d'étude. La bibliographie sur ce sujet fait souvent référence à la **théorie de Kubelka-Munk** qui correspond en fait à la généralisation en 1948 [Kubelka, 1948] des équations formulées en 1931 par Kubelka et Munk. Les équations prennent en compte le chemin parcouru par les flux lors de la traversée d'une tranche d'épaisseur élémentaire dz . Plus récemment, différents auteurs ont cherché à améliorer cette méthode afin de modéliser au mieux la diffusion multiple et le trajet parcouru par les flux [Yang, 2004; Yang, 2004].

Dans cette approche, tous les flux qui se propagent dans le milieu sont **diffus** et **isotropes**. Par ailleurs, l'échantillon est assimilé à un milieu homogène caractérisé par ses propriétés extrinsèques de diffusion et d'absorption. Enfin, aucune différence d'indice de réfraction n'existe aux interfaces (comme par exemple entre l'air et le milieu étudié). Le bilan des flux porte sur deux flux totaux diffus et isotropes orientés selon l'axe z et de sens opposés. La Fig. II-14 indique la configuration utilisée ainsi que les notations pour cette modélisation.

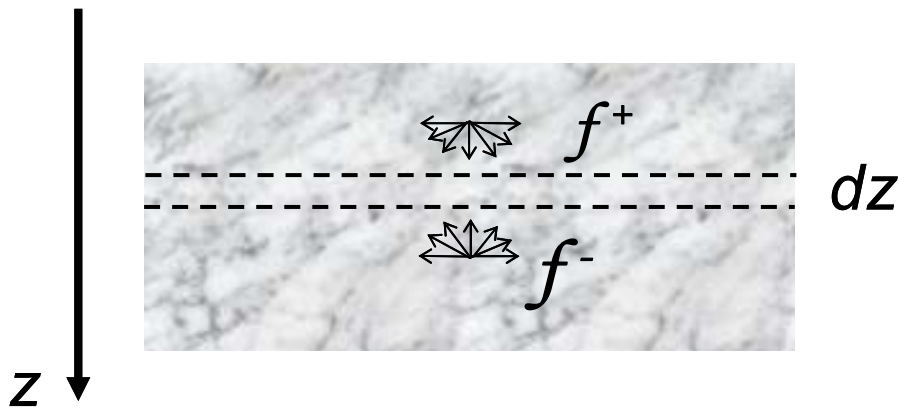


Fig. II-14 : Modèle à deux flux (Kubelka-Munk) : configuration et notations

Cette méthode présente l'avantage d'aboutir à un système de deux équations différentielles du premier ordre. Sa résolution conduit à des expressions simples, qui sont explicitées dans la suite de ce chapitre, et très utiles dans la pratique. Cela explique sa large utilisation pour calculer et prévoir la couleur de nombreux matériaux et sa large utilisation dans divers domaines liés à la couleur des milieux diffusants, notamment dans l'industrie.

B. Méthode à 4 flux

La méthode à deux flux présente l'inconvénient de ne considérer que des flux diffus. Or, dans la pratique, les appareils de mesure éclairent très souvent les échantillons avec un flux collimaté. Dès 1927 Silberstein introduit un troisième flux, collimaté et normal à la surface de l'échantillon. Le **modèle à 4 flux**, proposé par Völz en 1962, prend en compte indépendamment **deux flux diffus** identiques à ceux présentés dans la méthode du 2-flux, auxquels s'ajoutent **deux flux collimatés**, également orientés selon l'axe z et de sens opposés. La Fig. II-15 présente la configuration et les notations utilisées dans cette méthode.

La mise en équation aboutit à quatre équations, deux portant sur un bilan des flux diffus et les deux suivantes sur un bilan des flux collimatés [Maheu, 1984].

Afin d'affiner la modélisation, un coefficient de diffusion vers l'avant est introduit dans les équations. Lors d'un événement de diffusion, ce paramètre quantifie la probabilité que le flux soit diffusé vers l'avant (ou vers l'arrière). Dans ce modèle, une diffusion anisotrope peut être envisagée.

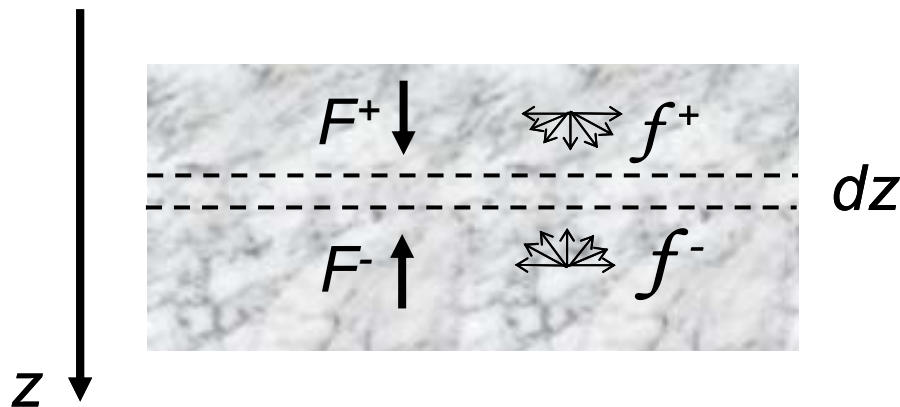


Fig. II-15 : Méthode à 4 flux : configuration et notations

Cette méthode reste toutefois approchée, car aucune dépendance angulaire n'apparaît. Les flux émergents du milieu sont additionnés quelle que soit leur direction et le calcul donne accès au flux total diffusé. L'illumination ne peut être que collimatée et normale à la surface du milieu étudié ou bien diffuse et isotrope.

C. Méthodes multi-flux

Contrairement aux précédentes, ces méthodes permettent d'obtenir une discrétisation angulaire des flux diffusés par un milieu hétérogène. En fait, elles ont toutes comme point de départ l'**équation de transfert radiatif** formalisée par Chandrasekhar en 1950, présentée dans le *paragraphe II.4*. Elles présentent l'avantage de faire un bilan des flux diffus dans une direction donnée (discrétisation angulaire) et d'inclure les propriétés angulaires des centres diffuseurs (fonction de phase). Cette équation s'avère complexe à résoudre, différentes méthodes simplificatrices ont donc été développées afin de permettre sa résolution.

➤ Méthode à N flux

La principale difficulté dans la résolution de l'équation de transfert radiatif réside dans le couplage entre la direction d'incidence sur un centre diffuseur et la direction de diffusion. La méthode à N flux consiste à substituer l'intégrale caractérisant la diffusion multiple des flux par une somme discrète. L'espace est divisé en **N canaux identiques** (Fig. II-16), chacun correspondant à un angle solide, au sein duquel les flux sont identiques, d'où le nom de méthode à **N-flux** [Mudgett, 1971]. On aboutit ainsi à une discrétisation angulaire et il est possible d'en déduire en fin de résolution le facteur de réflectance du milieu en fonction des angles d'incidence et d'observation.

La mise en équation donne un système d'équations différentielles qui couplent les directions (ou canaux) entre elles pour une tranche d'épaisseur élémentaire. La résolution sur l'épaisseur totale du milieu peut s'avérer complexe et elle nécessite parfois de long temps de calcul.

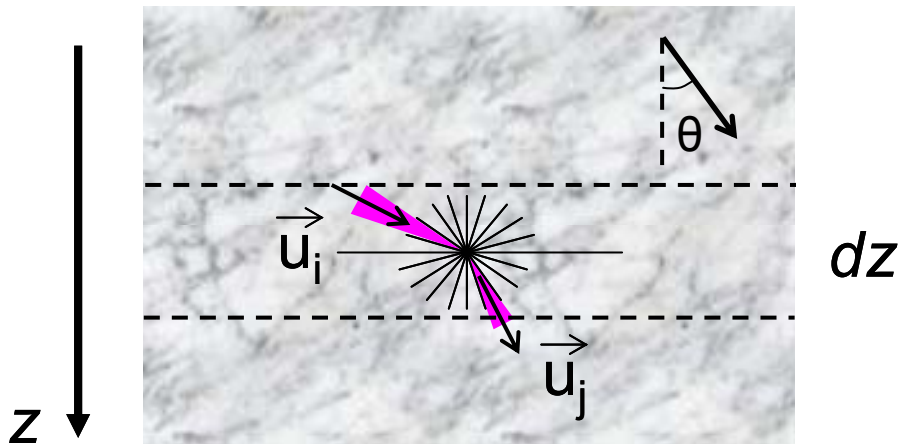


Fig. II-16 : Méthode à N flux : configuration et notations

Les angles sont tous identiques lors de la discrétisation. Afin d'obtenir une meilleure précision, il est intéressant d'envisager une autre discrétisation qui ne soit pas isotrope.

➤ Méthode des ordonnées discrètes (DOM)

Dans le cas du N-flux, il existe un problème de divergence des équations lorsque les canaux sont proches de la normale par rapport à l'axe z . Cela signifie lorsque l'angle θ est proche de $\frac{\pi}{2}$. Il est possible d'envisager une **discrétisation angulaire** non plus isotrope mais qui permette d'augmenter le nombre de canaux autour de cette zone de divergence des équations.

La **méthode des ordonnées discrètes** (discrete ordinate method DOM en anglais) développe la fonction de phase en polynômes de Legendre et exprime les flux diffus selon des séries de Fourier. La discrétisation angulaire est alors effectuée selon une quadrature de Gauss [Stamnes, 1988; Da Silva, 2001].

➤ *Méthode de la fonction auxiliaire (AFM)*

Cette méthode n'est pas basée sur une discrétisation angulaire des flux diffusés. Elle permet ainsi d'éviter les problèmes de divergence. Elle consiste à faire un changement de variable en remplaçant l'intégrale présente dans l'ETR par une fonction auxiliaire, d'où le nom de **méthode de la fonction auxiliaire** (AFM). Le système à résoudre sera alors un système d'équations intégrales dont le nombre est fixe.

Pour la modélisation des flux lumineux dans une couche picturale nous utilisons la **méthode de la fonction auxiliaire**. La résolution des équations par cette méthode est détaillée dans la suite de ce chapitre (*paragraphe II.7*). Puis la modélisation est comparée à des résultats expérimentaux dans le *chapitre IV*.

La **méthode à 2 flux** est également utilisée dans ce travail. Même si elle comporte de nombreuses approximations, sa simplicité est attrayante. Elle est donc détaillée dans le *paragraphe II.6*. Son utilisation pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments et sa comparaison avec d'autres méthodes est présentée dans le *chapitre III*. Elle est également à la base de la reconnaissance des constituants des mélanges pigmentaires présentée à la fin de ce même chapitre.

6. *Méthode à 2-flux (Kubelka-Munk)*

L'équation de transfert radiatif fut établie par Chandrasekhar en 1950 pour expliquer la diffusion et l'absorption du rayonnement dans l'atmosphère. Toutefois, dès 1871, Lord Rayleigh s'intéressait au bleu du ciel, à partir d'un modèle prenant en compte un dipôle électrique soumis à un champ oscillant. C'est surtout à partir de 1905, avec Schuster [Schuster, 1905], que les premières tentatives apparaissent pour formaliser le transfert radiatif pour expliquer l'absorption et l'émission dans l'atmosphère. En considérant **deux flux de sens opposés**, sa méthode consiste à évaluer leurs variations en fonction de l'épaisseur. De nombreux auteurs, dans le même temps, ont fait des bilans de transfert radiatif et ce sont Kubelka et Munk [Kubelka, 1931] qui ont proposé une théorie générale, encore largement utilisée aujourd'hui et connue sous le nom de **théorie de Kubelka-Munk**.

L'intérêt de cette méthode réside dans le système de deux équations différentielles qui traduit les phénomènes d'absorption et de diffusion qui ont lieu dans le milieu étudié. Ce système à deux équations peut être vu comme une version simplifiée de l'équation de transfert radiatif. Sa résolution permet alors d'aboutir aux spectres de réflexion et de transmission diffuse pour un matériau absorbant et/ou diffusant.

Soit une couche, d'épaisseur h , d'un matériau inhomogène où les flux lumineux sont absorbés et diffusés. Les équations sont obtenues à partir d'un bilan des flux sur une tranche élémentaire d'épaisseur dz du milieu. Cette démarche est identique à celle permettant

d'obtenir l'équation de transfert radiatif. Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices est mis en œuvre. Certaines sont communes avec le bilan de flux conduisant à l'ETR, d'autres (les quatre dernières) sont particulières à cette méthode et conduisent à la grande simplicité de ce modèle.

- Le bilan de flux s'effectue sur une tranche élémentaire dz très fine devant les deux autres dimensions. Cela permet de négliger les effets de bord.
- Les interfaces de l'échantillon aux extrémités sont planes.
- La lumière est incohérente et aucun phénomène d'interférence n'est pris en compte.
- Les flux sont monochromatiques. Les équations et leur résolution sont valables pour une longueur d'onde donnée.
- Les particules sont petites devant l'épaisseur de la tranche élémentaire considérée et sont réparties de manière aléatoire dans la couche.
- La diffusion de la lumière par les centres diffuseurs dans l'échantillon est **isotrope**. Elle est donc totalement indépendante de l'angle d'incidence et l'angle de diffusion est aléatoire.
- L'échantillon est **optiquement homogène**. C'est un matériau homogène, les centres diffuseurs n'apparaissent pas. Le milieu est alors caractérisé par ses **coefficients extrinsèques de diffusion et d'absorption**.
- Les flux sont **homogènes** et **diffus** quelle que soit la profondeur. Ils sont remplacés par des flux collimatés équivalents perpendiculaires aux interfaces. En particulier, l'illumination est totalement diffuse, elle ne peut pas être collimatée.
- **Aucune condition limite** n'est prise en compte. Cela signifie qu'il n'existe pas de différence d'indice de réfraction entre le matériau et un milieu environnant (interface entre la peinture et l'air dans notre cas). Dans la suite, cette hypothèse sera corrigée afin de s'approcher de la situation réelle d'un matériau dont l'indice de réfraction est différent de celui de l'air.

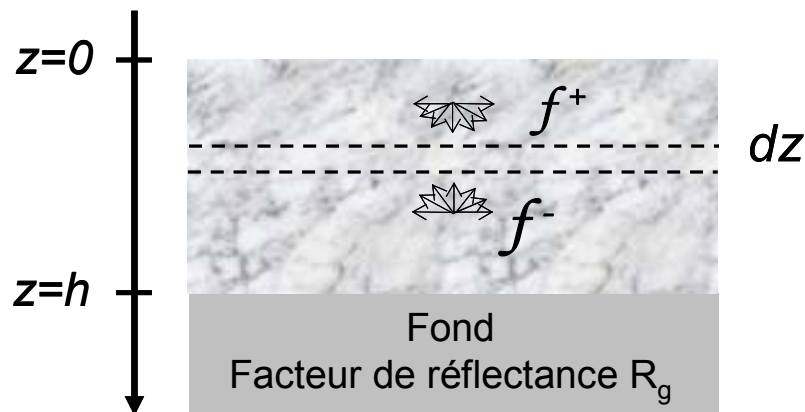


Fig. II-17 : Modèle de Kubelka-Munk : configuration et notations utilisées pour la mise en équation

Soit f^+ le flux total « descendant » (selon le sens positif de l'axe z) et f^- le flux total « ascendant » (selon le sens négatif de l'axe z). On note K le coefficient extrinsèque d'absorption et S le coefficient extrinsèque de diffusion qui s'expriment tous deux par unité de longueur, en $[m^{-1}]$. Le milieu est considéré homogène, ces coefficients correspondent donc aux propriétés du milieu. Ils sont différents des coefficients intrinsèques d'absorption k et de

diffusion s qui découlent directement des sections efficaces et des propriétés optiques des centres diffuseurs (cf. *paragraphe II.2*).

La relation de passage entre les coefficients intrinsèques et extrinsèques est la suivante :

$$\boxed{\begin{matrix} K(\lambda) = 2k(\lambda) \\ S(\lambda) = s(\lambda) \end{matrix}} \quad (26)$$

Un bilan de flux est effectué sur la tranche d'épaisseur infinitésimale dz [Kubelka, 1948; Kortüm, 1969]. On peut alors écrire le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{df^+}{dz} = -(K + S)f^+ + Sf^- \\ -\frac{df^-}{dz} = -(K + S)f^- + Sf^+ \end{cases} \quad (27)$$

En posant $a = \frac{S + K}{S}$ le système s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{df^+}{S dz} = -af^+ + f^- \\ -\frac{df^-}{S dz} = -af^- + f^+ \end{cases} \quad (28)$$

Enfin, en notant $r = \frac{f^-}{f^+}$, à partir des deux équations précédentes, l'équation différentielle suivante est obtenue :

$$\frac{dr}{S dz} = r^2 - 2ar + 1$$

Elle peut également s'écrire sous la forme intégrale :

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S \int dz$$

Cette équation peut être intégrée sur l'épaisseur totale du milieu h . Il faut alors considérer les conditions aux limites, à savoir les valeurs du paramètre r en $z = 0$ et $z = h$.

Par définition $r = \frac{f^-}{f^+}$, il s'agit du rapport entre le flux émergent d'un plan situé à une épaisseur z et le flux incident sur ce même plan. D'après les hypothèses de départ, les flux ascendants et descendants, sont intégrés sur un demi-espace. La variable r correspond donc au facteur de réflectance intégré sur un demi-espace pour une épaisseur z donnée.

- ✓ en $z = 0$, $r_{z=0} = \left(\frac{f^-}{f^+} \right)_{z=0} = R$: facteur de réflectance de l'échantillon
- ✓ en $z = h$, $r_{z=h} = \left(\frac{f^-}{f^+} \right)_{z=h} = R_g$: facteur de réflectance du fond

Kubelka propose alors d'écrire les solutions à l'aide de fonctions hyperboliques [Kubelka, 1948]. Le facteur de réflectance de l'échantillon d'épaisseur h , s'exprime de la façon suivante :

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \coth(bSh))}{a + b \coth(bSh) - R_g} \quad (29)$$

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

Il est également possible d'exprimer le facteur de transmittance d'une couche d'épaisseur h :

$$T = \frac{b}{a \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)} \quad (30)$$

Finalement, dans l'équation (29), il est possible d'étudier l'influence de l'épaisseur h sur le facteur de réflectance du matériau, notamment dans le cas particulier d'une couche d'épaisseur très grande.

Avec $h \rightarrow \infty$, on obtient l'équation suivante :

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\frac{K}{S}} \quad (31)$$

avec R_∞ : facteur de réflectance d'une couche d'épaisseur infinie

Une couche est considérée comme étant d'épaisseur infinie, lorsque le fond n'a aucune influence sur le facteur de réflectance de l'ensemble. Cela signifie également que toute variation d'épaisseur n'a aucun effet sur le facteur de réflectance de la couche étudiée. La lumière incidente est donc absorbée ou diffusée avant d'atteindre le fond.

Dans la pratique, notamment dans le cas de mesures expérimentales, cette équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (32)$$

Dans cette dernière équation, ni le facteur de réflectance du fond R_g ni l'épaisseur h n'apparaissent. Cette équation est particulièrement utilisée du fait de sa grande simplicité et c'est sans doute ce qui a fait le succès de cette méthode. Elle est même parfois appelée « équation de Kubelka-Munk ».

Toutes les équations présentées dans cette partie sont valables à une longueur d'onde fixée. Les coefficients d'absorption et de diffusion sont largement dépendants de la longueur d'onde : $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$. C'est ainsi que l'apparence visuelle des échantillons colorés est

modélisée. Pour obtenir un spectre de réflexion diffuse d'un échantillon, les équations doivent être résolues pour chaque longueur d'onde afin de reconstituer le spectre.

Par ailleurs, un grand nombre de relations existe entre le facteur de réflectance, le facteur de transmittance, le facteur de réflectance d'une couche infinie et les autres grandeurs introduites dans ce paragraphe [Kubelka, 1948]. Seules celles utilisées dans la suite de ce travail ont été présentées dans ce paragraphe.

La méthode à deux flux a été présentée à l'aide des coefficients d'absorption et de diffusion extrinsèque, comme formulée par Kubelka et Munk. Toutefois, afin de faciliter la compréhension, ce seront principalement les coefficients intrinsèques k et s qui seront utilisés dans la suite de ce travail. L'équation (26) permet d'exprimer l'ensemble des relations selon ces coefficients.

7. Méthode de la fonction auxiliaire (AFM)

L'équation de transfert radiatif a été introduite dans le *paragraphe II.4*. Cette expression traduit la propagation des flux lumineux diffus dans un milieu non absorbant et non diffusant contenant des centres diffuseurs. Ce bilan est effectué pour une longueur d'onde donnée λ_i . Les centres diffuseurs sont caractérisés à cette longueur d'onde par leur coefficient d'absorption $k(\lambda_i)$, leur coefficient de diffusion $s(\lambda_i)$ et leur fonction de phase $p(\lambda_i, \vec{u}, \vec{u}')$.

$$\frac{df^\pm(\vec{u}, z)}{dz} = \mp(k+s) \frac{f^\pm(\vec{u}, z)}{\mu} \pm \frac{s}{4\pi} \sum_j \frac{F_j^\pm(z)}{\mu_j} p(\vec{u}, \vec{u}_j) \pm \frac{s}{4\pi} \int_{4\pi} \frac{f(\vec{u}', z)}{\mu'} p(\vec{u}, \vec{u}') 2\pi \sin \theta' d\theta' \quad (33)$$

avec $f(\vec{u}, z) = f^+(\vec{u}, z) + f^-(\vec{u}, z)$

Cette équation est valable pour les flux ascendants comme pour les flux descendants.

Dans le cas particulier des couches picturales, certaines simplifications sont possibles. La répartition en forme et en taille des pigments est aléatoire. La fonction de phase est alors considérée isotrope sur l'ensemble des particules diffusantes. Cela signifie que la probabilité de direction de diffusion pour un flux lumineux incident sur un pigment est la même, aucune direction n'est privilégiée.

$$p(\vec{u}, \vec{u}') = 1 \text{ quelle que soit la direction } \vec{u}'$$

Cette hypothèse a été validée par de précédentes modélisations comparées aux résultats expérimentaux [Simonot, 2004].

Le flux incident sur l'échantillon est collimaté et normal à la surface. Ainsi, le terme qui correspond à la diffusion des flux collimaté est simplifié. Plutôt qu'une somme sur plusieurs directions, seule la direction normale à l'échantillon comporte des flux collimatés notés F .

Par ailleurs les variables réduites suivantes sont introduites :

➤ l'albédo ω : $\omega = \frac{s}{k + s}$

➤ l'épaisseur optique τ définie par $\tau = \int_{z=0}^h (k + s) dz$.

Les couches sont considérées comme étant homogènes, cela signifie qu'au sein d'une couche les pigments sont tous identiques et que leur concentration ne varie pas. Les coefficients d'absorption et de diffusion sont alors constants sur toute l'épaisseur d'une couche à une longueur d'onde donnée. L'épaisseur optique s'écrit dans ces conditions : $\tau = (k + s)h$.

L'équation de transfert radiatif peut alors s'écrire :

$$\frac{df^\pm(\mu, \tau)}{d\tau} = \mp \frac{f^\pm(\mu, \tau)}{|\mu|} \pm \frac{\omega}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\int_{\mu'=0}^1 \frac{f^+(\mu', \tau) + f^-(\mu', \tau)}{|\mu'|} 2\pi d\mu' + F(\tau) \right] \quad (34)$$

Cette expression traduit bien les différentes variations de flux : pertes et gains. Le tableau suivant synthétise les trois termes de l'équation, les phénomènes optiques ainsi que les notations utilisées pour la suite du raisonnement.

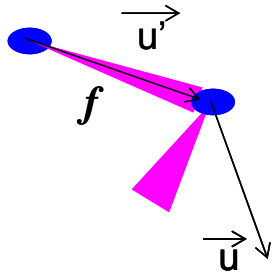
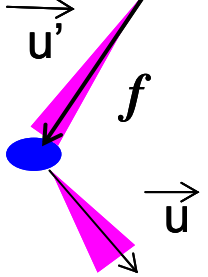
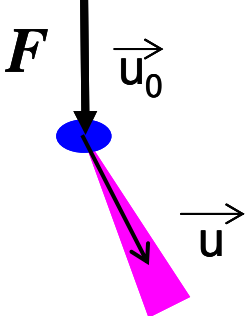
| | | |
|---|--|--|
| <p>Perte par absorption et diffusion multiple</p> $-\frac{f(\mu, \tau)}{ \mu }$ |  | <p>Terme traduisant la décroissance des flux diffus dans la direction \bar{u} due à l'absorption de ces flux par les particules ou à la diffusion dans une direction différente de la direction \bar{u}.</p> |
| <p>Gain par diffusion multiple</p> $A(\tau) = \int_0^1 \frac{f^+(\mu', \tau) + f^-(\mu', \tau)}{ \mu' } d\mu'$ |  | <p>Terme correspondant au gain dans la direction \bar{u} par diffusion des flux diffus provenant de toutes les directions \bar{u}'. C'est un terme de gain qui est relié à la diffusion multiple.</p> |
| <p>Gain par diffusion simple</p> $s(\tau) = \frac{1}{2\pi} F(\tau)$ |  | <p>Terme de gain dans la direction \bar{u} par diffusion simple du flux collimaté initialement dans la direction \bar{u}_0.</p> |

Tableau II-1 : Notations utilisées pour l'écriture de l'équation de transfert radiatif nécessaires à la résolution par la méthode de la fonction auxiliaire

Les équations (34) forment un système intégro-différentiel complexe à résoudre dû au couplage entre les directions. Dans le cadre de la résolution par la méthode de la fonction auxiliaire (AFM), les inconnues $f^+(\tau)$ et $f^-(\tau)$ vont être remplacées par la fonction auxiliaire $A(\tau)$. La méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif doit son nom à cette nouvelle fonction qui sera désormais l'inconnue [Elias, 2002]. Les termes de gain sont regroupés dans la fonction $t(\tau) = A(\tau) + s(\tau)$. Le système est alors transformé en une équation linéaire intégrale :

$$\frac{df^\pm(\mu, \tau)}{d\tau} = \mp \frac{f^\pm(\mu, \tau)}{\mu} \pm \frac{\omega}{2} t(\tau) \quad (35)$$

En considérant un milieu d'épaisseur optique totale $\tau_h = \tau(h)$, les solutions formelles de ce type d'équations s'écrivent sous la forme :

$$f^+(\mu, \tau) = f^+(\mu, 0) \exp\left(-\frac{\tau}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau} t(s) \exp\left(\frac{s-\tau}{\mu}\right) ds \quad (36)$$

$$\text{et } f^-(\mu, \tau) = f^-(\mu, \tau_h) \exp\left(\frac{\tau - \tau_h}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=\tau}^{\tau_h} t(s) \exp\left(\frac{\tau - s}{\mu}\right) ds \quad (37)$$

En particulier, les équations (36) et (37) peuvent respectivement être écrites aux extrémités du milieu étudié en $\tau = \tau_h$ et en $\tau = 0$:

$$f^+(\mu, \tau_h) = f^+(\mu, 0) \exp\left(-\frac{\tau_h}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau_h} t(s) \exp\left(\frac{s - \tau_h}{\mu}\right) ds \quad (38)$$

$$\text{et } f^-(\mu, 0) = f^-(\mu, \tau_h) \exp\left(-\frac{\tau_h}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau_h} t(s) \exp\left(-\frac{s}{\mu}\right) ds \quad (39)$$

L'insertion des équations (38) et (39) dans la définition de la fonction auxiliaire $A(\tau)$ permet d'aboutir à l'équation intégrale de Fredholm suivante :

$$A(\tau) = \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau_h} H(\tau, s) t(s) ds + \int_{\mu=0}^1 \left[f^+(\mu, 0) \exp\left(-\frac{\tau}{\mu}\right) + f^-(\mu, \tau_h) \exp\left(\frac{\tau - \tau_h}{\mu}\right) \right] \frac{d\mu}{\mu} \quad (40)$$

$$\text{où } H(\tau, s) = \int_{\mu=0}^1 \exp\left(\frac{|\tau - s|}{\mu}\right) \frac{d\mu}{\mu}$$

Cette expression est générale. Pour la résoudre, il est nécessaire d'introduire désormais les conditions aux limites afin d'exprimer $f^+(\mu, 0)$ et $f^-(\mu, \tau_h)$.

En $z = 0$ il existe une interface entre la peinture et l'air qui se traduit par une différence de l'indice de réfraction. Le flux ascendant dans le milieu est en partie réfléchi à l'intérieur du milieu selon le coefficient de réflexion de Fresnel $f^+(\mu, 0) = R_{\text{peinture} \rightarrow \text{air}}(\mu) f^-(\mu, 0)$.

En $z = h$ deux types de condition limite sont considérés dans la suite de ce travail :

➤ Le fond est constitué par un milieu d'indice de réfraction différent de celui du milieu et donc il s'agit d'une interface identique à la précédente où apparaît le coefficient de réflexion de Fresnel : $f^-(\mu, \tau_h) = R_{peinture \rightarrow fond}(\mu) [f^+(\mu, \tau_h) + F^+(\tau_h)]$.

Il est alors possible d'exprimer le flux qui parvient à la surface du milieu :

$$f^-(\mu, 0) = R_{peinture \rightarrow fond} [f^+(\mu, \tau_h) + F^+(\tau_h)] \exp\left(-\frac{\tau_h}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau_h} t(s) \exp\left(-\frac{s}{\mu}\right) ds \quad (41)$$

➤ Une couche picturale qui a la particularité d'être lambertienne constitue le fond. Elle est caractérisée par son facteur de réflectance intrinsèque $R_g(\lambda)$. La lumière est réfléchié uniformément dans tout le demi-espace quelle que soit la répartition angulaire de la lumière incidente. La condition limite s'écrit donc : $f^-(\mu, \tau_h) = \frac{R_g}{\pi} B\mu$ où B est le flux total (diffus et collimaté) incident sur le fond $B = F^+(\tau_h) + 2\pi \int_{\mu=0}^1 f^+(\mu, \tau_h) d\mu$. Dans ce cas, le flux arrivant à la surface du milieu s'écrit :

$$f^-(\mu, 0) = \frac{R_g}{\pi} B\mu \exp\left(-\frac{\tau_h}{\mu}\right) + \frac{\omega}{2} \int_{s=0}^{\tau_h} t(s) \exp\left(-\frac{s}{\mu}\right) ds \quad (42)$$

L'équation intégrale finale portant sur $A(\tau)$ peut ainsi être exprimée et résolue.

L'objectif final est d'exprimer le facteur de réflectance du système $R_f(\mu_i, \mu_f) = \frac{\pi}{F_i} \frac{f_f(\mu_f)}{\mu_f}$. Pour cela, le flux diffus final transmis dans l'air $f_f(\mu_f)$ selon la direction μ_f est exprimé en fonction du flux diffus dans la couche picturale $f_f(\mu_f) d\Omega_f = T(\mu) f^-(\mu, 0) d\Omega$. De même que les angles géométriques sont modifiés lors de la traversée d'une interface avec un changement d'indice de réfraction, les angles solides le sont également. La loi de Snell-Descartes permet d'exprimer la relation entre les angles géométriques : $n_{air} \sin \theta_f = n_{peinture} \sin \theta$. Comme $n_{air} = 1$ et en utilisant les notations précédentes ($\mu = \cos \theta$) l'égalité s'écrit $n^2(1 - \mu^2) = 1 - \mu_f^2$. En dérivant cette formule on obtient $n^2 \mu d\mu = \mu_f d\mu_f$. D'après la définition des angles solides,

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta = 2\pi d\mu \quad \text{et} \quad d\Omega_f = 2\pi \sin \theta_f d\theta_f = 2\pi d\mu_f.$$

La relation suivante entre les angles solides est obtenue :

$$d\Omega = \frac{1}{n^2} \frac{\mu_f}{\mu} d\Omega_f$$

Finalement, le facteur de réflectance de la couche picturale éclairée selon l'angle θ_i et observée selon l'angle θ_f s'exprime par $R_f(\mu_i, \mu_f) = \frac{\pi}{F_i} \frac{T(\mu)}{n^2 \mu} f^-(\mu, 0)$.

Cette résolution est valable pour une couche seule avec ses conditions limites à ses extrémités. Dans le cas de couches stratifiées, la résolution se fait de manière identique pour chaque couche à partir de l'équation (40) avec des valeurs d'albédo et d'épaisseur optique propre à chaque couche. Ces valeurs dépendent directement des particules diffusantes composant chaque couche. Puis les conditions limites à l'interface avec la couche suivante sont considérées [Elias, 2004].

La résolution numérique de ces équations se fait à l'aide d'un programme écrit en langage Fortran.

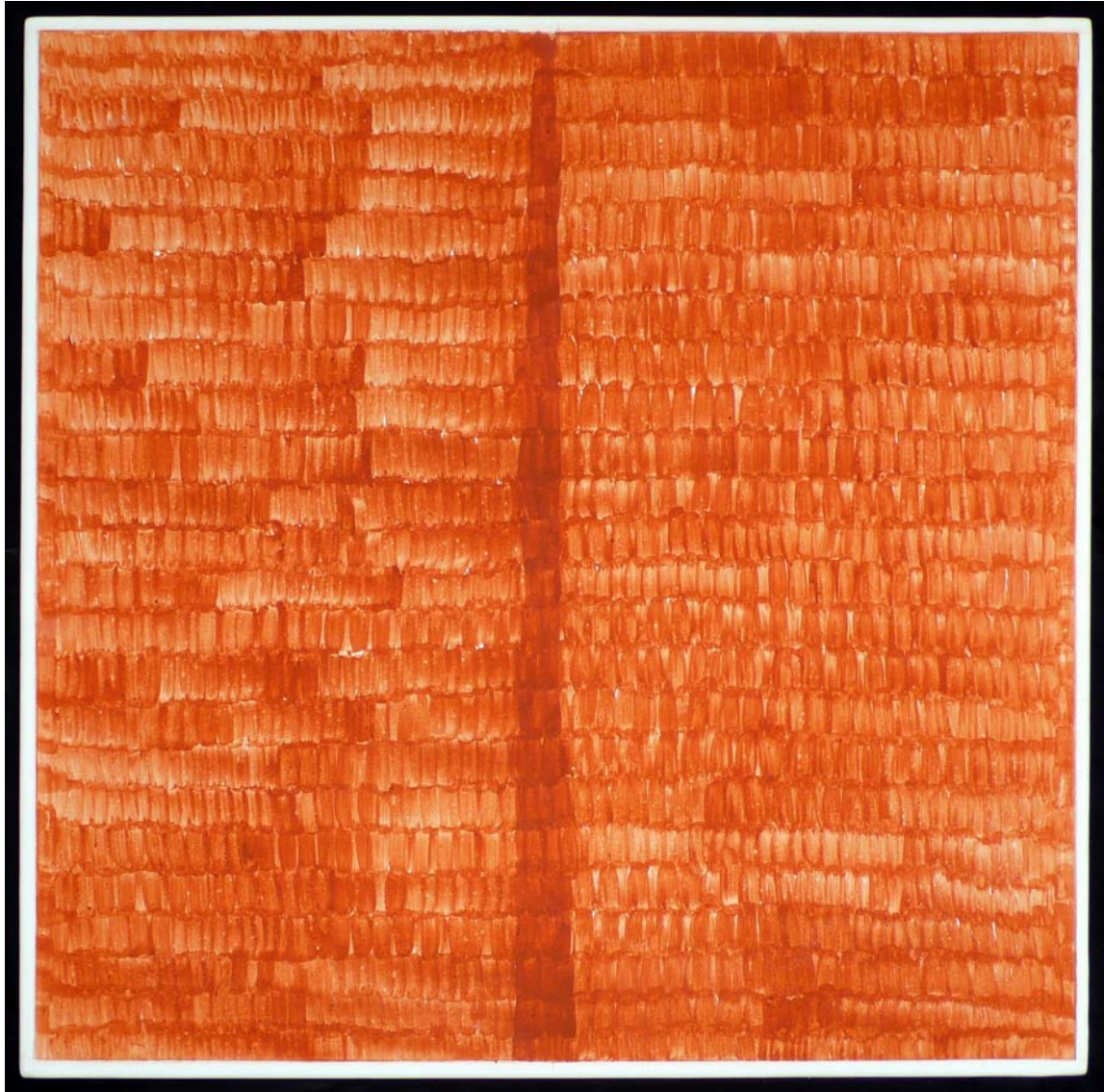
Cette résolution de l'équation de transfert radiatif dans le cas de la propagation de flux lumineux dans les couches picturales sera appliquée dans le *chapitre IV*. Le but est de modéliser l'apparence visuelle de couches stratifiées, composées de pigments de nature différente. Les résultats de cette modélisation seront alors comparés à des résultats expérimentaux afin de valider notre démarche.

Conclusion

Dans le cadre de la modélisation de la diffusion de la lumière dans un matériau contenant des centres diffuseurs, les différents paramètres qui interviennent ont donc été définis : les coefficients d'absorption et de diffusion, la fonction de phase. Un inventaire des différents régimes de diffusion a permis de déterminer qu'une couche picturale correspond au modèle de la diffusion multiple incohérente. Parmi les différents modèles qui permettent de modéliser la diffusion dans un matériau hétérogène, l'équation de transfert radiatif nous semble la méthode la plus adaptée pour la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales. En effet, ce matériau correspond au domaine de validité de cette théorie. Plusieurs méthodes sont alors envisageables pour sa résolution. Deux retiennent particulièrement notre attention :

- ✓ La méthode à 2 flux (Kubelka-Munk) qui présente de nombreuses hypothèses et qui est donc une méthode approchée. Elle sera utilisée pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments (*chapitre III*) et elle sera mise en œuvre dans le cadre de la reconnaissance des composants des mélanges pigmentaires (*paragraphe III.7*).
- ✓ La méthode de la fonction auxiliaire (AFM) qui permet d'aboutir à une résolution exacte de l'équation de transfert radiatif et qui nous permettra d'envisager la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées (*chapitre IV*).

Dans ce chapitre, nous avons eu une approche théorique de la propagation de la lumière dans une couche picturale. Les modèles développés vont servir dans la suite de ce travail pour différentes applications : détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments et modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées.



© Jean Pierre Brazs

Ebauche : mélange d'ocre rouge, de minium
et de blanc de plomb lié au moyen d'une tempera à l'œuf
Deuxième couche

III. BASE DE DONNEES DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET DE DIFFUSION. APPLICATION : IDENTIFICATION DES CONSTITUTANTS D'UN MELANGE DE PIGMENTS

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | DESCRIPTION DES ECHANTILLONS | 69 |
| A. | Pigments sélectionnés | 69 |
| B. | Préparation de la pâte picturale | 71 |
| C. | Epaisseur d'une couche picturale | 72 |
| 2. | METHODE DE LA FONCTION AUXILIAIRE..... | 74 |
| A. | Principe..... | 74 |
| B. | Protocole expérimental..... | 75 |
| C. | Résultats | 76 |
| 3. | MODELE A DEUX FLUX (KUBELKA-MUNK) | 80 |
| A. | Principe..... | 80 |
| B. | Correction du facteur de réflectance (correction de Saunderson) | 82 |
| C. | Protocole expérimental..... | 85 |
| D. | Résultats | 88 |
| 4. | METHODE DES MELANGES DE POUDRES | 91 |
| A. | Principe..... | 91 |
| B. | Protocole expérimental..... | 91 |
| C. | Résultats | 93 |
| 5. | COMPARAISON DES RESULTATS SELON LES DIFFERENTES METHODES..... | 97 |
| 6. | REALISATION D'UNE BASE DE DONNEES | 100 |
| A. | Protocole..... | 100 |
| B. | Base de données | 102 |
| 7. | APPLICATION: IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE DE PIGMENTS... .. | 103 |
| A. | Propriétés optiques des mélanges de pigments | 103 |
| B. | Principe de l'identification des constituants d'un mélange pigmentaire..... | 106 |
| C. | Validation de la reconnaissance | 109 |

Introduction

La compréhension de l'apparence visuelle d'une peinture est étroitement liée aux propriétés optiques des pigments. En effet, ce sont les propriétés d'absorption et de diffusion des pigments qui vont déterminer en partie la couleur de la couche picturale. D'un point de vue physique, il est donc indispensable de connaître les coefficients d'absorption et de diffusion de ces centres diffuseurs pour modéliser la propagation des flux lumineux et accéder finalement à l'apparence visuelle. Ils sont définis par (voir également le *paragraphe II.2.A.*) :

$$k = \rho C_{abs} [\text{m}^{-1}] \quad \text{et} \quad s = \rho C_{sca} [\text{m}^{-1}]$$

avec ρ : concentration volumique pigmentaire [m^{-3}]
 C_{abs} : section efficace d'absorption [m^{-1}]
 C_{sca} : section efficace de diffusion [m^{-1}]

Ces coefficients prennent en compte les propriétés individuelles d'absorption et de diffusion de chaque pigment, via les sections efficaces, ainsi que la concentration volumique de centres diffuseurs dans le matériau.

La connaissance de ces coefficients est donc indispensable à ce travail dans le cadre de la modélisation de l'aspect visuel à la fois des couches picturales stratifiées ainsi que pour celles composées de mélanges de pigments. Plusieurs méthodes permettent la détermination de ces coefficients et sont décrites dans la littérature. Tout d'abord, d'après la définition des coefficients d'absorption et de diffusion, il est possible de calculer leurs valeurs à partir de la théorie de Mie, via les sections efficaces de diffusion et d'absorption des centres diffuseurs et leur concentration dans le milieu [Mie, 1908; Hulst van de, 1981; Bohren, 1983]. Cette approche théorique n'est envisageable qu'à partir d'une parfaite connaissance des matériaux : les tailles, qui doivent être supérieures à la longueur d'onde, les formes, qui peuvent être sphériques ou ovoïdes dans cette approche calculatoire, des centres diffuseurs ainsi que les indices de réfraction des particules et du milieu. Cette détermination est malheureusement complexe et souvent impossible pour certains matériaux dont ces propriétés sont inconnues, aléatoires ou difficilement accessibles. Il est donc nécessaire de pouvoir accéder expérimentalement à ces coefficients. Ces méthodes sont basées sur les équations issues des différents modèles de diffusion de la lumière dans les matériaux hétérogènes. Ces modèles ont été présentés dans le *chapitre II*. Le modèle à deux flux est sans doute le plus largement répandu pour la détermination des coefficients car il aboutit à des relations simples entre les grandeurs mesurées et les coefficients recherchés [Grum, 1980; Molenaar, 1999; Levinson, 2004]. Le modèle à quatre flux permet également cette détermination avec un paramètre supplémentaire qui est le taux de diffusion vers l'avant [Vargas, 1997]. Par ailleurs, des méthodes basées sur l'équation de transfert radiatif sont également mises en œuvre pour accéder à ces coefficients avec une résolution basée sur la méthode à N-flux [Mudgett, 1971] ou sur la méthode de la fonction auxiliaire [Simonot, 2004].

Dans ce chapitre, plusieurs méthodes de détermination des coefficients d'absorption et de diffusion ont été choisies. Le principe de chacune est détaillé ainsi que le protocole expérimental qui permet leur réalisation. Ces méthodes sont appliquées à trois pigments différents et les coefficients obtenus sont ainsi comparés. Le but est de constituer une base de données de ces coefficients d'absorption et de diffusion des pigments. Ces propriétés, si elles permettent de modéliser la propagation des flux lumineux dans les couches picturales, peuvent également être utilisées pour traiter le problème inverse dans le cadre des mélanges de pigments. Il s'agit alors, à partir d'une mesure d'un spectre de réflexion diffuse d'une peinture composée d'un mélange de pigments, d'identifier les composants de ce mélange. Pour réaliser cette base de données de coefficients, il faut sélectionner une méthode, facile à

mettre en œuvre, puis mettre en place un protocole expérimental qui permette de déterminer les propriétés d'absorption et de diffusion pour un grand nombre de pigments.

Après la sélection des pigments utilisés pour cette comparaison, la préparation des échantillons est détaillée, en insistant sur la difficulté de contrôler l'épaisseur précise d'une couche picturale lors de la réalisation d'un échantillon (1. *Description des échantillons*). La première méthode est basée sur la théorie du transfert radiatif présentée dans le chapitre II. A partir de l'équation de transfert radiatif et sa résolution par la méthode de la fonction auxiliaire, les coefficients d'absorption et de diffusion sont déterminés à partir d'une série d'échantillons d'épaisseurs variables (2. *Méthode de la fonction auxiliaire*). Le modèle à deux flux permet également d'envisager la détermination de ces coefficients. A partir des équations de Kubelka-Munk, plusieurs combinaisons de ces équations sont envisageables. Trois possibilités retiennent notre attention. Leur mise en œuvre expérimentale est décrite et les résultats obtenus sont comparés (3. *Modèle à deux flux (Kubelka-Munk)*). La dernière approche mise en œuvre découle également du modèle à deux flux. Les échantillons sont alors des mélanges de pigments en poudre. Le pigment, dont les coefficients sont inconnus, est mélangé en diverses proportions avec un pigment de référence dont les propriétés optiques sont connues (4. *Méthode des mélanges de poudres*). Les coefficients d'absorption et de diffusion selon les différentes méthodes sont alors comparés afin de choisir la méthode la plus appropriée pour créer une base de données (5. *Comparaison des résultats selon les différentes méthodes*). Le protocole expérimental pour réaliser cette base de données de coefficients d'absorption et de diffusion des pigments est déterminé et décrit (6. *Réalisation d'une base de données*). A partir de cette base de données des coefficients d'absorption et de diffusion, la mise en œuvre de la reconnaissance des composants des mélanges pigmentaires est finalement envisagée. Après une brève description optique des propriétés des mélanges de pigments, un programme informatique est écrit pour la reconnaissance des constituants d'un mélange pigmentaire puis validé sur des mélanges tests (7. *Application: identification des constituants d'un mélange de pigments*).

1. Description des échantillons

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion de particules diffusantes. Dans le cas particulier des pigments, il est nécessaire de tester la mise en œuvre de ces différentes méthodes puis de réaliser une comparaison entre les différents résultats obtenus. La comparaison doit permettre de choisir une méthode qui soit facile et rapide à mettre en œuvre dans l'objectif de la réalisation d'une base de données de ces coefficients.

A. Pigments sélectionnés

Pour effectuer la comparaison entre les différentes méthodes, la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion est effectuée sur trois pigments distincts, couramment utilisés en peinture et dont les spectres sont différents. Ces différences spectrales sont la conséquence de propriétés d'absorption et de diffusion dont les variations sont elles aussi distinctes en fonction de la longueur d'onde. Cela permet d'assurer la pertinence de notre comparaison.

La comparaison effectuée tout au long de ce chapitre est basée sur les trois pigments présentés dans le *Tableau III-1*.


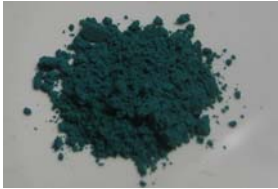

| Photo | Nom du pigment | Pigmentier | Composition chimique |
|---|---------------------|-----------------------------|--|
|  | Bleu outremer clair | Sennelier | $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ |
|  | Vert émeraude | Kremer | $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
|  | Ocre rouge (RFL) | Société des Ogres de France | Fe_2O_3 |

Tableau III-1 : Pigments sélectionnés pour la comparaison des méthodes de détermination des coefficients d'absorption et de diffusion

Les différences de couleurs des trois pigments apparaissent nettement sur les spectres de réflexion diffuse présentés sur la Fig. III-1. Ces spectres ont été mesurés directement sur les pigments en poudre, à l'aide du GOSPEL en configuration de rétrodiffusion, présenté dans le chapitre I.

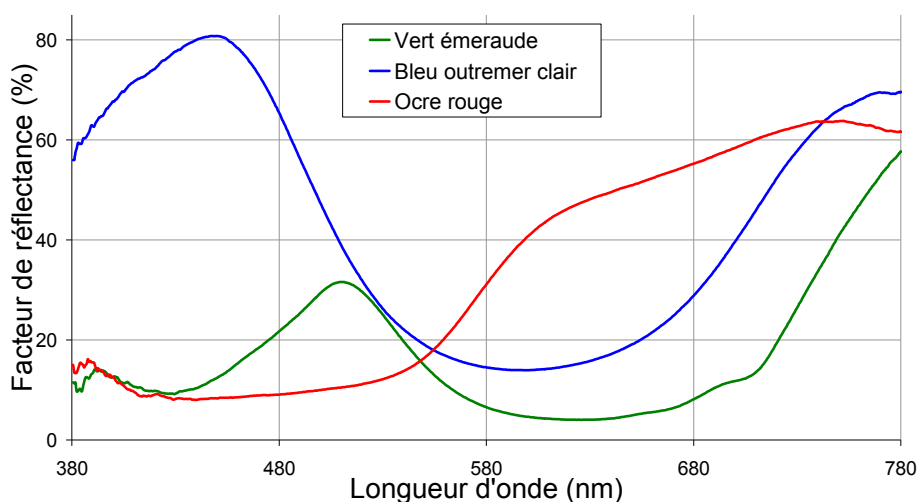


Fig. III-1 : Spectres du vert émeraude, du bleu outremer et d'un ocre rouge en poudre, mesurés en configuration de rétrodiffusion

Le pigment bleu outremer est caractérisé par sa forte diffusion dans les basses longueurs d'onde du domaine visible puis par son absorption entre 500 et 700 nm. Le pigment vert émeraude, comme tous les pigments verts, présente un pic au niveau du facteur de

réflectance autour de 510 nm. Les différences de nuance de vert se traduisent par une légère translation de ce maximum du facteur de réflectance entre 500 et 530 nm suivant les teintes de vert. Finalement, l'ocre rouge absorbe fortement la lumière dans les basses longueurs d'onde visible, puis le facteur de réflectance augmente autour de 560 nm. La longueur d'onde caractéristique de cette forte variation du facteur de réflectance varie suivant les ocres. Elle se décale progressivement vers les basses longueurs d'onde pour des ocres devenant progressivement jaunes.

B. Préparation de la pâte picturale

Les deux premières méthodes présentées dans ce chapitre (2. *Méthode de la fonction auxiliaire* et 3. *Modèle à deux flux (Kubelka-Munk)*) sont basées sur des mesures spectrales de réflexion diffuse effectuées sur des centres diffuseurs dispersés dans un milieu. Dans notre cas, cela signifie que les échantillons sont constitués des pigments étudiés dispersés dans un liant. Il est donc nécessaire de préparer des couches picturales à partir des pigments en poudre. Afin de respecter les conditions d'application de modèles utilisés pour la détermination, il est important que les couches picturales remplissent quelques critères. La concentration en centres diffuseurs doit être faible, quelques pourcents, ceux-ci doivent être répartis de manière homogène et l'épaisseur des couches doit être constante avec des interfaces planes aux extrémités de l'échantillon.

La troisième méthode mise œuvre est basée directement sur des mélanges de pigments en poudre et donc la question de la préparation des échantillons se posera différemment.

Pour les pigments sélectionnés, il est possible de trouver des pâtes picturales prêtes à l'emploi en tube préparées dans différents liants (huile, acrylique...). Toutefois, la composition de ces peintures n'étant pas toujours bien définie, il est préférable d'utiliser les pigments en poudre en se fournissant chez des pigmentiers connus. Le nom du pigment est ainsi toujours associé à son fabricant, chacun possédant ses propres recettes et ses lieux d'obtention pour les pigments naturels. Pour le medium, de nombreux matériaux peuvent être utilisés et le nombre de recettes est varié. Si l'huile est un liant traditionnel, son utilisation pour préparer une pâte picturale n'est pas toujours évidente pour des personnes qui ne sont pas familières des techniques artistiques. Par ailleurs, son temps de séchage est trop long dans le cadre de ce travail nécessitant de nombreuses mesures expérimentales. Le liant sélectionné pour la préparation des échantillons de peinture est le Caparol. Il s'agit d'un liant vinylique composé principalement d'acétate de vinyle. Ce liant aqueux présente une grande facilité d'utilisation et surtout une grande rapidité de séchage. Contrairement à la peinture à l'huile, dont les temps de séchage varient de quelques jours à plusieurs années, un film de Caparol est parfaitement sec en quelques dizaines de minutes, après évaporation de l'eau.

Pour préparer chaque couche picturale, les pigments sont mélangés avec le Caparol et l'ensemble est dilué avec de l'eau. La peinture est ainsi prête à être utilisée pour la réalisation des échantillons. La *Fig. III-2* résume cette préparation. Très peu de pigments sont utilisés afin de respecter les conditions d'application de la théorie du transfert radiatif. La concentration volumique pigmentaire est de l'ordre de quelques pourcents.

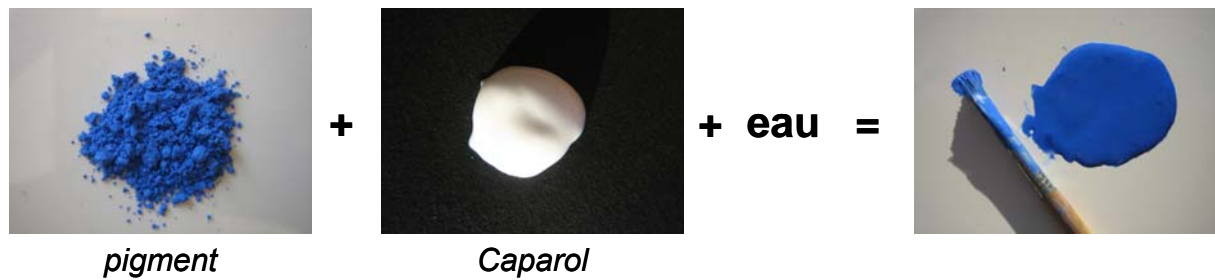


Fig. III-2 : Préparation d'une pâte picturale à l'aide d'un liant vinylique, le Caparol

Les mesures spectrales réalisées sur les couches picturales déposées doivent être effectuées en réflexion ou en transmission. Les lames de microscope sont donc choisies comme support car elles n'absorbent ni ne diffusent dans le domaine visible. Le facteur de transmittance est donc constant sur ce domaine, des spectres de transmission peuvent donc être effectués pour les couches picturales déposées sur ce type de support sans que la lame de verre ait une influence sur les caractéristiques spectrales.

C. Épaisseur d'une couche picturale

Les coefficients d'absorption et de diffusion, exprimés par unité de longueur, dépendent de la concentration volumique de centres diffuseurs. Pour une couche picturale, ils sont donc proportionnels au nombre de centres diffuseurs. La concentration et l'épaisseur des couches déposées sont donc deux paramètres importants. La concentration volumique pigmentaire n'est pas mesurée lors de la préparation des échantillons et donc les coefficients seront déterminés à une constante de proportionnalité près relative à cette concentration inconnue. Par ailleurs, l'épaisseur des films déposés est un paramètre crucial lors de l'utilisation de plusieurs méthodes dans la détermination des coefficients (méthode utilisant l'AFM par exemple).

Toutefois il n'est pas évident de contrôler cette épaisseur et encore moins de connaître sa valeur précise. Afin d'être le plus précis possible, une fois la pâte picturale préparée, les dépôts de peinture sont réalisés à l'aide d'un étaleur (marque Erichsen) sur des lames de microscope qui permet de maîtriser l'épaisseur de peinture fraîche déposée (Fig. III-3).

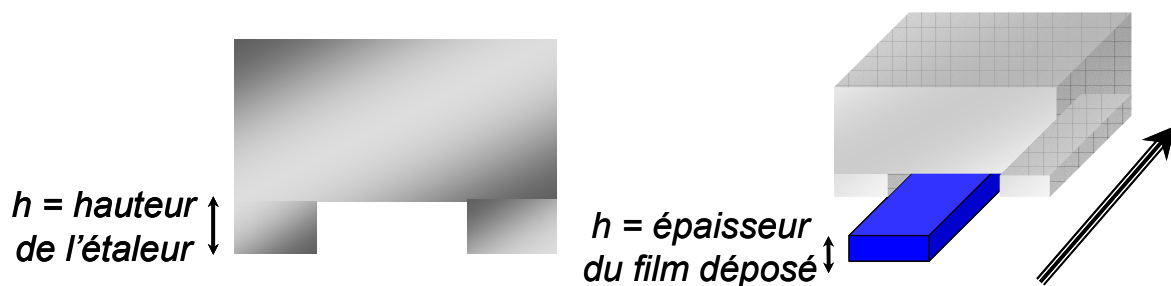


Fig. III-3 : Etaleur permettant de contrôler l'épaisseur des couches de peinture fraîche déposées

Les épaisseurs réalisables avec l'étaleur sont de 15, 30, 45 et 60 μm . Ces épaisseurs correspondent au film de peinture fraîche, or ces épaisseurs humides vont varier au cours du séchage. En effet, la préparation contient de l'eau qui s'évapore au cours du séchage. L'épaisseur finale des couches picturales est donc différente et toujours inférieure à l'épaisseur initiale déposée.

Les épaisseurs sèches de nos échantillons sont déterminées par des mesures de profilométrie mécanique. Il est ainsi possible d'évaluer la différence d'altitude entre la couche picturale et la lame de microscope constituant le support. Une petite partie de la couche déposée est enlevée à l'aide d'un cutter, laissant ainsi la lame de verre apparente. La profilométrie mécanique permet d'enregistrer le profil de la surface de l'échantillon.

Ces mesures sont réalisées pour les quatre épaisseurs obtenues à l'aide de l'étaleur et pour les différents pigments. Il est alors possible de comparer les épaisseurs sèches et humides des couches picturales.

Les profils obtenus pour une peinture composée de pigment vert émeraude et pour des épaisseurs déposées de 15, 30, 45 et 60 μm sont présentés sur la Fig. III-4.

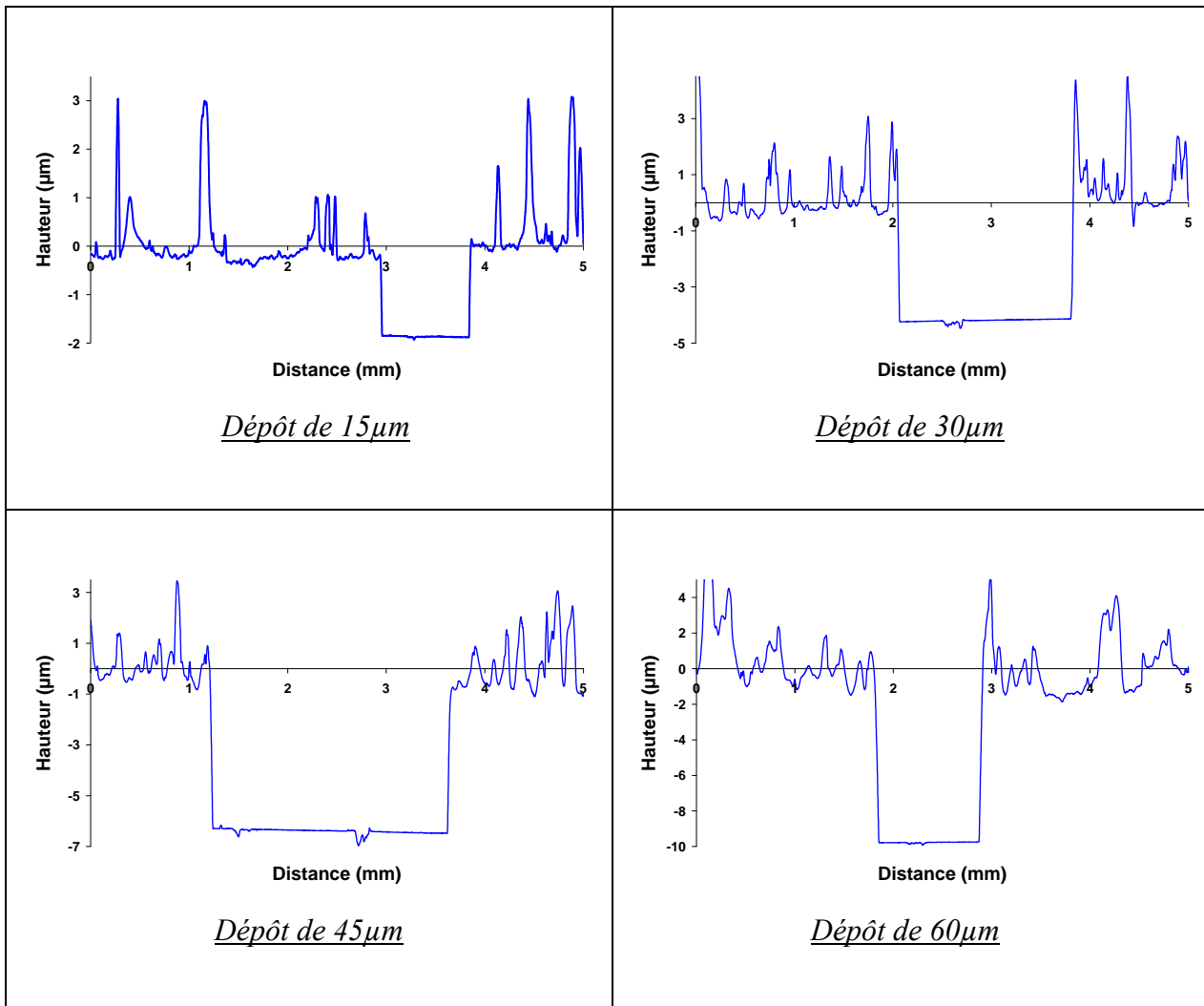


Fig. III-4 : Profils obtenus par profilométrie mécanique pour des échantillons de peinture vert émeraude déposée sur une lame de verre selon différentes épaisseurs humides

Plusieurs profils ont été mesurés pour chaque échantillon à différents endroits de la marche pour tester la représentativité des épaisseurs obtenues. Il s'avère que pour un même échantillon, pour plusieurs points de mesure, la variation d'épaisseur est de l'ordre du micromètre.

Par ailleurs, la comparaison des mesures de profilométrie entre les échantillons réalisés à partir d'autres pigments montre que l'épaisseur finale des couches picturales est indépendante de la nature du pigment. L'épaisseur ne dépend finalement que de la quantité de

liant ajouté lors de la préparation, puisque l'eau s'évapore au cours du séchage. En prenant soin d'utiliser toujours la même proportion de Caparol, les échantillons, après séchage, ont les mêmes épaisseurs. A partir des résultats de la profilométrie mécanique, il est alors possible de dresser un tableau synthétique présentant les épaisseurs sèches moyennes des échantillons étudiés en fonction de l'épaisseur de peinture fraîche déposée.

| Epaisseur déposée de peinture fraîche avec l'étaleur (μm) | Epaisseur mesurée de peinture sèche par profilométrie mécanique (μm) |
|--|---|
| 15 | 2 |
| 30 | 4 |
| 45 | 6 |
| 60 | 8 |

Tableau III-2 : Comparaison entre les épaisseurs déposées humides indiquée par l'étaleur et les épaisseurs sèches mesurées par profilométrie pour les échantillons étudiés

La proportionnalité entre les épaisseurs humides déposées et les épaisseurs sèches mesurées par profilométrie est respectée pour les quatre épaisseurs. La différence d'épaisseur entre la couche fraîchement déposée et celle parfaitement sèche est importante. Il faut noter que les épaisseurs indiquées par l'étaleur ne correspondent pas nécessairement aux épaisseurs réelles déposées. En effet, des phénomènes de capillarité réduisent certainement ces épaisseurs. Finalement, une grande quantité d'eau est présente dans la préparation de la pâte picturale lors de son étalement. Celle-ci s'évaporant au cours du séchage, il n'est pas étonnant qu'un tel écart existe. Par contre, pour la suite de ce travail, il est utile de constater, que les différentes épaisseurs sont proportionnelles entre elles. En respectant des proportions constantes entre les quantités d'eau et de Caparol utilisées dans la préparation de la pâte picturale, environ 50 %, il est ainsi possible de connaître les épaisseurs des couches picturales sèches.

2. Méthode de la fonction auxiliaire

A. Principe

La méthode de la fonction auxiliaire (AFM) est une méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif (ETR), présentée dans le chapitre précédent (*paragraphe II.7.*). Celle-ci permet de modéliser la propagation des flux lumineux dans un milieu hétérogène : centres diffuseurs faiblement concentrés et dispersés dans un milieu homogène. L'ETR est basée sur un bilan des flux diffus dans une tranche élémentaire du milieu étudié, pour une longueur d'onde fixée et selon une direction donnée. Elle s'écrit de la manière suivante dans le cas particulier des pigments :

$$\frac{df^{\pm}(\mu, \tau)}{d\tau} = \mp \frac{f^{\pm}(\mu, \tau)}{|\mu|} \pm \frac{\omega}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\int_{\mu'=0}^1 \frac{f^+(\mu', \tau) + f^-(\mu', \tau)}{|\mu'|} 2\pi d\mu' + F(\tau) \right] \quad (1)$$

avec f et F : flux diffus et collimatés se propageant dans le milieu, soit dans le sens positif de l'axe z correspondant à la profondeur (+), soit dans le sens négatif (-)
 $\mu = \cos \theta$ et $\mu' = \cos \theta'$: angles entre les différents flux et la direction z
 τ : épaisseur optique à laquelle est effectuée le bilan
 ω : albédo

En considérant les pigments identiques et répartis de manière uniforme dans la couche picturale élémentaire quelle que soit sa profondeur, les variables réduites que sont l'albédo ω et l'épaisseur optique τ sont indépendantes de la profondeur z . Il est alors possible de les écrire sous la forme suivante :

$$\omega(\lambda) = \frac{s(\lambda)}{k(\lambda) + s(\lambda)} \quad (2)$$

$$\tau(\lambda) = [k(\lambda) + s(\lambda)] z \quad (3)$$

avec k : coefficient d'absorption [m^{-1}]
 s : coefficient de diffusion [m^{-1}]
 z : épaisseur physique de la couche picturale [m]

Le but dans cette partie est de déterminer les coefficients d'absorption k et de diffusion s ou, de manière équivalente, de déterminer l'albédo ω et l'épaisseur optique τ . La méthode consiste donc à comparer, pour une longueur d'onde, le facteur de réflectance expérimental avec celui calculé à partir de l'AFM. L'écart entre les deux valeurs peut alors être minimisé en ajustant les valeurs d'albédo et d'épaisseur optique. Il est alors possible d'en déduire les valeurs des coefficients recherchés.

B. Protocole expérimental

Les échantillons sont constitués de quatre couches picturales de même composition, et en particulier de même concentration mais d'épaisseurs différentes. Ces épaisseurs sont contrôlées et connues, grâce à l'utilisation de l'étaleur (*paragraphe III.1.C.*). Ces dépôts sont réalisés sur un fond blanc dont le facteur de réflectance est connu et mesuré expérimentalement. Ce fond est supposé lambertien. Les échantillons sont préparés pour les trois types de pigments sélectionnés.

Les spectres de réflexion diffuse de ces échantillons sont mesurés à l'aide du GOSPEL, en configuration de rétrodiffusion avec un angle d'incidence arbitraire de 16° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon⁸. Cette configuration est identique dans le cadre de la modélisation afin de pouvoir comparer les valeurs des facteurs de réflectance. Les spectres de réflexion diffuse mesurés sur les échantillons composés de bleu outremer clair sont présentés sur la *Fig. III-5*.

⁸ L'angle de rétrodiffusion de 16° est celui utilisé dans le cadre des mesures sur les œuvres d'art pour identifier les pigments et les colorants présents. Nous avons donc choisi de conserver cet angle pour les mesures réalisées dans le cadre de ce travail.

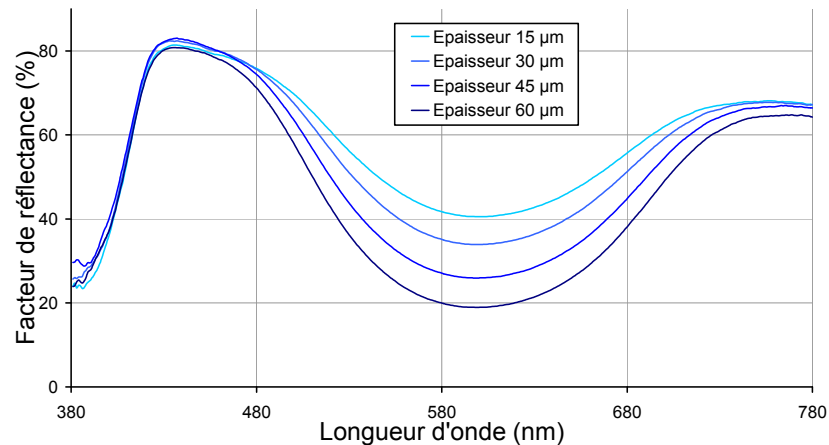


Fig. III-5 : Spectres de réflexion diffuse en rétrodiffusion des échantillons de bleu outremer clair sur fond blanc pour 4 épaisseurs différentes mesurées

La résolution de l'équation de transfert radiatif se fait pour une longueur d'onde donnée et pour chaque valeur de l'épaisseur dans une configuration de rétrodiffusion, selon un angle de 16° en accord avec la configuration expérimentale. L'écart quadratique moyen entre la mesure et la modélisation pour les quatre échantillons est alors calculé. Les valeurs d'albédo et d'épaisseur optique sont alors ajustées afin de minimiser cet écart quadratique moyen. Cette opération est réalisée sur l'ensemble du domaine visible (entre 380 et 780 nm) avec un pas de 20 nm entre chaque longueur d'onde.

C. Résultats

La détermination de l'albédo et de l'épaisseur optique est ainsi réalisée pour les trois pigments étudiés. Les résultats obtenus sont présentés sur les Fig. III-6 (a) (b) et (c). Il est important de souligner que l'épaisseur optique est calculée pour une épaisseur physique multiple de $2 \mu\text{m}$.

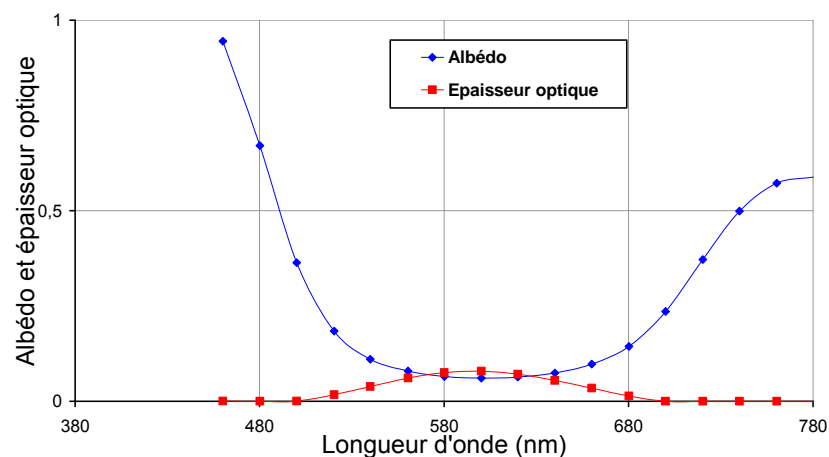


Fig. III-6 (a) : Albédo et épaisseur optique du bleu outremer clair obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM

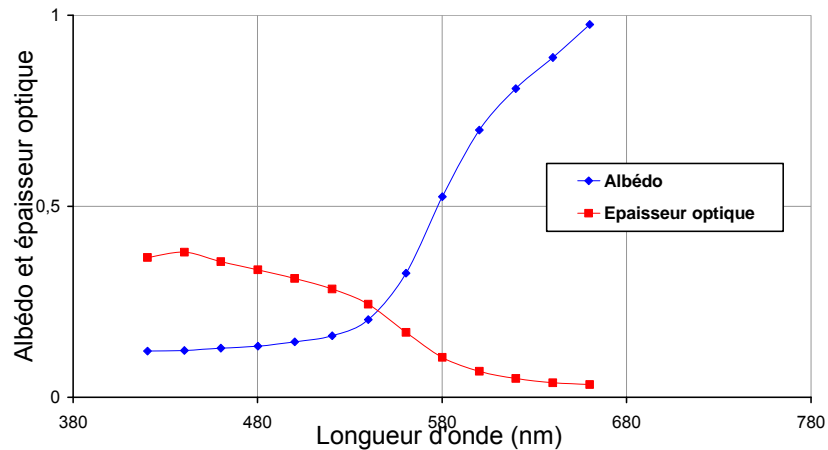


Fig. III-6 (b) : Albédo et épaisseur optique de l'ocre rouge obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM

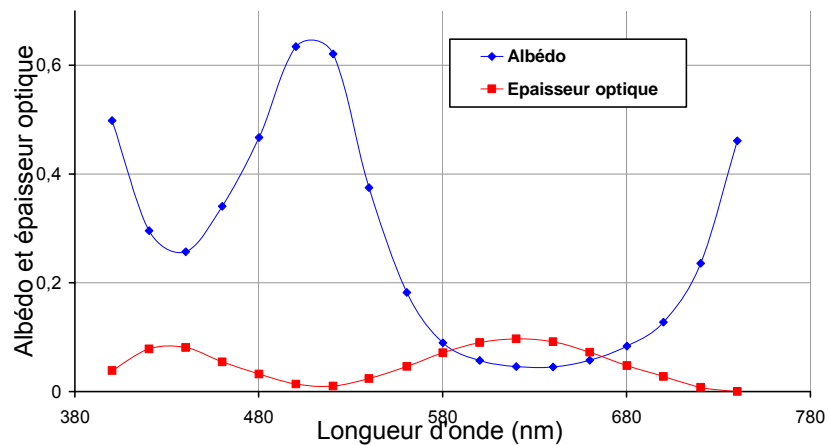


Fig. III-6 (c) : Albédo et épaisseur optique du vert émeraude obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM

A partir de ces valeurs d'albédo et d'épaisseur optique, les coefficients d'absorption et de diffusion sont calculés selon les relations suivantes :

$$\omega(\lambda) = \frac{s(\lambda)}{k(\lambda) + s(\lambda)} \quad \text{et} \quad \tau(\lambda) = [k(\lambda) + s(\lambda)] h$$

Les Fig. III-7 (a), (b) et (c) présentent les valeurs de ces coefficients en fonction de la longueur d'onde.

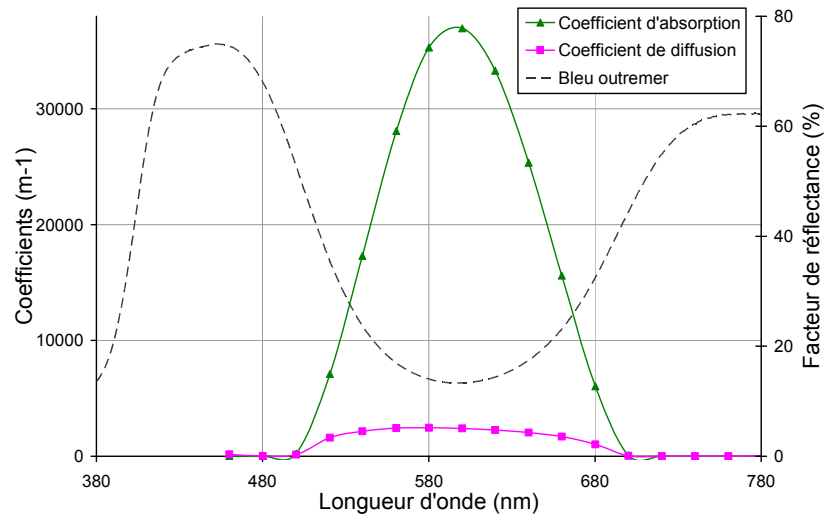


Fig. III-7 (a) : Coefficient d'absorption et de diffusion du bleu outremer clair obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM et spectre réflexion diffuse du pigment

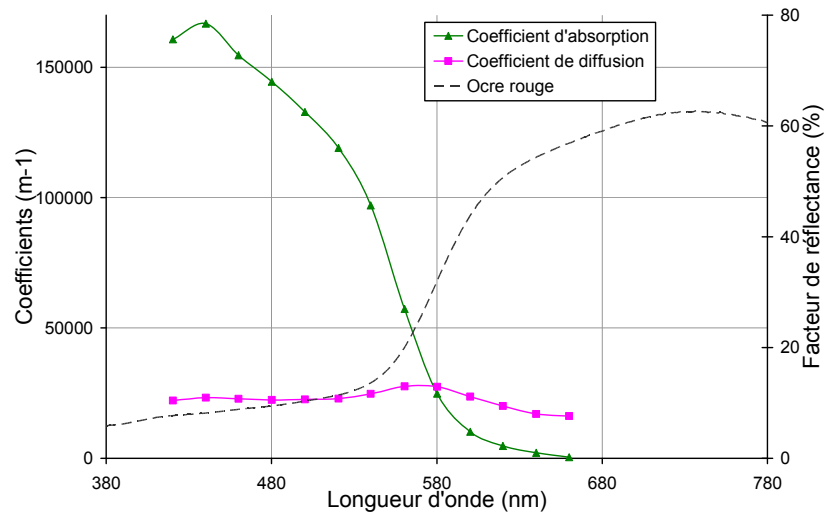


Fig. III-7 (b) : Coefficient d'absorption et de diffusion de l'ocre rouge obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM et spectre de réflexion diffuse du pigment

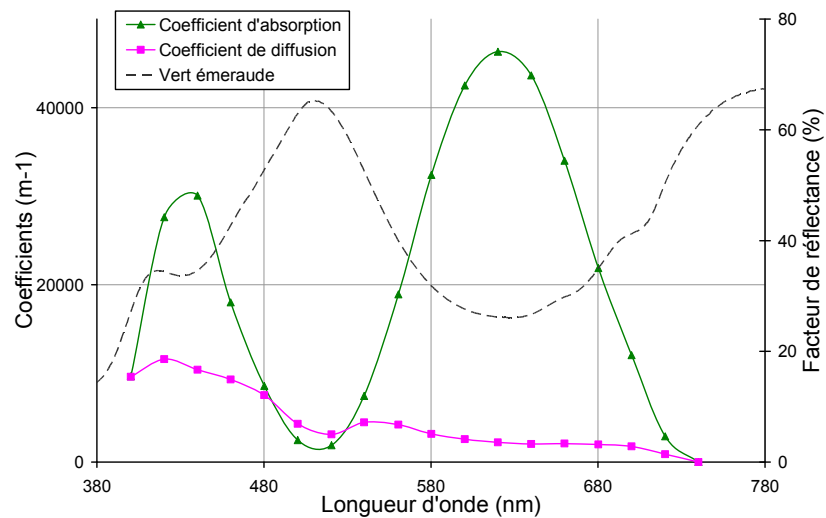


Fig. III-7 (c) : Coefficient d'absorption et de diffusion du vert émeraude obtenus à partir de la résolution de l'ETR par AFM et spectre de réflexion diffuse du pigment

Les résultats ne sont présentés que sur une partie du domaine visible. En effet, la détermination de l'albédo et de l'épaisseur optique n'est pas possible pour toutes les longueurs d'onde. Pour certaines d'entre elles, généralement aux extrémités du spectre visible, les valeurs obtenues pour l'albédo et l'épaisseur optique ne sont pas physiquement cohérentes, comme des valeurs d'albédo supérieures à l'unité ou des épaisseurs optiques négatives. Ces problèmes surviennent quand l'épaisseur optique devient trop faible et lorsque la valeur de l'albédo est proche de l'unité. Cela correspond aux cas où l'absorption devient très faible. Comme l'épaisseur des couches n'est pas très grande (comprise entre 2 et 8 μm), dans ces conditions, les valeurs de l'épaisseur optique deviennent très faibles. Le domaine de validité de l'équation de transfert radiatif n'est plus respecté et donc sa résolution n'a plus de sens physique.

Cependant, pour les trois pigments, dans un large domaine de longueurs d'onde du visible où l'équation de transfert radiatif est valable, les résultats sont physiquement acceptables. Ainsi, les minima de l'albédo correspondent généralement à des maxima de l'épaisseur optique. Cela signifie que les centres diffuseurs diffusent faiblement et absorbent davantage. Ces conditions sont observées dans les domaines spectraux d'absorption du bleu et du vert (respectivement entre 550 et 650 nm et entre 580 et 680 nm) ainsi qu'aux faibles longueurs d'onde pour l'ocre rouge. La comparaison avec les spectres de réflexion diffuse montre que les variations spectrales des coefficients sont cohérentes. En effet, les maxima des coefficients d'absorption correspondent toujours aux minima des spectres de réflexion.

La principale difficulté de cette méthode est de réaliser plusieurs couches picturales dont les épaisseurs sont des multiples les unes des autres. Cela nécessite des films dont les épaisseurs sont précises et contrôlées. Par ailleurs, dans le cas de pigments faiblement absorbants à certaines longueurs d'onde, les épaisseurs utilisées doivent être relativement grandes pour rester dans le domaine de validité de l'équation de transfert radiatif. En revanche, cette méthode présente l'avantage d'aboutir à une solution exacte car il n'y a aucune approximation ni dans la mise en équation ni dans sa résolution. Il est toutefois intéressant de chercher une autre méthode plus simple à mettre en œuvre expérimentalement. Les coefficients d'absorption et de diffusion calculés selon d'autres méthodes plus approximatives seront dans la suite comparés aux valeurs obtenues avec la méthode AFM, prise alors comme référence.

3. Modèle à deux flux (Kubelka-Munk)

A. Principe

La modélisation de la propagation des flux lumineux dans un milieu composé de centres diffuseurs peu concentrés peut être réalisée à l'aide du modèle simplifié à deux flux. Sa mise en équation ne prend en compte que deux flux totaux diffus de sens opposés et se propageant selon la direction normale à la surface de l'échantillon. Cette approche est détaillée dans le *paragraphe II.6.* Seules les équations finales exprimant le facteur de réflectance R et le facteur de transmittance T à une longueur d'onde fixée sont rappelées ici :

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \coth(bSh))}{a + b \coth(bSh) - R_g} \quad (4)$$

$$T = \frac{b}{a \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)} \quad (5)$$

avec les paramètres suivants : $a = \frac{K + S}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$

avec K : coefficient **extrinsèque** d'absorption [m^{-1}]

S : coefficient **extrinsèque** de diffusion [m^{-1}]

R_g : facteur de réflectance du fond uniforme

h : épaisseur de la couche picturale [m]

R : facteur de réflectance de l'échantillon

La Fig. III-8 présente les notations utilisées pour les équations (4) et (5).

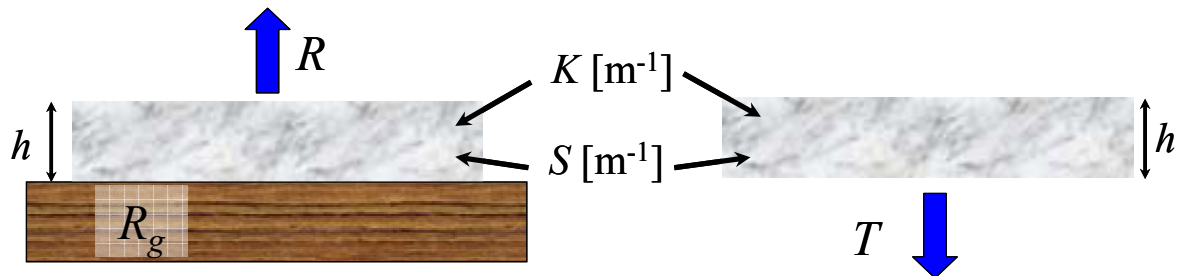


Fig. III-8 : Notations utilisées pour définir le facteur de réflectance et le facteur de transmittance selon le modèle de Kubelka-Munk

Dans le modèle à deux flux, les propriétés d'absorption et de diffusion du matériau étudié sont caractérisées par les **coefficients extrinsèques** d'absorption K et de diffusion S . Le matériau est alors assimilé à un milieu homogène. Ces coefficients sont liés aux **coefficients intrinsèques** k et s , utilisés pour caractériser les centres diffuseurs par les relations suivantes :

$$K(\lambda) = 2k(\lambda)$$

$$S(\lambda) = s(\lambda)$$

Le facteur de réflectance d'une couche d'épaisseur considérée comme étant « infinie » R_∞ peut également s'exprimer selon la relation suivante :

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\frac{K}{S}} \quad (6)$$

Les inconnues à déterminer sont au nombre de deux, les coefficients d'absorption et de diffusion. Ainsi, en combinant les équations (4), (5) et (6), un simple calcul permet de déterminer leurs valeurs respectives. A partir de ces trois équations, plusieurs combinaisons sont envisageables, trois d'entre elles sont retenues et comparées dans la suite de ce chapitre. La Fig. III-9 présente les différentes configurations utilisées pour la détermination des coefficients.

➤ *Combinaison N°1*

Elle est basée sur les équations (4) et (5) : le facteur de réflectance R sur un fond dont le facteur de réflectance R_g est connu et le facteur de transmittance T de la couche étudiée seule.

➤ *Combinaison N°2*

Les équations (4) et (6) sont utilisées : le facteur de réflectance R sur un fond dont le facteur de réflectance R_g est connu et le facteur de réflectance R_∞ de la même couche picturale mais dont l'épaisseur est très importante, elle peut ainsi être assimilée à une couche d'épaisseur infinie.

➤ *Combinaison N°3*

Seule l'équation (4) est utilisée. Elle exprime les facteurs de réflectance R_1 et R_2 de la couche étudiée sur deux fonds distincts. Les facteurs de réflectance des fonds R_{g1} et R_{g2} sont mesurés expérimentalement.

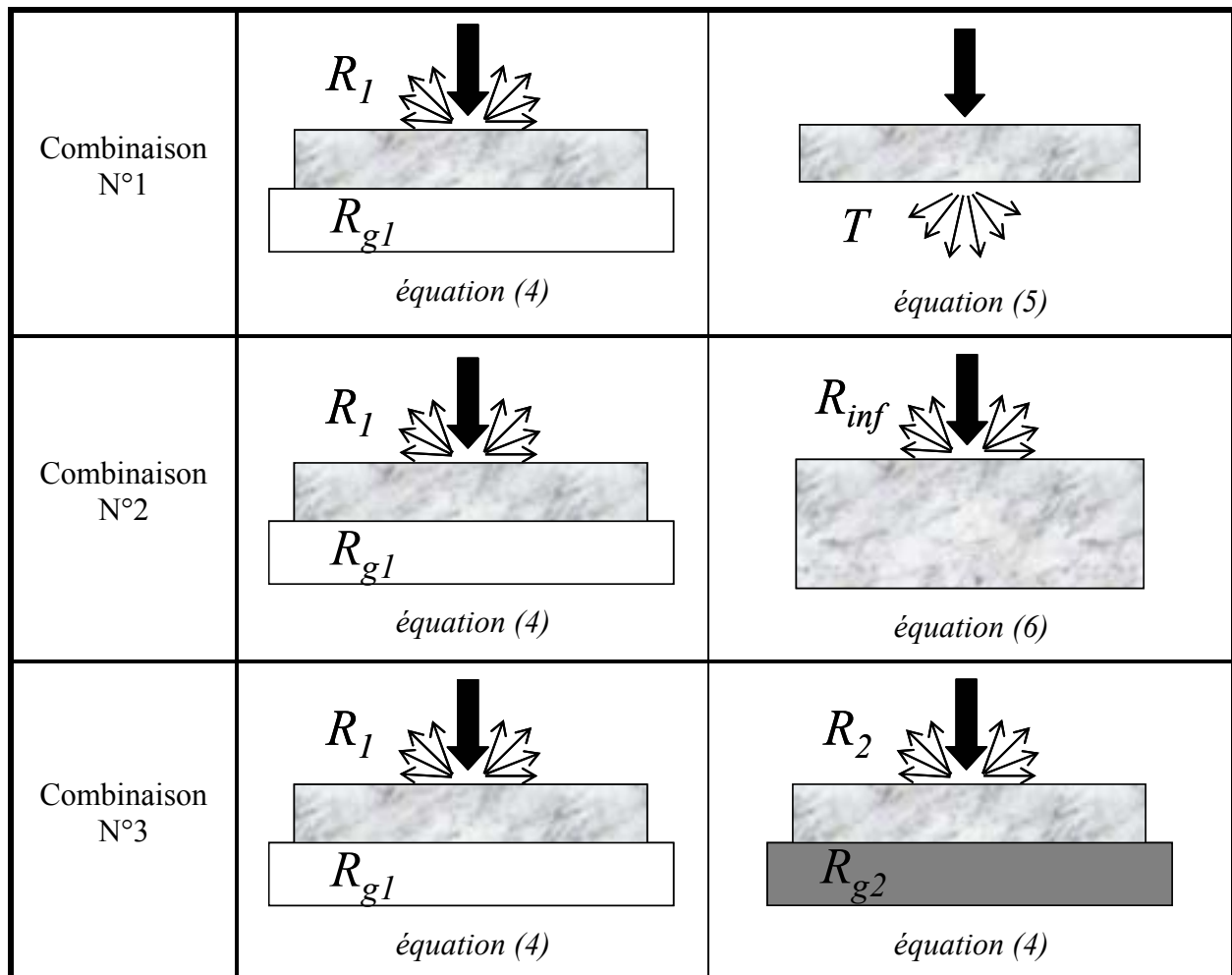


Fig. III-9 : Les différentes combinaisons envisagées des équations du modèle à deux flux pour la détermination des coefficients K et S

Le modèle à deux flux ne considère que des flux totaux. Malheureusement, expérimentalement, il est impossible de réaliser une mesure de flux diffus totaux avec un éclairage diffus. Certaines configurations proposent un éclairage diffus et la mesure est effectuée dans une direction [Molenaar, 1999]. Sinon, il est possible d'utiliser un éclairage selon un flux collimaté et une sphère d'intégration collecte la lumière totale diffusée ou transmise par l'échantillon. Nous avons choisi cette dernière configuration et les mesures de réflexion et de transmission sont donc réalisées avec un spectromètre Cary 5, équipé d'une sphère d'intégration qui recueillent les flux totaux transmis ou réfléchis.

Il faut souligner que le modèle à deux flux ne prend pas en compte la différence d'indice de réfraction entre le matériau étudié et le milieu environnant. Une correction des facteurs de réflectance mesurés expérimentalement s'avère donc nécessaire afin de les comparer à ceux utilisés dans les équations de Kubelka-Munk.

B. Correction du facteur de réflectance (correction de Saunderson)

Dans les équations de Kubelka-Munk, les facteurs de réflectance obtenus ne prennent pas en compte les différences d'indice de réfraction aux interfaces. Ainsi, toute réflexion sur les interfaces est négligée. Cela revient à considérer comme étant égaux les indices de réfraction du milieu étudié et du milieu environnant. Or, le flux émergent d'une couche picturale passe d'un milieu d'indice 1,5 (celui du Caparol) à un milieu d'indice 1 (l'air). Une partie non négligeable du flux lumineux est alors réfléchi dans la couche picturale. Pour un flux incident normal à l'interface entre le liant et l'air, le coefficient de réflexion de Fresnel vaut 4 %. Ce coefficient de réflexion augmente avec l'angle d'incidence. Au-delà de l'angle limite de 42° (dans le cas d'une interface entre un milieu d'indice 1,5 et l'air) la réflexion des flux lumineux est totale.

L'intensité de la lumière réfléchi par une interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents est donnée par le coefficient de réflexion énergétique de Fresnel. Le coefficient de réflexion de Fresnel pour une interface entre le milieu 1 (respectivement le milieu 2) et le milieu 2 (milieu 1) pour un rayon incident avec un angle θ est noté $R_{1 \rightarrow 2}(\theta)$ ($R_{2 \rightarrow 1}(\theta)$). La Fig. III-10 illustre la configuration géométrique de cette réflexion et les notations utilisées.

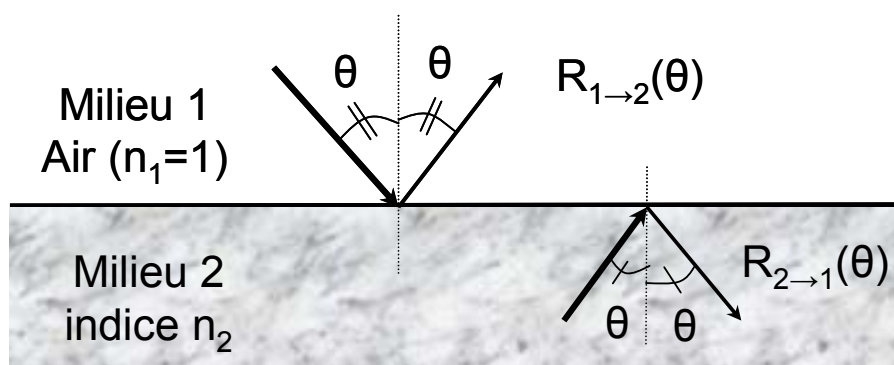


Fig. III-10 : Coefficients de réflexion de Fresnel, notations utilisées

Dans le modèle à deux flux, les flux considérés sont diffus et rapportés à deux flux opposés et normaux aux interfaces. Le coefficient de réflexion diffuse externe (interne) r_e (r_i) est calculé en intégrant le coefficient de Fresnel sur l'ensemble des angles d'incidence. Ainsi

les expressions des facteurs de réflexions diffuses externe r_e et interne r_i sur une interface, pour un flux totalement diffus, intégrée sur un angle solide de 2π sont données par [Kortüm, 1969; Molenaar, 1999] :

$$r_e = \frac{2\pi \int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{1 \rightarrow 2}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{2\pi \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta} = 2 \int_{\theta=0}^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta R_{1 \rightarrow 2}(\theta) d\theta \quad (7)$$

$$\text{et } r_i = 2 \int_{\theta=0}^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta R_{2 \rightarrow 1}(\theta) d\theta \quad (8)$$

Une expression analytique de ces coefficients de réflexion diffuse est également possible [Molenaar, 1999].

Ainsi, dans le cas d'une interface entre un milieu d'indice 1, tel que l'air, et un milieu d'indice 1,5, ordre de grandeur des liants habituellement rencontrés dans les peintures (huile de lin, Caparol...), les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$r_e = 9,2 \%$$

$$r_i = 59,7 \%$$

Il faut souligner l'importance du coefficient de réflexion diffuse interne pour les flux émergents de la couche picturale et qui arrivent sur l'interface entre la peinture et l'air. Une grande partie de ces flux sont ainsi réfléchis dans la couche picturale.

Afin de prendre en compte ces différences d'indice de réfraction et les réflexions multiples liées à la différence d'indice de réfraction, la correction de Saunderson est couramment utilisée pour compléter le modèle à deux flux [Ryde, 1931; Saunderson, 1942; Grum, 1980]. Lorsqu'une surface est éclairée par un faisceau incident diffus, une partie de la lumière est réfléchi à l'interface entre l'air et l'échantillon : il s'agit de la réflexion diffuse externe (r_e) due à la différence d'indice de réfraction. Puis les flux qui pénètrent dans l'échantillon sont absorbés et diffusés dans le milieu hétérogène par les centres diffuseurs. Le facteur de réflectance du milieu exprime alors les flux issus de ces phénomènes. Pour les flux émergents qui arrivent à l'interface entre le milieu et l'air, une partie de ces flux est réfléchi dans le milieu (r_i) et l'autre partie est transmise dans l'air ($1-r_i$). Les flux réfléchis dans le milieu vont être de nouveau absorbés et diffusés par le milieu avant d'arriver sur l'interface entre le milieu et l'air pour émerger de l'échantillon. Ces phénomènes de réflexions multiples, avec l'hypothèse que les interfaces du milieu sont planes, sont illustrés sur la Fig. III-11.



Fig. III-11 : Notations et phénomènes de réflexions multiples dans une couche picturale

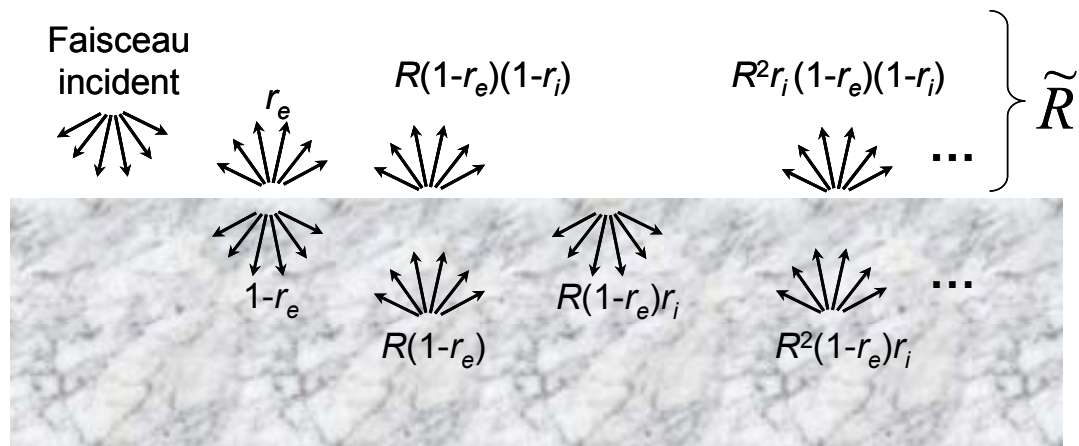


Fig. III-12 : Flux émergents d'un échantillon après les réflexions multiples dans le milieu diffusant

Expérimentalement, les flux mesurés \tilde{R} correspondent à l'ensemble des flux émergents de l'échantillon. Le facteur de réflectance expérimental de l'échantillon \tilde{R} est alors donné, d'après la Fig. III-12, par la suite de termes :

$$\tilde{R} = r_e + (1 - r_e)(1 - r_i)R + (1 - r_e)(1 - r_i)r_iR^2 + (1 - r_e)(1 - r_i)r_i^2R^3 + \dots \quad (9)$$

avec r_e : coefficient de réflexion diffuse externe à l'interface entre l'air et l'échantillon

r_i : coefficient de réflexion diffuse interne à l'interface entre l'échantillon et l'air

R : facteur de réflectance de l'échantillon selon le modèle à deux flux

L'équation (9) correspond aux termes d'une série géométrique, dont la limite s'écrit :

$$\tilde{R} = r_e + \frac{(1 - r_e)(1 - r_i)R}{1 - r_iR} \quad (10)$$

Cette expression donne la relation entre le facteur de réflectance \tilde{R} mesuré expérimentalement et le facteur de réflectance R calculé selon le modèle à deux flux sans conditions limites aux interfaces.

A partir de l'équation (10), le facteur de réflectance de l'échantillon peut également être exprimé en fonction du facteur de réflectance mesuré expérimentalement :

$$R = \frac{\tilde{R} - r_e}{1 - r_e + r_i(\tilde{R} - 1)} \quad (11)$$

La Fig. III-13 présente le spectre de réflexion diffuse d'une couche picturale de vert émeraude mesurée par le spectromètre Cary avec une sphère d'intégration et le spectre corrigé par la correction de Saunderson.

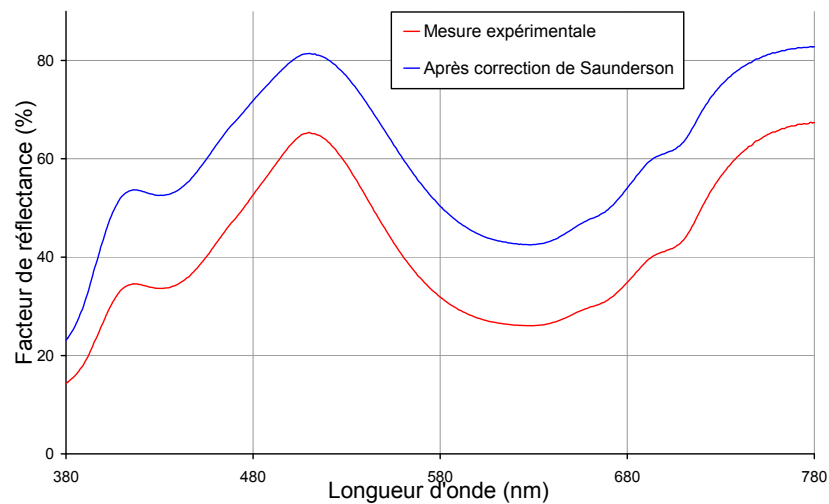


Fig. III-13 : Spectre de réflexion diffuse d'une couche picturale de vert émeraude mesuré avec le Cary 5, équipé d'une sphère d'intégration, puis corrigé avec l'approximation de Saunderson

Après avoir appliqué la correction de Saunderson à une mesure expérimentale, le spectre de réflexion diffuse possède une allure identique, soit les mêmes maxima et des ruptures de pentes identiques. Par contre, le facteur de réflectance est plus élevé quelle que soit la longueur d'onde. En effet, la correction permet de s'affranchir de la différence d'indice de réfraction entre la peinture et l'air, et donc supprime la réflexion interne des flux émergents de la couche picturale.

La correction de Saunderson est très utile et s'applique bien dans le cadre du modèle à deux flux. Toutefois, il faut rappeler les nombreuses approximations de cette approche, notamment avec la prise en considération de seulement deux flux diffus totaux, normaux aux interfaces. Il est possible d'avoir une approche plus rigoureuse avec une modélisation prenant en compte la discrétisation angulaire où la dépendance des coefficients de réflexion énergétiques avec les différents angles d'incidence est prise en compte [Elias, 2004].

C. Protocole expérimental

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre expérimentale, nous choisissons dans cette partie d'utiliser le modèle à deux flux pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments. Ainsi l'ensemble des mesures est effectué avec un spectromètre Cary 5 équipé d'une sphère d'intégration. Seuls les flux totaux réfléchis ou transmis par l'échantillon sont enregistrés, puis corrigés via la correction de Saunderson. Par contre, en réflexion comme en transmission, le faisceau incident sur l'échantillon n'est pas diffus mais collimaté, normal à la surface de l'échantillon, il faudra donc en tenir compte dans la suite.

Le support utilisé doit permettre de réaliser des mesures sur les couches picturales en réflexion ou en transmission. La lame de microscope est transparente dans le domaine visible

et elle est donc parfaitement compatible avec des mesures en transmission des couches picturales. De plus, elle permet d'utiliser très facilement l'étaleur et ainsi de contrôler facilement les épaisseurs déposées.

L'équation (4), utilisée dans plusieurs combinaisons, exprime le facteur de réflectance d'une couche picturale en fonction du facteur de réflectance du fond sur lequel elle est déposée. Cette couche de fond doit avoir une épaisseur suffisamment importante pour être opaque. Cette couche est déposée au pinceau et son épaisseur est de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres. La surface de cette couche présente une surface très rugueuse du fait de la présence de pigments et d'autre part des traces laissées par le pinceau. La couche picturale dont les propriétés optiques sont à déterminer est déposée sur ce fond. Son épaisseur doit être parfaitement contrôlée et le dépôt est donc effectué à l'aide de l'étaleur. Mais l'état de surface de la couche du fond rend cette condition difficile.

Pour s'affranchir de ces contraintes et pour réaliser des échantillons proches des hypothèses du modèle à deux flux, nous avons décidé de déposer la couche de fond d'un côté d'une lame de microscope et la couche picturale étudiée de l'autre côté. Ainsi les deux dépôts sont réalisés indépendamment et l'épaisseur de la couche picturale dont les propriétés optiques sont inconnues est contrôlée et homogène sur l'ensemble de l'échantillon. La structure des échantillons réalisés pour la mesure du facteur de réflectance des pigments étudiés sur un fond connu est schématisée sur la Fig. III-14.

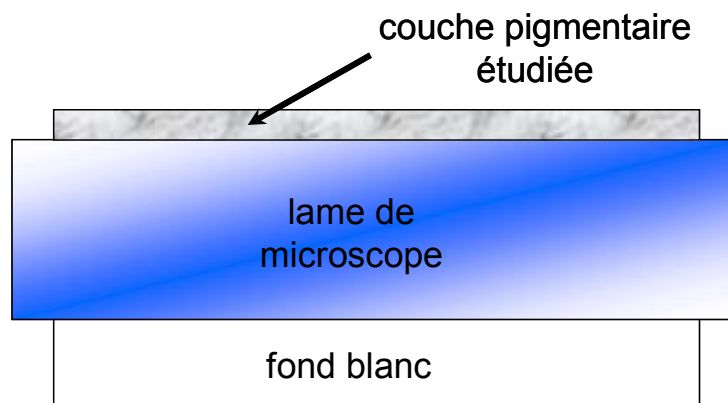


Fig. III-14 : Schéma d'un échantillon préparé pour l'étude d'une couche picturale sur un fond dont le facteur de réflectance est connu

Ce type d'échantillon possède l'avantage de présenter des interfaces faiblement rugueuses et parallèles, ce qui correspond aux hypothèses du modèle de Kubelka-Munk.

Toutefois, il faut tenir compte de l'influence optique de la lame de verre qui se trouve entre les deux couches picturales. Les valeurs des indices de réfraction permettent d'évaluer les réflexions qui ont lieu aux interfaces dans cette structure. Le réfractomètre d'Abbe permet de déterminer l'indice de réfraction du liant utilisé pour la préparation des peintures, le Caparol. La mesure est effectuée sur un échantillon préparé simplement à base de Caparol dilué dans de l'eau, sans ajout de pigments. La valeur obtenue pour l'indice de réfraction, en utilisant une lampe à sodium, est de 1,47 à 589 nm. Par ailleurs, l'indice de réfraction de la lame de verre est de 1,51.

Les indices de réfraction du verre et du Caparol sont très proches. Le calcul du coefficient de réflexion de Fresnel pour un flux arrivant en incidence normale sur une interface entre la lame de verre et le liant donne la valeur suivante :

$$R_{\text{verre} \rightarrow \text{liant}} = \left(\frac{n_{\text{verre}} - n_{\text{liant}}}{n_{\text{verre}} + n_{\text{liant}}} \right)^2 = 0,02 \%$$

Les phénomènes de réflexions aux interfaces peinture/lame de microscope et lame de microscope/peinture sont donc considérés comme étant négligeables dans la suite du raisonnement.

Par ailleurs, la lame de microscope, en verre, n'est ni absorbante ni diffusante dans le domaine visible, elle est totalement transparente. Au niveau du bilan des flux, la lame de verre est inexistante et il est possible d'utiliser les équations de Kubelka-Munk précédentes avec ce type d'échantillon.

Le bilan de flux du modèle à deux flux ne prend en compte que des flux diffus. Or, expérimentalement avec le Cary, le flux incident sur l'échantillon est collimaté. Ainsi, pour les échantillons mesurés en transmission, afin de s'approcher des hypothèses, l'une des faces de la lame de microscope a été dépolie. Le flux incident collimaté rencontre tout d'abord la face dépolie, puis c'est un flux diffus qui arrive sur la couche picturale. La Fig. III-15 schématise ainsi un échantillon réalisé pour les mesures en transmission.

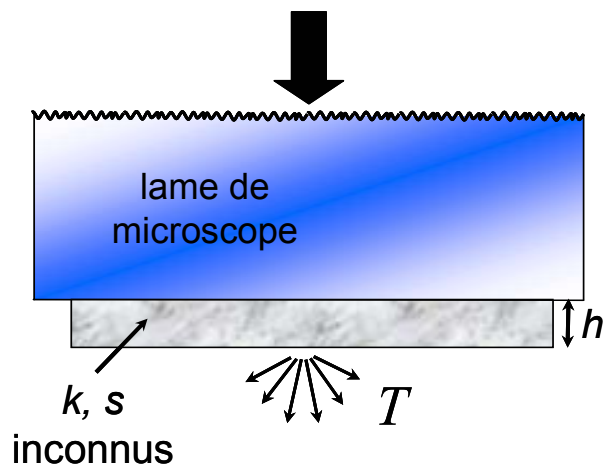


Fig. III-15 : Schéma d'un échantillon pour les mesures en transmission

D. Résultats

Pour déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments, pour chaque type de pigments étudié, les trois combinaisons présentées dans le *paragraphe III.3.A.* sont réalisées. Expérimentalement, quatre types de configurations sont ainsi nécessaires. La *Fig. III-16* synthétise les différentes configurations de mesure, les notations et les corrections apportées aux différentes mesures.

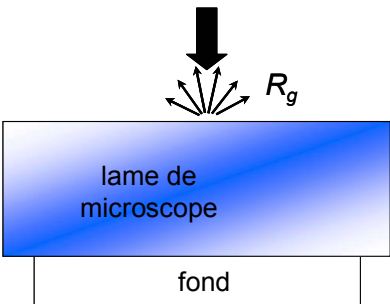
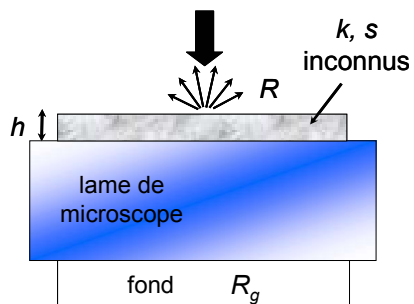
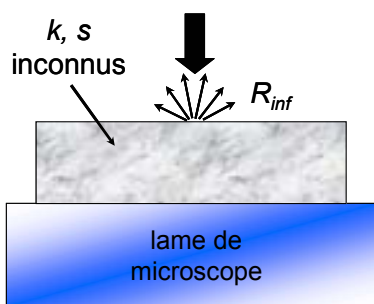
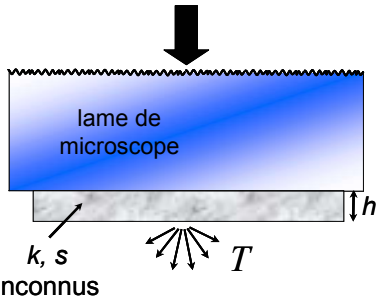
| Configuration expérimentale et échantillon | Grandeur étudiée | Correction |
|--|---|---|
|  <p>lame de microscope fond</p> | <p>Facteur de réflectance d'une couche picturale constituant le fond (blanc et noir)</p> $\boxed{R_g}$ | $R_g = \frac{\tilde{R}_g - R_e}{1 - R_e + r_i(\tilde{R}_g - 1)}$ |
|  <p>lame de microscope fond R_g</p> <p>k, s inconnus</p> | <p>Facteur de réflectance d'une couche picturale sur un fond (blanc et noir)</p> $\boxed{R = \frac{1 - R_g(a - b \coth(bSh))}{a + b \coth(bSh) - R_g}}$ <p>avec $a = \frac{K + S}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$</p> | $R = \frac{\tilde{R} - R_e}{1 - R_e + r_i(\tilde{R} - 1)}$ |
|  <p>lame de microscope</p> <p>k, s inconnus</p> | <p>Réflexion d'une couche d'épaisseur « infinie »</p> $\boxed{R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\frac{K}{S}}}$ | $R_\infty = \frac{\tilde{R}_\infty - R_e}{1 - R_e + r_i(\tilde{R}_\infty - 1)}$ |
|  <p>lame de microscope</p> <p>k, s inconnus</p> | <p>Transmission d'une couche picturale</p> $\boxed{T = \frac{b}{a \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)}}$ <p>avec $a = \frac{K + S}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$</p> | <p>Pas de correction</p> |

Fig. III-16 : Les différentes mesures, les notations et les corrections utilisées pour la détermination des propriétés optiques des pigments à partir du modèle à deux flux

A partir de ces données expérimentales, une fois les corrections apportées pour obtenir les facteurs de réflectance et de transmittance exprimés selon le modèle à deux flux, il est possible de déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion du pigment étudié pour chaque longueur d'onde. Pour les trois combinaisons décrites dans le *paragraphe III.3.A.*, un programme écrit sous Matlab détermine par la méthode des moindres carrés les coefficients recherchés :

- *Combinaison 1* : facteur de réflectance sur un fond blanc et facteur de transmittance
- *Combinaison 2* : facteur de réflectance sur un fond blanc et facteur de réflectance de la couche étudiée d'épaisseur « infinie »
- *Combinaison 3* : facteurs de réflectance sur un fond blanc et sur un fond noir

Les *Fig. III-17 (a), (b) et (c)* présentent les coefficients d'absorption et de diffusion en fonction de la longueur d'onde selon les trois combinaisons pour chaque pigment étudié.

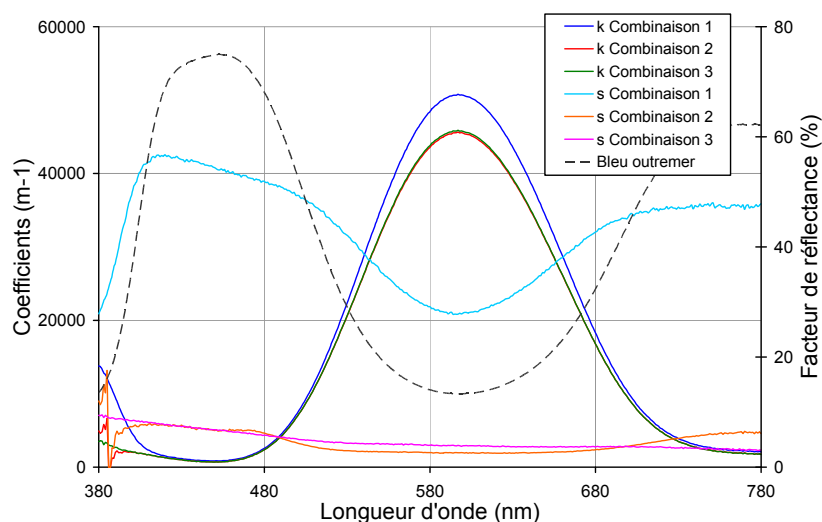


Fig. III-17 (a) : Coefficients d'absorption et de diffusion du bleu outremer clair obtenus à partir du modèle à deux flux selon différentes combinaisons d'équations (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

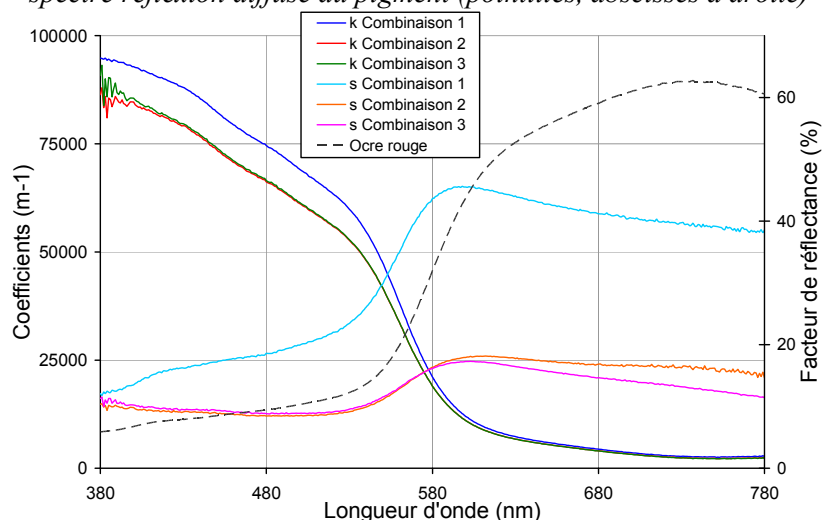


Fig. III-17 (b) : Coefficients d'absorption et de diffusion de l'ocre rouge obtenus à partir du modèle à deux flux selon différentes combinaisons d'équations (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

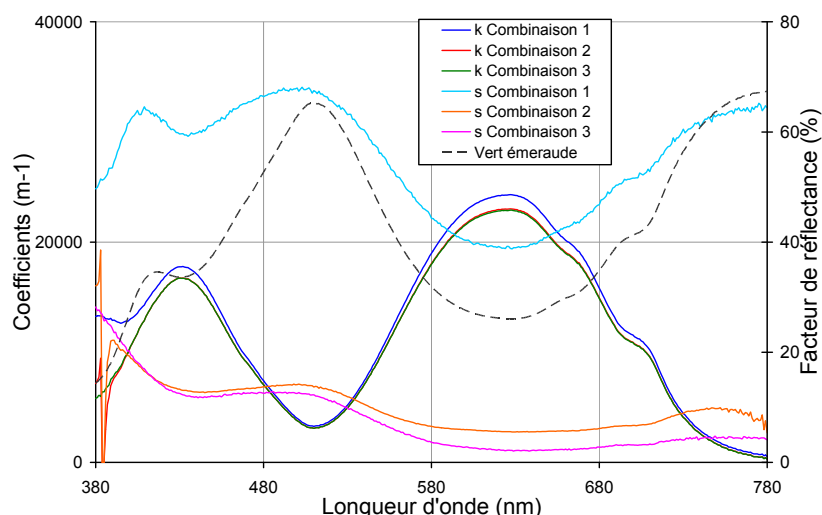


Fig. III-17 (c) : Coefficients d'absorption et de diffusion du vert émeraude obtenus à partir du modèle à deux flux selon différentes combinaisons d'équations (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre de réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

Les coefficients d'absorption et de diffusion obtenus pour les trois pigments présentent des allures physiquement compatibles avec les spectres de réflexion diffuse des pigments (en noir sur les figures précédentes). En effet, les maxima des coefficients d'absorption correspondent aux valeurs les plus faibles des facteurs de réflectance des spectres de réflexion diffuse. Inversement, les maxima des coefficients de diffusion correspondent à des maxima des facteurs de réflectance.

Pour chaque pigment, les coefficients d'absorption ont des allures identiques et surtout les ordres de grandeurs sont similaires quelle que soit la combinaison d'équations de Kubelka-Munk mise en œuvre. Seuls les coefficients de diffusion obtenus par la combinaison N°1 se distinguent des autres coefficients de diffusion et donne des valeurs supérieures aux autres combinaisons. Cette combinaison est basée sur la réflexion sur un fond blanc et sur la transmission de la couche étudiée. Or, la valeur du facteur de transmittance n'est pas corrigée par la correction de Saunderson, sa valeur est donc sous estimée. Si cette valeur est plus élevée, cela signifie que davantage de flux lumineux est transmis et donc, il y a moins de phénomènes de diffusion dans la couche picturale. Toutefois, même si la valeur du coefficient de diffusion selon cette combinaison est plus élevée, ses variations spectrales restent identiques aux autres valeurs obtenues. Les combinaisons N°2 et N°3 donnent des résultats identiques pour les trois pigments étudiés.

Les résultats obtenus selon le modèle à deux flux pour les combinaisons N°2 et N°3 sont confrontés aux résultats obtenus selon les autres méthodes dans le *paragraphe III.5.*

4. Méthode des mélanges de poudres

A. Principe

Cette méthode utilise également le modèle à deux flux de Kubelka-Munk complété par une hypothèse sur les coefficients d'absorption et de diffusion. Ces coefficients sont en effet supposés additifs [Duncan, 1949]. En réalisant une succession de mélanges à différentes concentrations entre un pigment dont on connaît les propriétés de diffusion et d'absorption et un pigment dont les propriétés optiques sont à déterminer, il est possible de remonter aux inconnues que sont les coefficients d'absorption et de diffusion [Grum, 1980].

L'additivité des coefficients d'absorption et de diffusion extrinsèques se traduit par les relations suivantes dans le cas d'un mélange entre le pigment étudié dont les propriétés sont inconnues et le pigment de référence :

$$\begin{cases} K_{mel} = cK_{référence} + (1-c)K_{inconnu} \\ S_{mel} = cS_{référence} + (1-c)S_{inconnu} \end{cases} \quad (12)$$

avec c : concentration de pigment de référence

K_{mel} , $K_{référence}$ et $K_{inconnu}$: coefficients d'absorption du mélange, du pigment de référence et du pigment étudié

S_{mel} , $S_{référence}$ et $S_{inconnu}$: coefficients de diffusion du mélange, du pigment de référence et du pigment étudié

Cette hypothèse qui permet d'exprimer les coefficients d'absorption et de diffusion d'un mélange en fonction des coefficients des constituants sera également utilisée pour la reconnaissance des composants d'un mélange de pigments. Cette application est détaillée à la fin de ce chapitre dans le *paragraphe III.7.*

Les mesures sont réalisées sur les mélanges de pigments en poudre. Ces mélanges sont considérés comme des couches d'épaisseur infinie. Il est alors possible de relier le facteur de réflectance aux coefficients d'absorption et de diffusion selon l'équation (6) :

$$\frac{K_{mel}}{S_{mel}} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

Ainsi, à partir de n mélanges, un système de n équations permet de déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion du pigment étudié, seules inconnues de ces équations. Ce système est certes surdimensionné mais permet d'affiner la détermination des coefficients.

B. Protocole expérimental

Le pigment de référence choisi pour ces mélanges est généralement le blanc de titane (TiO_2) [Grum, 1980]. Son facteur de réflectance est constant et élevé sur l'ensemble des longueurs d'onde du domaine visible, excepté pour les basses longueurs d'onde entre 380 et 420 nm où la valeur de son facteur de réflectance décroît rapidement. La *Fig. III-18* présente son spectre de réflexion diffuse mesuré avec le spectromètre Cary 5. Le principal avantage de ce pigment en tant que pigment de référence pour cette méthode est que son influence sur le facteur de réflectance du mélange est équivalente sur l'ensemble du spectre visible.

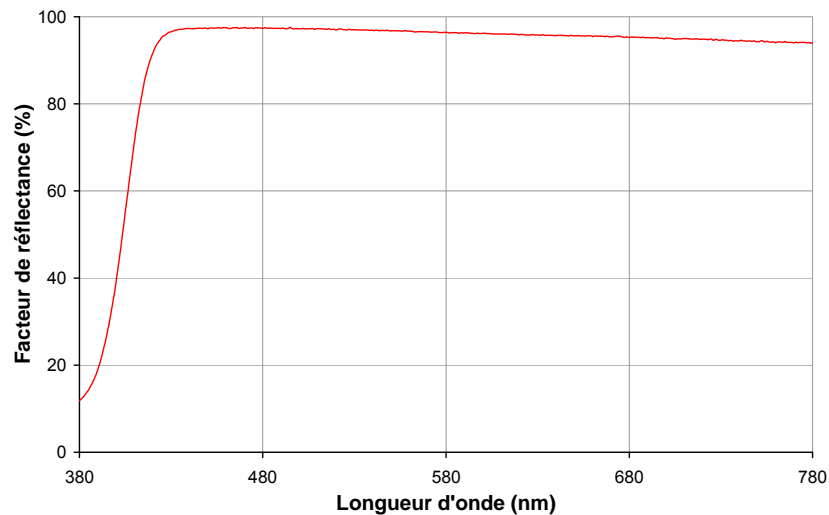


Fig. III-18 : Spectre de réflexion diffuse du blanc de titane mesurée avec le Cary et sa sphère d'intégration

La première étape consiste à déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion du blanc de titane, à partir duquel sont réalisés les différents mélanges pour chacun des trois pigments étudiés. Cette détermination est réalisée à partir du modèle à deux flux présenté dans le paragraphe précédent III.3.. Parmi les combinaisons envisagées, celle faisant intervenir les facteurs de réflectance de la couche étudiée sur un fond noir et d'une couche d'épaisseur infinie est sélectionnée. Les résultats alors obtenus pour les coefficients d'absorption et de diffusion du blanc de titane sont présentés sur la Fig. III-19.

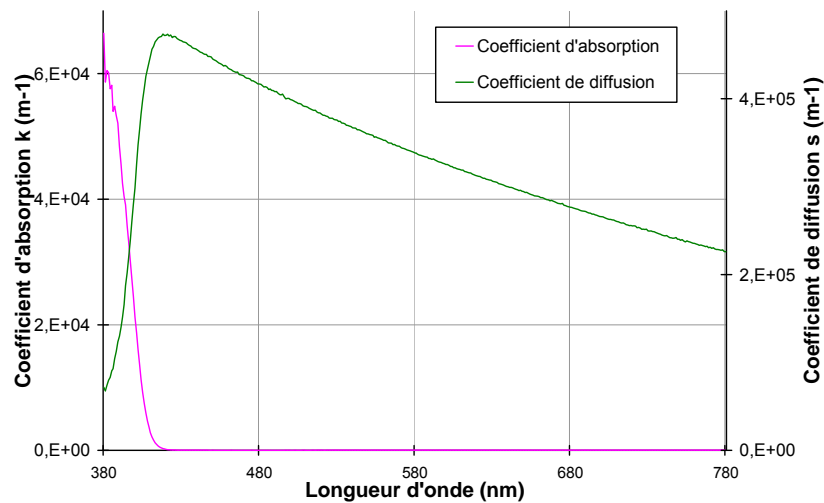


Fig. III-19 : Coefficients d'absorption et de diffusion du blanc de titane

Le blanc de titane diffuse fortement et absorbe de manière négligeable dans le domaine visible, sauf pour les basses longueurs d'onde, pour des longueurs d'onde inférieures à 410 nm.

Une série de mélanges du pigment étudié avec le blanc de titane selon différentes proportions est préparée. Dans le cadre de la diffusion, le paramètre important est le nombre de centres diffuseurs. Les proportions dont il est question dans cette partie correspondent donc à des proportions volumiques du pigment étudié par rapport au pigment de référence. Les

différents échantillons préparés possèdent des proportions du pigment étudié échelonnées entre 10 et 100 %. Une proportion de 0 % correspond au blanc de titane seul et ne présente dans notre étude aucun intérêt. Le *Tableau III-3* montre les différentes proportions choisies pour les mélanges. Ces mélanges sont réalisés pour chacun des trois pigments étudiés précédemment.

| Numéro du mélange | N°1 | N°2 | N°3 | N°4 | N°5 | N°6 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Proportion du pigment étudié (%) | 10 | 25 | 40 | 55 | 70 | 100 |

Tableau III-3 : Les différentes proportions utilisées pour la préparation des échantillons dans le cadre de la méthode des mélanges de poudres

Les spectres de réflexion diffuse de l'ensemble des échantillons de mélanges de poudre sont alors enregistrés en configuration de rétro-diffusion selon un angle de 16°. L'utilisation du spectromètre Cary 5 avec la sphère d'intégration aurait sans doute été préférable, toutefois, il est impossible d'y placer un échantillon en position horizontale, seule position envisageable pour les poudres.

C. Résultats

Les spectres de réflexion diffuse enregistrés avec le GOSPEL pour les trois séries de mélanges sont présentés sur les *Fig. III-20 (a), (b) et (c)*.

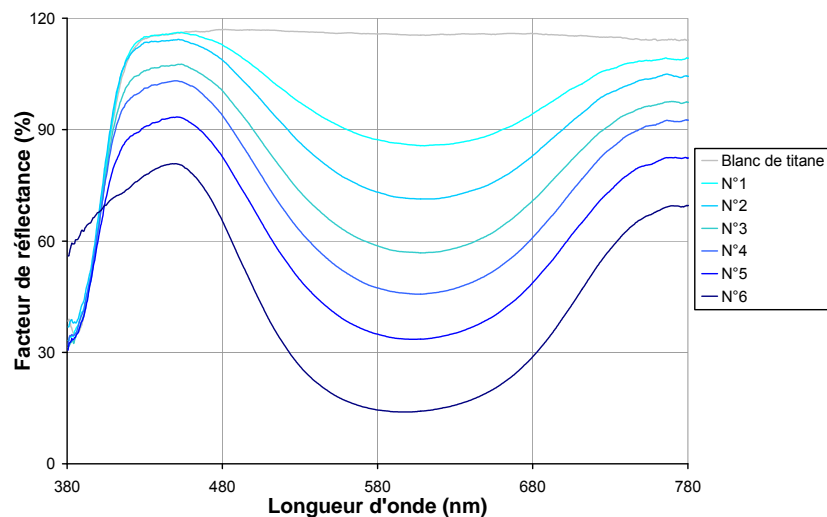


Fig. III-20 (a) : Spectres de réflexion diffuse mesurés en rétro-diffusion pour des mélanges de différentes proportions de bleu outremer clair et de blanc de titane

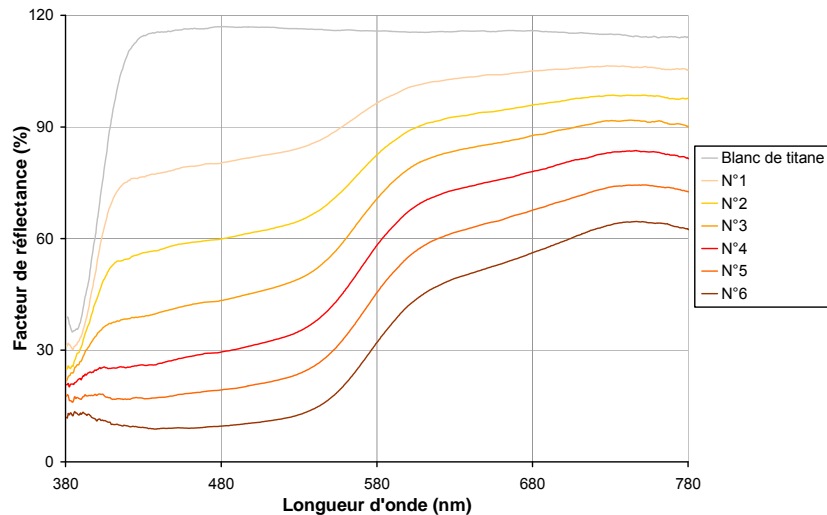


Fig. III-20 (b) : Spectres de réflexion diffuse mesurés en rétro-diffusion pour des mélanges de différentes proportions d'ocre rouge et de blanc de titane

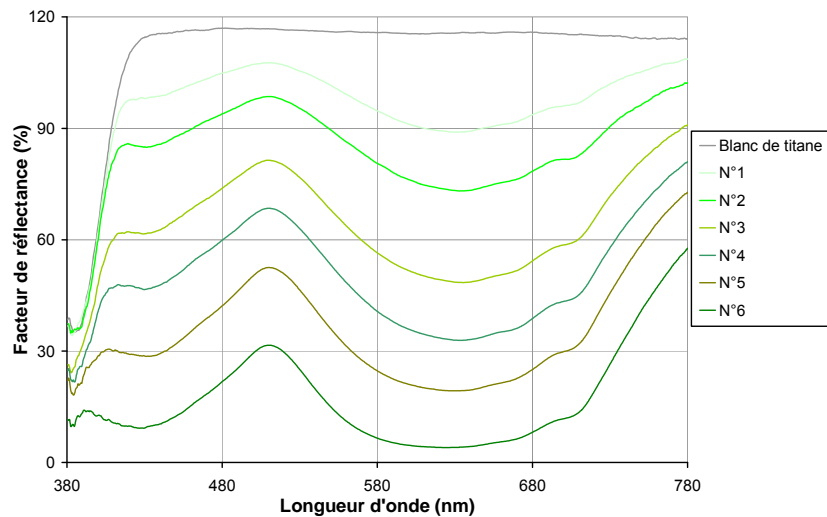


Fig. III-20 (c) : Spectres de réflexion diffuse mesurés en rétro-diffusion pour des mélanges de différentes proportions de vert émeraude et de blanc de titane

Il faut noter que certaines valeurs du facteur de réflectance dépassent la valeur de 100 %. A priori, le facteur de réflectance est compris entre 0 et 100 %, cette dernière valeur correspondant au blanc de référence utilisé pour normaliser les mesures. Ainsi, au-delà de 100 %, cela signifie que l'échantillon est plus diffusant que le blanc de référence. Cela arrive pour certains pigments blancs très diffusant, tel que le blanc de titane dans ce cas précis, ainsi que pour d'autres pigments sur certains domaines longueur d'onde, par exemple pour certains pigments jaunes.

L'observation des spectres de réflexion diffuse permet de constater une évolution similaire sur l'ensemble des échantillons. Plus la concentration en pigment étudié est élevée par rapport à celle du blanc de titane, plus le facteur de réflectance diminue. Toutefois, les caractéristiques spectrales du pigment apparaissent dès les faibles proportions en pigment étudié (mélanges N°1 : 10 % de pigment étudié).

Pour chaque mélange de proportion c_i en pigment étudié, le facteur de réflectance est lié aux coefficients d'absorption et de diffusion du mélange (équation (12)) :

$$R_{\infty \text{ mélange}}(c_i) \Leftrightarrow \frac{K_{\text{mélange}}(c_i)}{S_{\text{mélange}}(c_i)}$$

Les mesures expérimentales de l'ensemble des mélanges conduisent ainsi à un système d'équations surdimensionné pour la détermination de deux inconnues. Comme les valeurs des proportions des mélanges sont approximatives, à quelques pourcents, ce surdimensionnement permet d'affiner la détermination des valeurs des coefficients. L'écart-type entre les facteurs de réflectance expérimentaux et le facteur de réflectance théorique calculé à partir des coefficients d'absorption et de diffusion inconnus est alors minimisé. Cette détermination des inconnues est réalisée à l'aide d'un programme écrit sous Matlab. Les coefficients d'absorption et de diffusion ainsi déterminés pour les trois pigments sont présentés sur les Fig. III-21 (a), (b) et (c).

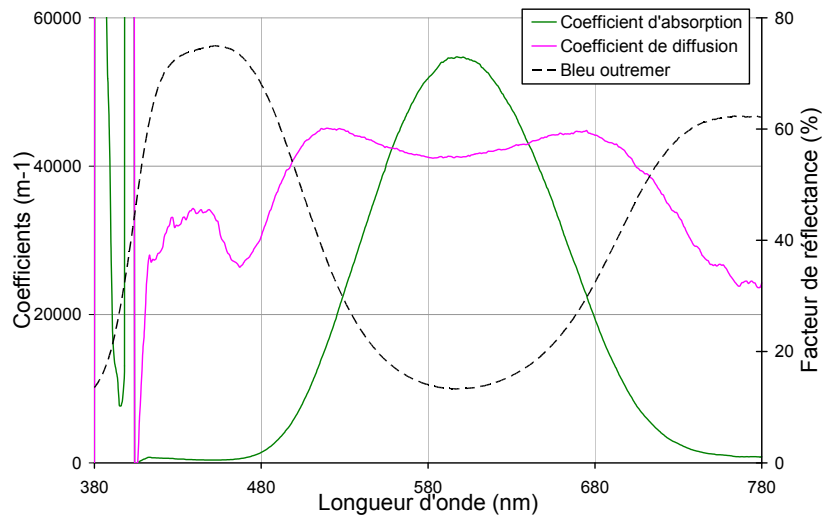


Fig. III-21 (a) : Coefficients d'absorption et de diffusion du bleu outremer clair calculés à partir de la méthode des mélanges de poudres (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre de réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

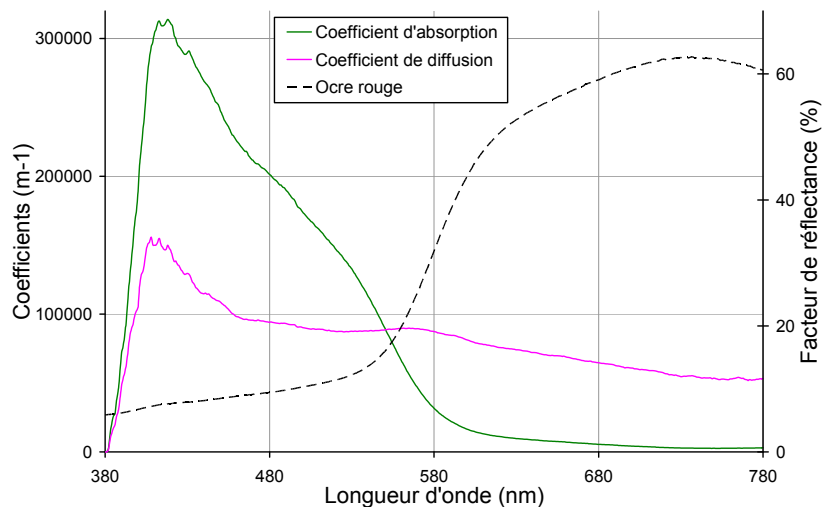


Fig. III-21 (b) : Coefficients d'absorption et de diffusion de l'ocre rouge calculés à partir de la méthode des mélanges de poudres (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre de réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

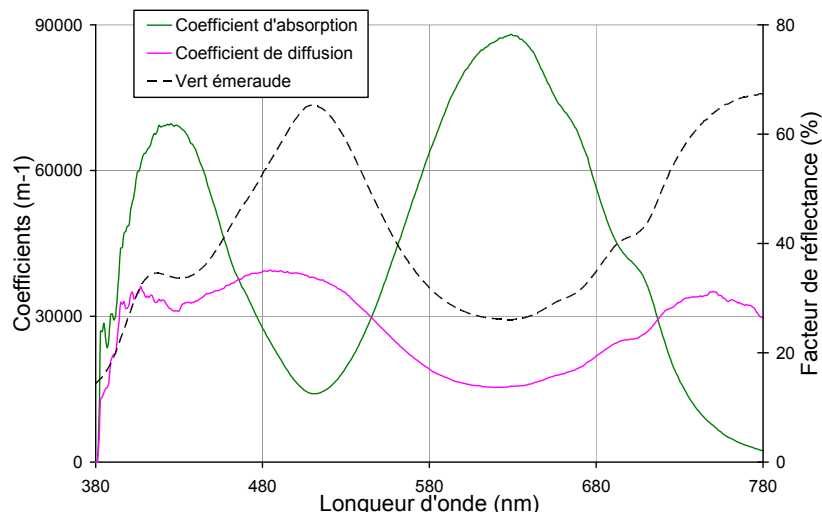


Fig. III-21 (c) : Coefficients d'absorption et de diffusion du vert émeraude calculés à partir de la méthode des mélanges de poudres (traits pleins, abscisses à gauche) et spectre de réflexion diffuse du pigment (pointillés, abscisses à droite)

Les variations des coefficients d'absorption et de diffusion en fonction de la longueur d'onde pour les trois pigments sont cohérentes. En effet, les maxima des coefficients d'absorption correspondent aux faibles valeurs du facteur de réflectance des pigments. De même, les minima coïncident avec les maxima des caractéristiques spectrales des pigments. Toutefois, dans les basses longueurs d'onde, la détermination des coefficients est parfois difficile et elle aboutit à des valeurs qui sont très bruitées dans le cas du bleu outremer clair ou bien qui tendent vers zéro dans le cas de l'ocre rouge. Ce manque de précision vient de l'appareil de mesure en rétro-diffusion. En effet, sa sensibilité est plus faible dans ce domaine spectral⁹. Le signal enregistré est faible et très bruité entre 380 et 410 nm et son exploitation est alors délicate. Pour cette méthode, les valeurs des coefficients obtenues pour les longueurs d'onde inférieure à 410 nm ne seront pas prises en compte.

Il s'agit désormais de comparer les résultats obtenus tout au long de ce chapitre afin de valider les différentes méthodes de détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments et de mettre en place un protocole simple et efficace pour leur détermination systématique sur un grand nombre de pigments.

⁹ Ce défaut de l'appareil de mesure a été corrigé récemment, pendant l'été 2007.

5. Comparaison des résultats selon les différentes méthodes

Différentes méthodes pour déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion ont été recensées et testées. Elles sont mises en œuvre sur trois pigments distincts : le bleu outremer clair (Sennelier), l'ocre rouge (Société des Ogres de France) et le vert émeraude (Kremer). Les coefficients obtenus sont comparés afin de sélectionner une des méthodes en vue de réaliser une base de données de ces coefficients.

Les coefficients d'absorption et de diffusion, d'après leur définition (cf. *paragraphe II.2.A.*), sont proportionnels à la concentration de centres diffuseurs dans le milieu étudié. Or, parmi les différents échantillons préparés pour mettre en œuvre les diverses méthodes, il n'existe aucune garantie que les concentrations volumiques pigmentaires soient identiques d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi, plutôt que de comparer les coefficients, nous préférons présenter les albédos et les épaisseurs optiques obtenus. En effet, dans l'expression de l'albédo, la concentration n'intervient pas. Il est donc possible de comparer les différentes valeurs d'albédo obtenues. Par contre, ce n'est pas le cas de l'épaisseur optique, qui varie d'une concentration à l'autre. Dans ce cas, seule l'allure des variations de l'épaisseur optique pourra être comparée. Les relations entre, d'une part, les coefficients d'absorption k et de diffusion s et, d'autre part, l'albédo ω et l'épaisseur optique τ sont rappelées :

$$\omega(\lambda) = \frac{s(\lambda)}{k(\lambda) + s(\lambda)}$$
$$\tau(\lambda) = [k(\lambda) + s(\lambda)] h$$

avec h : épaisseur physique du milieu

Les albédos et les épaisseurs optiques obtenus selon les différents protocoles décrits dans ce chapitre pour chacun des trois pigments sélectionnés sont comparés :

- Méthode de la fonction auxiliaire (AFM), facteur de réflectance mesurée pour plusieurs épaisseurs sur un fond blanc.
- Modèle à deux flux, facteur de réflectance sur un fond blanc et facteur de réflectance d'une couche d'épaisseur « infinie » (*Combinaison N°2*).
- Modèle à deux flux, facteurs de réflectance sur un fond blanc et sur un fond noir (*Combinaison N°3*).
- Modèle des mélanges de poudre, mélanges de différentes proportions du pigment étudié et d'un pigment de référence.

Seule la *combinaison N°1* étudiée dans le cadre du modèle à deux flux n'est pas prise en compte dans cette comparaison, car les limites de cette détermination ont été montrées précédemment.

L'épaisseur optique et l'albédo pour chaque pigment selon les différentes méthodes sont présentés respectivement sur les *Fig. III-22 (a), (b) et (c)* et sur les *Fig. III-23 (a), (b) et (c)*. Les épaisseurs optiques sont calculées pour une épaisseur physique arbitraire $h = 2 \mu\text{m}$.

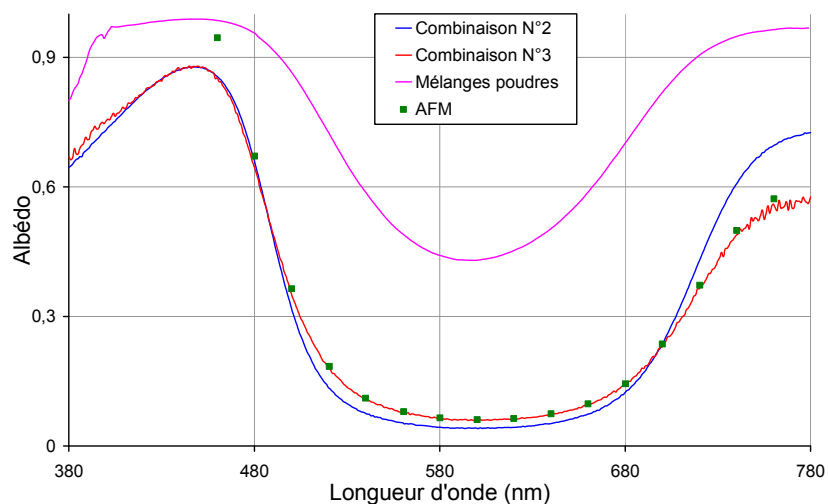


Fig. III-22 (a) : Albédo du bleu outremer clair obtenus selon les différentes méthodes

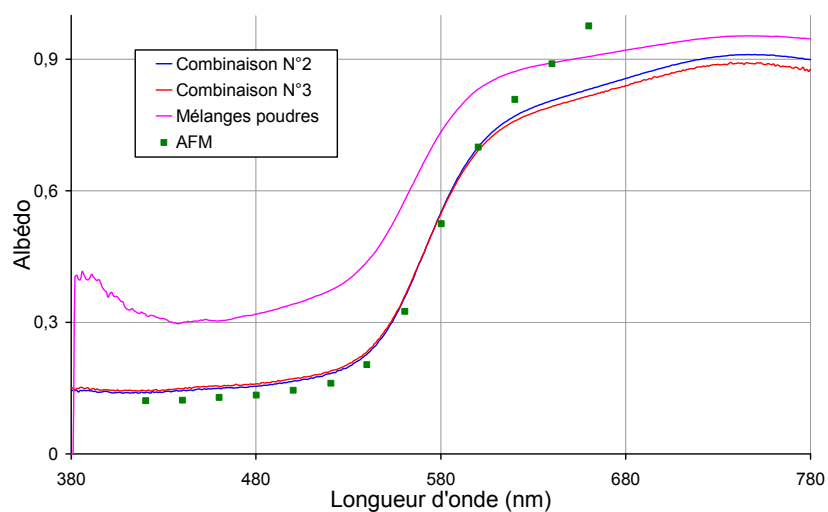


Fig. III-22 (b) : Albédo de l'ocre rouge obtenus selon les différentes méthodes

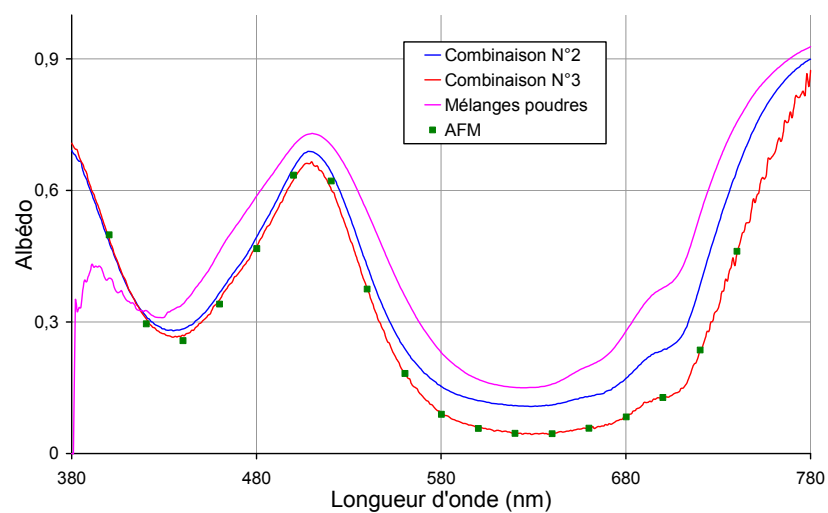


Fig. III-22 (c) : Albédo du vert émeraude obtenus selon les différentes méthodes

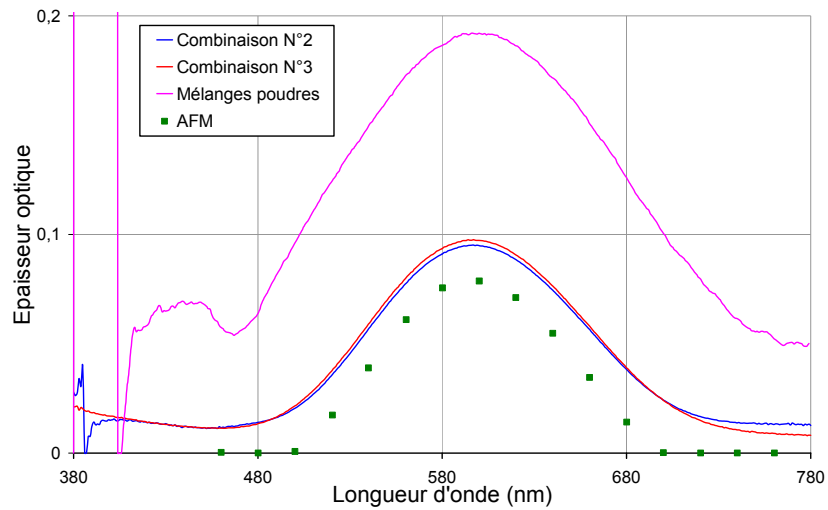


Fig. III-23 (a) : Epaisseurs optiques du bleu outremer obtenus selon les différentes méthodes

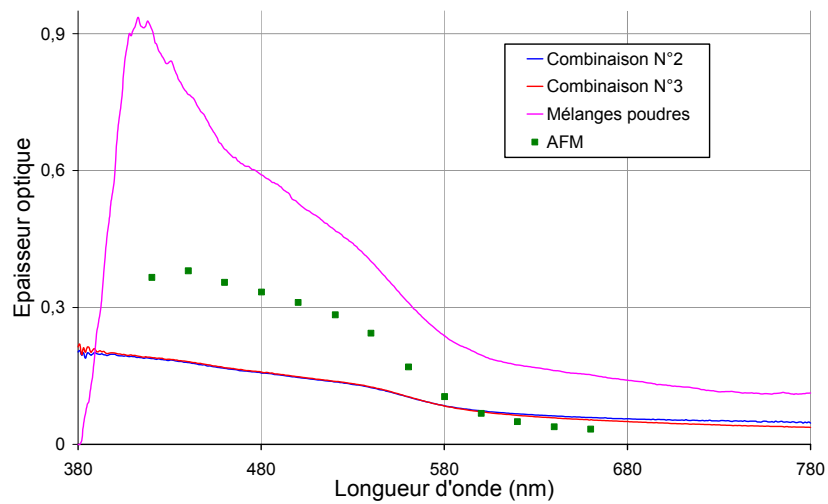


Fig. III-23 (b) : Epaisseurs optiques de l'ocre rouge obtenus selon les différentes méthodes

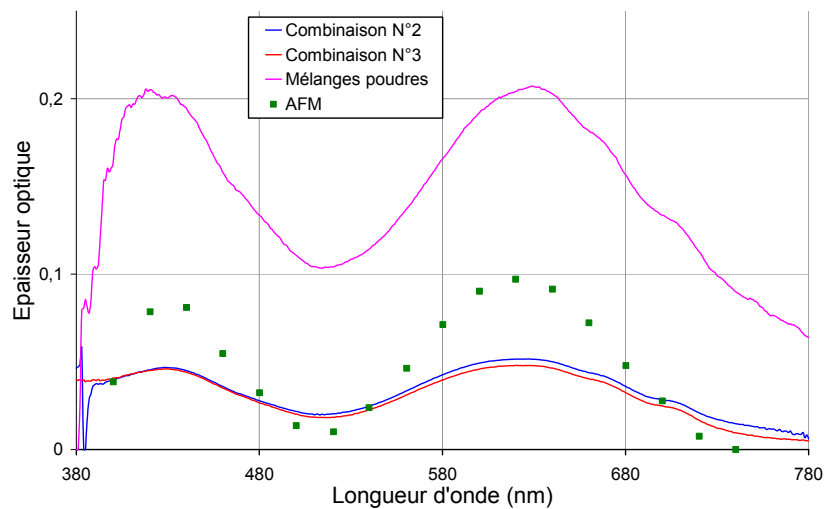


Fig. III-23 (c) : Epaisseurs optiques du vert émeraude obtenus selon les différentes méthodes

Les diverses méthodes mises en œuvre dans cette partie aboutissent toutes à des résultats comparables pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion pour des centres diffuseurs tels que les pigments. De plus, les différentes méthodes aboutissent toutes à des résultats physiquement cohérents lorsque les variations spectrales des coefficients sont comparées aux spectres de réflexion diffuse des pigments.

Les ordres de grandeurs des valeurs obtenues sont identiques pour l'AFM et les combinaisons des équations de Kubelka-Munk. Par contre, la méthode des mélanges de poudres aboutit à des valeurs d'albédo supérieures aux autres méthodes, cela correspond à une surestimation du coefficient de diffusion. Cela se traduit également par des valeurs d'épaisseurs optiques plus élevées. Le pigment utilisé comme référence, le blanc de titane, est sans doute l'une des causes. Ce pigment est fortement diffusant et cela conduit ainsi à des valeurs du coefficient de diffusion du pigment étudié surévaluées. De plus, cette méthode est basée sur l'hypothèse d'additivité des coefficients d'absorption et de diffusion. Cette hypothèse ajoute une incertitude dans la détermination des inconnues.

La méthode de résolution basée sur le transfert radiatif, l'AFM, est la plus rigoureuse dans la modélisation de la propagation des flux dans un milieu diffusant, contrairement à la méthode à deux flux qui présente de nombreuses hypothèses. Toutefois, l'AFM est relativement délicate à mettre en œuvre car elle nécessite un contrôle précis des épaisseurs déposées. C'est pourquoi, nous cherchons une méthode plus facile à mettre en œuvre expérimentalement. Parmi les combinaisons issues des équations de Kubelka-Munk, celle basée sur le facteur de réflectance d'une couche pigmentaire déposée sur deux fonds distincts, blanc et noir, aboutit à des résultats comparables à ceux obtenus via l'AFM. C'est donc la méthode que nous avons retenue pour déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments et pour réaliser une base de données de ces coefficients.

6. Réalisation d'une base de données

Différentes méthodes et combinaisons pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments ont été comparées. Le modèle à deux flux présente un bon compromis entre la pertinence des résultats obtenus et la facilité de réalisation. Le but est désormais de mettre en place un protocole en vue d'une détermination systématique de ces coefficients, pour constituer une base de données. Il s'agit de décrire ici précisément le protocole de préparation des échantillons, de mesures et de calcul de ces coefficients. La base de données est alors présentée telle qu'elle existe à l'issue de ce travail et qui n'attend donc que d'être étoffée par la suite.

A. Protocole

La méthode retenue pour constituer la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments est issue de la méthode à deux flux et présentée en détail dans le *paragraphe III.3.A.* Elle consiste à mesurer le facteur de réflectance d'une couche de peinture dont les propriétés optiques sont à déterminer sur deux fonds différents. Une peinture est préparée à partir des pigments dont les propriétés optiques sont inconnues et d'un liant vinylique, le Caparol. La couche picturale, dont la concentration volumique pigmentaire doit être faible afin de respecter les conditions de validité de la théorie du transfert radiatif, est alors déposée sur deux fonds distincts blanc et noir. Les échantillons préparés et les mesures

nécessaires à la détermination des coefficients sont résumés sur la Fig. III-24. Les mesures, réalisées avec un spectromètre Cary 5 avec une sphère d'intégration, permettent d'accéder aux valeurs expérimentales des facteurs de réflectance des deux fonds utilisés \tilde{R}_{g1} et \tilde{R}_{g2} , ainsi que des couches picturales déposées sur ces fonds \tilde{R}_1 et \tilde{R}_2 .

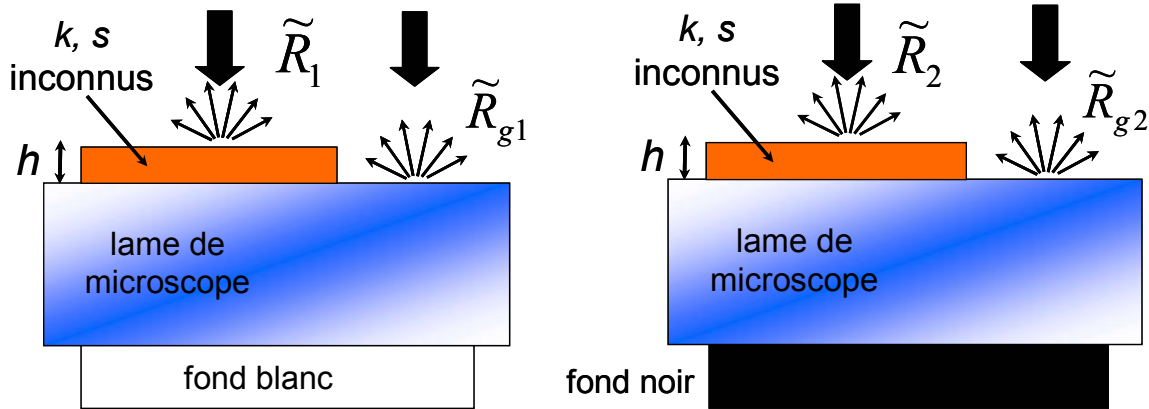


Fig. III-24 : Protocole expérimental pour la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments dans le cadre de la réalisation d'une base de données

Les facteurs de réflectance expérimentaux \tilde{R} enregistrés à l'aide du spectromètre équipé d'une sphère d'intégration correspondent à la réflexion dans tout le demi-espace à la surface de l'échantillon.

Ces valeurs des facteurs de réflectance mesurés \tilde{R} sont alors corrigées, en utilisant la correction de Saunderson (cf. paragraphe III.3.B.), afin de calculer les facteurs de réflectance tels qu'ils sont utilisés par la suite dans les équations de Kubelka-Munk.

$$R = \frac{\tilde{R} - R_e}{1 - R_e + r_i(\tilde{R} - 1)} \quad (14)$$

avec \tilde{R} : facteur de réflectance expérimental de l'échantillon

R : facteur de réflectance utilisé dans les équations issues du modèle à deux flux

R_e : coefficient de réflexion de Fresnel à l'interface air/peinture pour un flux collimaté normale à la surface du milieu

r_i : coefficient de réflexion de Fresnel à l'interface peinture/air pour un flux diffus

Finalement, pour déterminer les coefficients inconnus, le système suivant doit être résolu (cf. paragraphe III.3.A.). Les coefficients extrinsèques $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$ sont alors déterminés à l'aide d'un programme écrit sous Matlab.

$$\begin{cases} R_1 = \frac{1 - R_{g1}(a - b \coth(bSh))}{a + b \coth(bSh) - R_{g1}} \\ R_2 = \frac{1 - R_{g2}(a - b \coth(bSh))}{a + b \coth(bSh) - R_{g2}} \end{cases}$$

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

Les relations de passage entre les coefficients extrinsèques d'absorption K et de diffusion S et les coefficients intrinsèques k et s sont les suivantes : $K = 2k$ et $S = s$.

B. Base de données

| Photo | Pigment | Provenance |
|---|---------------------------------|------------|
|  | Blanc de titane | Kremer |
|  | Bleu de cobalt véritable | Sennelier |
|  | Bleu outremer clair | Sennelier |
|  | Bleu outremer sombre | Kremer |
|  | Jaune de chrome clair | Sennelier |
|  | Jaune de plomb étain type I | Kremer |
|  | Ocre Oxy Apt Jaune N°25 | SOF |
|  | Ocre Rouge RFL N°30 | SOF |
|  | Rouge Ercolano N°18 | Dolci |
|  | Terre ombre Chypre brûlée C N12 | Okhra |
|  | Terre verte | Sennelier |
|  | Vermillon | Kremer |
|  | Vert Emeraude | Kremer |
|  | Vert oxyde de chrome | Sennelier |

Tableau III-4 : Base de données de coefficients d'absorption et de diffusion de pigments

A partir du protocole expérimental décrit précédemment, il est désormais possible d'envisager la création d'une base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments. Le *Tableau III-4* présente les pigments qui font partie de la base de données à l'issue de ce travail.

Cette base de données est précieuse dans la suite de ce travail. Elle sera utilisée dans le cadre de la reconnaissance des constituants d'un mélange de pigments dans la suite de ce chapitre. Cette identification se fait à partir des propriétés d'absorption et de diffusion des pigments, elle est donc possible uniquement pour les pigments présents dans cette base de données. Par ailleurs, ces coefficients d'absorption et de diffusion des pigments sont indispensables dans le cadre de la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales. Ils vont donc permettre l'étude des couches picturales stratifiées et la comparaison de leur aspect visuel avec les mélanges de pigments (*chapitre IV*).

7. Application: identification des constituants d'un mélange de pigments

Les mélanges des pigments sont courants dans les œuvres d'art. En effet, sur sa palette l'artiste a généralement recours à des mélanges de peintures afin d'obtenir la teinte souhaitée pour son œuvre. Il est intéressant de comprendre à quoi correspond physiquement la couleur d'un mélange pigmentaire à partir des propriétés optiques des pigments. La modélisation de l'aspect visuel d'un mélange de pigments est abordée dans le *chapitre IV* dans le cadre de la comparaison entre l'aspect visuel des couches picturales stratifiées et celui des mélanges pigmentaires.

Par ailleurs, l'étude des mélanges pigmentaires est motivée par son application à la reconnaissance des constituants d'un mélange sur une œuvre d'art. Dans cette partie, à partir d'un spectre expérimental de réflexion diffuse d'un mélange pigmentaire, le but est d'en déduire la nature des constituants de ce mélange. Cette reconnaissance s'inscrit dans un cadre plus large d'identification des composants des œuvres d'art selon des techniques sans contact et non-destructives. Ces analyses sont alors particulièrement précieuses pour les restaurateurs, les conservateurs et les historiens de l'art. Cette reconnaissance doit donc s'effectuer à partir du GOSPEL, appareil déjà opérationnel pour l'identification des pigments seuls dans une couche picturale. Cela permet ainsi d'étendre son champ d'application.

A. Propriétés optiques des mélanges de pigments

Les propriétés optiques des couches picturales, et notamment les modèles mis en œuvre, s'intéressent à la propagation de la lumière dans un milieu hétérogène composé de centres diffuseurs. Jusqu'ici, seul le cas de centres diffuseurs identiques dispersés dans le médium a été considéré. Ils ont alors tous les mêmes propriétés d'absorption et de diffusion. Le but est ici de modéliser les flux émergents d'une couche composée de centres diffuseurs de nature différente. De même que le peintre mélange ses deux pâtes picturales pour obtenir la couleur souhaitée, le scientifique peut être tenté de considérer le spectre de réflexion diffuse d'un mélange de pigments comme une combinaison des spectres des composants pris séparément. Les *Fig. III-25* et *Fig. III-26* illustrent la différence entre les spectres d'une couche composée d'un seul type de pigment et celle constituée d'un mélange.

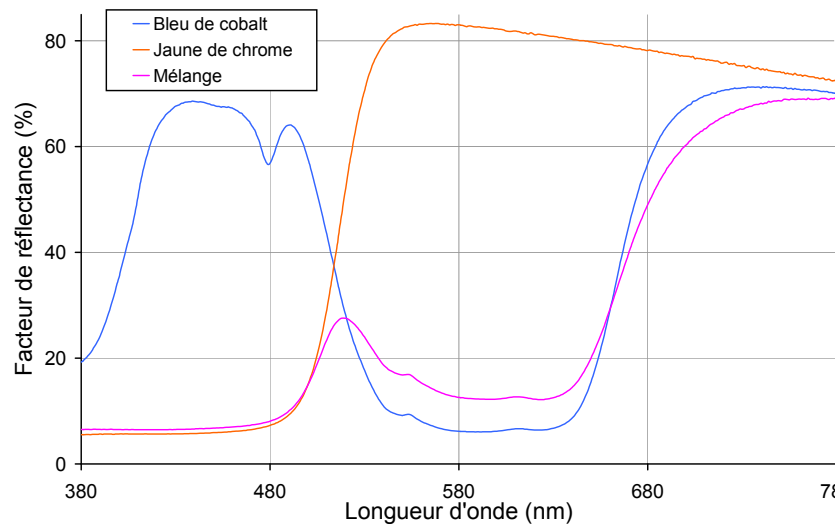


Fig. III-25 : Spectres de réflexion diffuse de couches picturales mesurés en configuration $0^\circ/\text{diffus}$ pour un mélange de bleu de cobalt et de jaune de chrome clair, ainsi que pour les constituants mesurés séparément

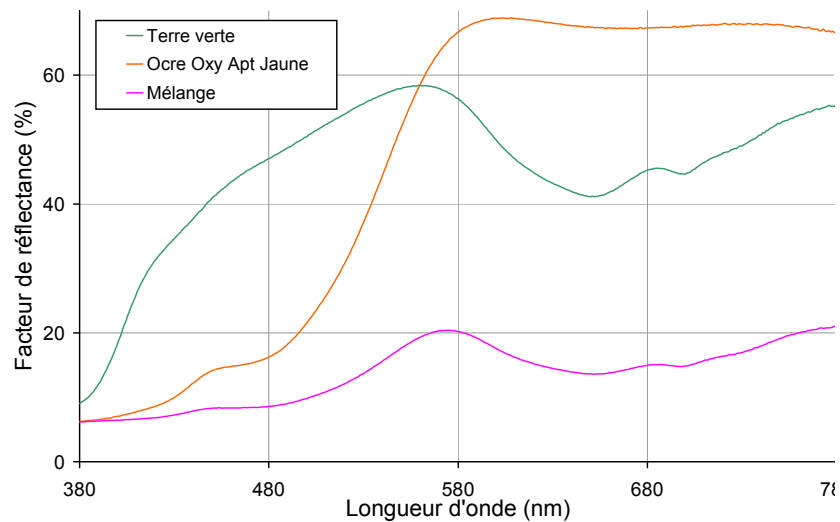


Fig. III-26 : Spectres de réflexion diffuse de couches picturales mesurés en configuration $0^\circ/\text{diffus}$ pour un mélange de terre verte et d'un ocre jaune, ainsi que pour les constituants mesurés séparément

En fait, le spectre d'un mélange de pigments ne peut pas s'obtenir directement par combinaison linéaire des spectres des constituants de ce mélange pris séparément. La signature spectrale des pigments n'étant pas suffisante, il est nécessaire de prendre en compte les propriétés d'absorption et de diffusion de chaque type de pigments pour obtenir le spectre de réflexion diffuse d'un mélange.

Rappelons que les mélanges de pigments ont déjà été abordés dans ce chapitre, dans le cadre de la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments par la méthode de mélanges de poudre (cf. *paragraphe III.4.A.*).

L'hypothèse consiste à considérer les coefficients de diffusion et d'absorption comme étant additifs [Duncan, 1949; Grum, 1980]. Soit un mélange de deux pigments A et B et c la proportion de pigments A dans ce mélange.

L'expression des coefficients d'absorption et de diffusion du mélange s'écrit alors :

$$\begin{cases} k_{mel} = ck_A + (1-c)k_B \\ s_{mel} = cs_A + (1-c)s_B \end{cases} \quad (15)$$

avec c : proportion de pigment A

k_{mel} , k_A et k_B : coefficients d'absorption du mélange, du pigment A et du pigment B

s_{mel} , s_A et s_B : coefficients de diffusion du mélange, du pigment A et du pigment B

Cette relation revient à remplacer les couples de coefficients de chaque pigment par un unique couple de coefficients appliqué à l'ensemble des centres diffuseurs $[k_{mel} s_{mel}]$. La Fig. III-27 schématise ce principe d'additivité des coefficients d'absorption et de diffusion.

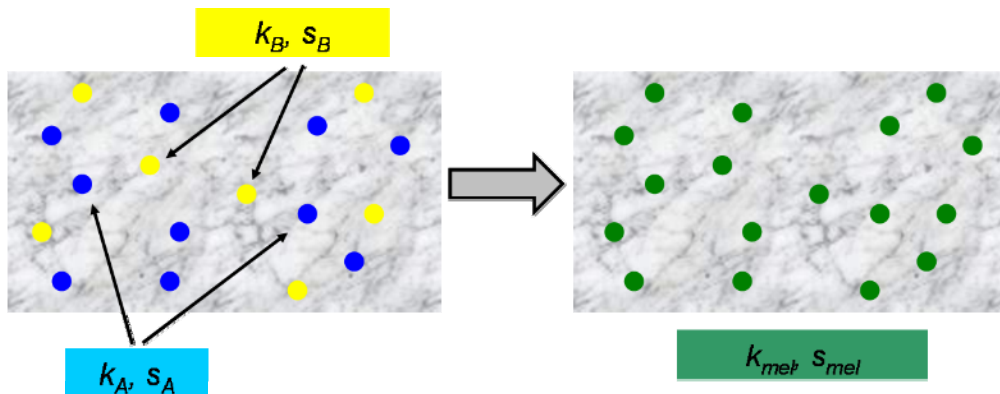


Fig. III-27 : Principe d'additivité des coefficients d'absorption et de diffusion lors d'un mélange de pigments

A partir de cette hypothèse simplificatrice d'additivité des coefficients d'absorption et de diffusion, il est possible de calculer les propriétés optiques d'un mélange de pigments. A partir d'une base de données de ces coefficients, toute une série de spectres de différents mélanges peut être calculée. Dans le cadre de l'identification, la démarche consiste alors à comparer les spectres de réflexion diffuse des mélanges ainsi calculés avec le spectre expérimental d'un mélange de composition inconnue.

B. Principe de l'identification des constituants d'un mélange pigmentaire

Le mélange du bleu et du jaune permettant d'obtenir du vert est présenté sur la *Fig. III-28* via les spectres de réflexion diffuse d'une part d'une couche picturale composée de pigments vert émeraude et d'autre part d'un mélange de jaune de chrome et de bleu de cobalt.

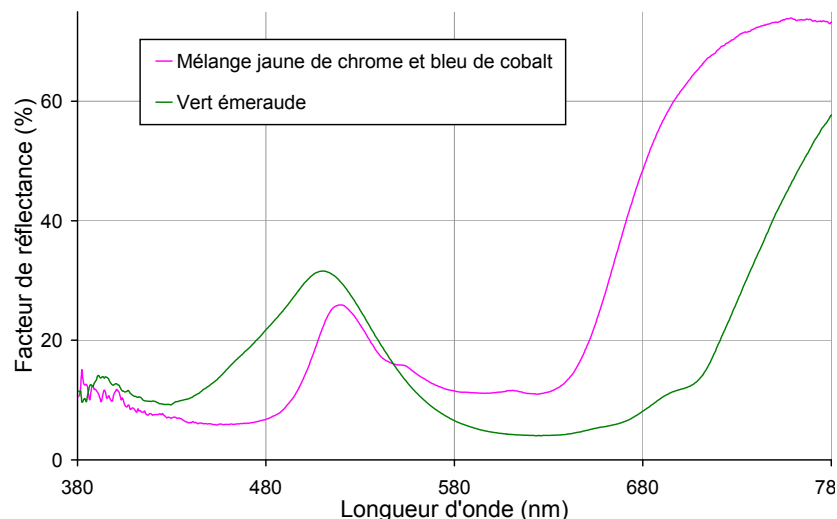


Fig. III-28 : Spectres de réflexion diffuse mesurés en configuration 0°/diffus d'un mélange de pigments jaune de chrome et bleu de cobalt et d'une couche picturale composée de vert émeraude

Les deux spectres de réflexion diffuse sont distincts, mais ils possèdent aussi quelques similitudes. En particulier, les deux spectres présentent un maximum du facteur de réflectance autour de 510 nm. Ce pic correspond bien à la partie verte du spectre visible.

L'identification des constituants d'un mélange doit se faire à partir des spectres enregistrés à l'aide du GOSPEL, utilisé dans une configuration de rétro-diffusion. Le but est en effet de pouvoir appliquer cette méthode dans le cadre de mesures sans contact et non destructives réalisées sur des œuvres avec cet appareil portable. Celui-ci permet aujourd'hui d'effectuer la reconnaissance des pigments dans les couches picturales lorsque ceux-ci ne sont pas mélangés [Dupuis, 2002]. Dans le cas précédent d'un mélange de bleu de cobalt et de jaune de chrome (*Fig. III-28*), l'identification d'un pigment unique dans la couche picturale se révélerait infructueuse, il s'agit donc dans cette partie de mettre au point une méthode d'identification des composants de ce mélange.

L'artiste, dans la pratique, mélange rarement plus de deux pigments lors de la réalisation de son œuvre. L'étude qui suit suppose donc que le mélange étudié est un mélange binaire de deux pigments différents.

Soit $R_{inconnu}(\lambda)$ le spectre de réflexion diffuse inconnu d'un mélange de pigments dont les constituants sont à déterminer. A partir de deux couples de coefficients d'absorption et de diffusion $[k_1(\lambda), s_1(\lambda)]$ et $[k_2(\lambda), s_2(\lambda)]$, il est possible de calculer le couple de coefficients équivalents pour une proportion c du pigment 1 :

$$\begin{aligned} k_{1-2,c}(\lambda) &= ck_1(\lambda) + (1-c)k_2(\lambda) \\ s_{1-2,c}(\lambda) &= cs_1(\lambda) + (1-c)s_2(\lambda) \end{aligned} \quad (16)$$

Nous supposons que la couche picturale est d'une épaisseur suffisante pour que la sous-couche n'ait pas d'influence sur l'aspect visuel de la couche supérieure. C'est équivalent à considérer la couche comme étant d'épaisseur infinie. D'après les équations de Kubelka-Munk, son facteur de réflectance s'exprime alors en fonction des coefficients d'absorption et de diffusion k et s (équation (30) du chapitre II) par :

$$R_{\infty} = 1 + \frac{2k}{s} - \sqrt{\left(\frac{2k}{s}\right)^2 + 4\frac{k}{s}} \quad (17)$$

avec R_{∞} : facteur de réflectance d'une couche d'épaisseur infinie

Le modèle à deux flux ne prend pas en compte la différence d'indice qui existe entre la couche picturale et l'air. Il est donc nécessaire d'y ajouter la correction de Saunderson pour calculer le spectre de réflexion diffuse et le comparer au spectre expérimental. Cette hypothèse a été discutée dans le *paragraphe III.3.B.* de ce chapitre.

En considérant toujours un couple de pigments donné, les spectres de réflexion diffuse inconnu $R_{inconnu}(\lambda)$ et calculé $R_{\infty}(\lambda)$ peuvent alors être comparés en calculant l'écart-type entre les deux spectres. Cette comparaison est réalisée pour toutes les proportions entre les deux pigments ($0 < c < 1$). La plus petite valeur d'écart-type sur l'ensemble des valeurs de c donne la combinaison la plus probable pour ce couple de pigments. Toutes les combinaisons binaires possibles de pigments de référence contenus dans la base de données sont ensuite envisagées selon le même principe. Pour chaque couple et pour la proportion optimale, la valeur d'écart-type ε permet de chiffrer la distance quadratique moyenne entre les spectres et est enregistrée. Cet écart-type est calculé selon la formule suivante :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{\lambda_i} (R_{calculé}(\lambda_i) - R_{inconnu}(\lambda_i))^2} \quad (18)$$

avec N : nombre de longueurs d'onde pris en compte dans le calcul

Un classement de l'ensemble de ces valeurs permet d'aboutir aux couples de pigments les plus probables pour l'identification des composants du mélange, qui correspondent aux valeurs les plus petites d'écart-type.

Il est important de souligner que ce classement est basé sur un critère purement mathématique. L'écart-type permet d'évaluer la distance moyenne entre le spectre de réflexion diffuse inconnu et ceux calculés à partir de la base de données. Aucun critère de forme extrema, ruptures de pente... n'est pris en compte. Il est indispensable d'avoir également une représentation graphique des spectres, afin de réaliser une comparaison visuelle, basée sur l'allure des spectres. En effet, un couple de pigments est pertinent si son spectre de réflexion diffuse présente les mêmes caractéristiques spectrales que celles du spectre inconnu.

L'appareil de mesure est assez peu sensible dans les basses longueurs d'onde. En dessous de 410 nm, le signal enregistré est souvent bruité. La reconnaissance est donc limitée aux longueurs d'onde supérieures à 410 nm¹⁰. Par ailleurs, aux grandes longueurs d'onde, les spectres de réflexion diffuse des pigments ne présentent pas de variations spectrales caractéristiques, la reconnaissance ne présente donc plus d'intérêt, dans le domaine visible, au-delà de 710 nm. Ainsi, le domaine sur lequel est effectué la reconnaissance est compris entre 410 et 710 nm.

De plus, la surface des peintures n'étant jamais lisse, la surface se comporte ainsi comme une série de micro-facettes qui réfléchissent la lumière alors que les spectres calculés correspondent à des surfaces idéales parfaitement lisses. Dans le cas de mesures des flux diffus en rétrodiffusion, cette réflexion de surface se traduit par une contribution supplémentaire au niveau du facteur de réflectance [Dupuis, 2002; Simonot, 2003; Elias, 2006]. Cette augmentation est indépendante de la longueur d'onde car les rugosités de la surface sont toujours supérieures à la longueur d'onde, il n'y a donc pas de phénomènes de diffraction. Le spectre de réflexion diffuse est ainsi translaté vers le haut d'une valeur constante sur l'ensemble du domaine visible. Pour chaque spectre de réflexion diffuse, un facteur de translation ajustable est introduit qui permet ainsi de tenir compte de l'état de surface de la peinture étudiée. La relation entre le facteur de réflectance mesuré $R_{\text{expérimental}}$ et le facteur de la couche picturale R_{peinture} s'exprime par :

$$R_{\text{expérimental}}(\lambda) = R_{\text{peinture}}(\lambda) + A$$

avec A : facteur de translation tenant compte de la rugosité de la couche picturale, de l'indice de réfraction du milieu et de l'angle de rétro-diffusion

Par ailleurs, dans le cadre de l'identification à partir de mesures sur une œuvre d'art, la présence d'un vernis à la surface est fréquente. Le vernis est une couche partiellement absorbante, mais non diffusante, qui modifie ainsi l'aspect visuel d'une peinture [Elias, 2001]. Le spectre de réflexion diffuse de la couche picturale présente sous le vernis se trouve alors modifiée par une homothétie [Dupuis, 2002]. Ainsi, un deuxième paramètre ajustable est introduit dans la reconnaissance, un facteur d'homothétie. La relation entre les facteurs de réflectance est alors donné par :

$$R_{\text{expérimental}}(\lambda) = B R_{\text{peinture}}(\lambda)$$

avec B : facteur d'homothétie tenant compte de l'indice de réfraction du vernis, de son absorption et de son épaisseur ainsi que de l'angle de rétro-diffusion

Les spectres calculés à partir des coefficients d'absorption et de diffusion sont ainsi modifiés par des paramètres ajustables de translation ou d'homothétie, afin de minimiser l'écart entre le spectre expérimental et le spectre calculé dans le cadre de l'identification.

A l'issue de ce raisonnement, un programme intégrant ces différents critères est écrit sous IDL pour effectuer la reconnaissance des composants d'un mélange de pigments. La Fig. III-29 présente l'organigramme de ce programme.

¹⁰ Les fibres optiques du GOSPEL ont été changées durant l'été 2007. Les problèmes de bruit aux basses longueurs d'onde ont ainsi disparus.

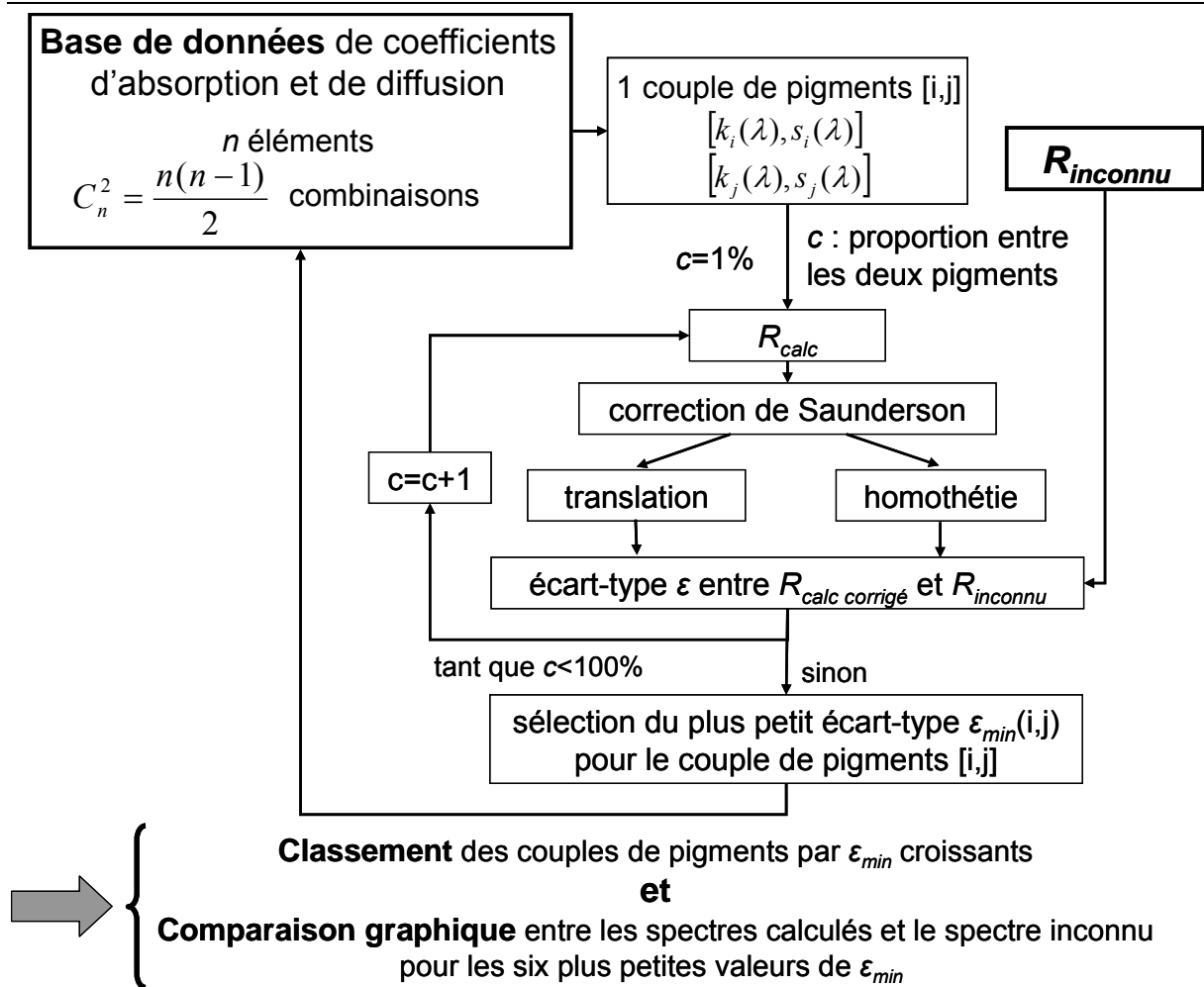


Fig. III-29 : Organigramme du programme de reconnaissance des composants d'un mélange de pigments à partir d'une base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments

C. Validation de la reconnaissance

Après une description du principe de la reconnaissance des composants d'un mélange de pigments, il faut s'assurer de la pertinence de cette méthode de reconnaissance et valider le programme. La base de données des coefficients d'absorption et de diffusion est composée à l'issue de ce travail de 13 pigments différents. 20 échantillons test, composés de mélanges de pigments issus de la base de données, sont préparés. Les spectres de réflexion diffuse de ces mélanges sont mesurés expérimentalement à l'aide du GOSPEL avec une configuration de rétrodiffusion. Le programme de reconnaissance est alors utilisé sur l'ensemble de ces mesures. Pour chaque échantillon, le programme permet d'obtenir un classement des 6 couples de pigments les plus probables, selon le calcul de l'écart-type entre le spectre de réflexion diffuse calculé et l'inconnu. Pour compléter ce classement, une représentation graphique des 6 meilleurs spectres de réflexion diffuse comparés au spectre expérimental est réalisée. L'observation des spectres de réflexion diffuse permet ainsi de déterminer les couples pertinents, au-delà du seul critère mathématique de l'écart-type entre les spectres de réflexion diffuse. Les critères retenus pour évaluer cette pertinence sont les longueurs d'onde des extrema et des ruptures de pente qui sont caractéristiques des pigments.

Deux exemples des résultats obtenus pour l'identification des composants d'un mélange sont présentés. Ils permettent d'illustrer les critères pris en compte dans la reconnaissance. Les 6 meilleurs spectres calculés sont présentés graphiquement. La *Fig. III-30* correspond aux résultats donnés par le programme pour un mélange de bleu de cobalt véritable (Sennelier) et de jaune de chrome clair (Sennelier) et la *Fig. III-31* pour un mélange composé de terre verte (Sennelier) et d'un ocre jaune (Société des Ogres de France).

Pour chaque échantillon, les résultats graphiques donnés par le programme de reconnaissance présentent le spectre de réflexion diffuse expérimental (en trait continu) et celui calculé à partir des coefficients d'absorption et de diffusion (en pointillé), éventuellement corrigé par un facteur de translation ou d'homothétie (en tirets). L'écart-type entre le spectre expérimental et celui calculé par le programme est indiqué pour chaque couple. Les corrections de translation ou d'homothétie éventuelle sont également indiquées. La comparaison entre les spectres, avec et sans facteur correctif, permet de vérifier que la correction appliquée n'est pas trop importante et donc plausible. Les composants, ainsi que les proportions optimales du mélange, sont indiqués. Ces proportions n'ont aucune réalité physique, car les coefficients d'absorption et de diffusion de la base de données sont valables à un facteur multiplicatif près. En effet, la concentration volumique pigmentaire des échantillons utilisés pour la constitution de la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments est inconnue.

La *Fig. III-30* donne les résultats de la reconnaissance d'un mélange de jaune de chrome clair et de bleu de cobalt véritable. L'observation des spectres montre un excellent accord entre le spectre expérimental et celui calculé à partir des coefficients d'absorption et de diffusion pour le premier couple de pigments proposé. La lecture graphique permet de confirmer les résultats classés d'après les valeurs d'écart-types. En effet, le premier couple est pertinent, notamment grâce au pic à 520 nm, alors que les autres couples peuvent être éliminés, car les spectres ont des allures différentes du spectre expérimental.

Les résultats obtenus pour le second mélange, présenté sur la *Fig. III-31*, amènent une conclusion similaire. La reconnaissance des constituants ne présente pas d'ambiguïté si celle-ci est basée sur la comparaison entre le spectre expérimental et les spectres calculés à partir des coefficients de la base de données. Par contre, la seule lecture des écart-types est dans ce cas plus délicate. Les six valeurs les plus faibles sont en effet extrêmement resserrées. Une lecture graphique s'avère donc indispensable.

FICHER ANALYSE: Mélange 1

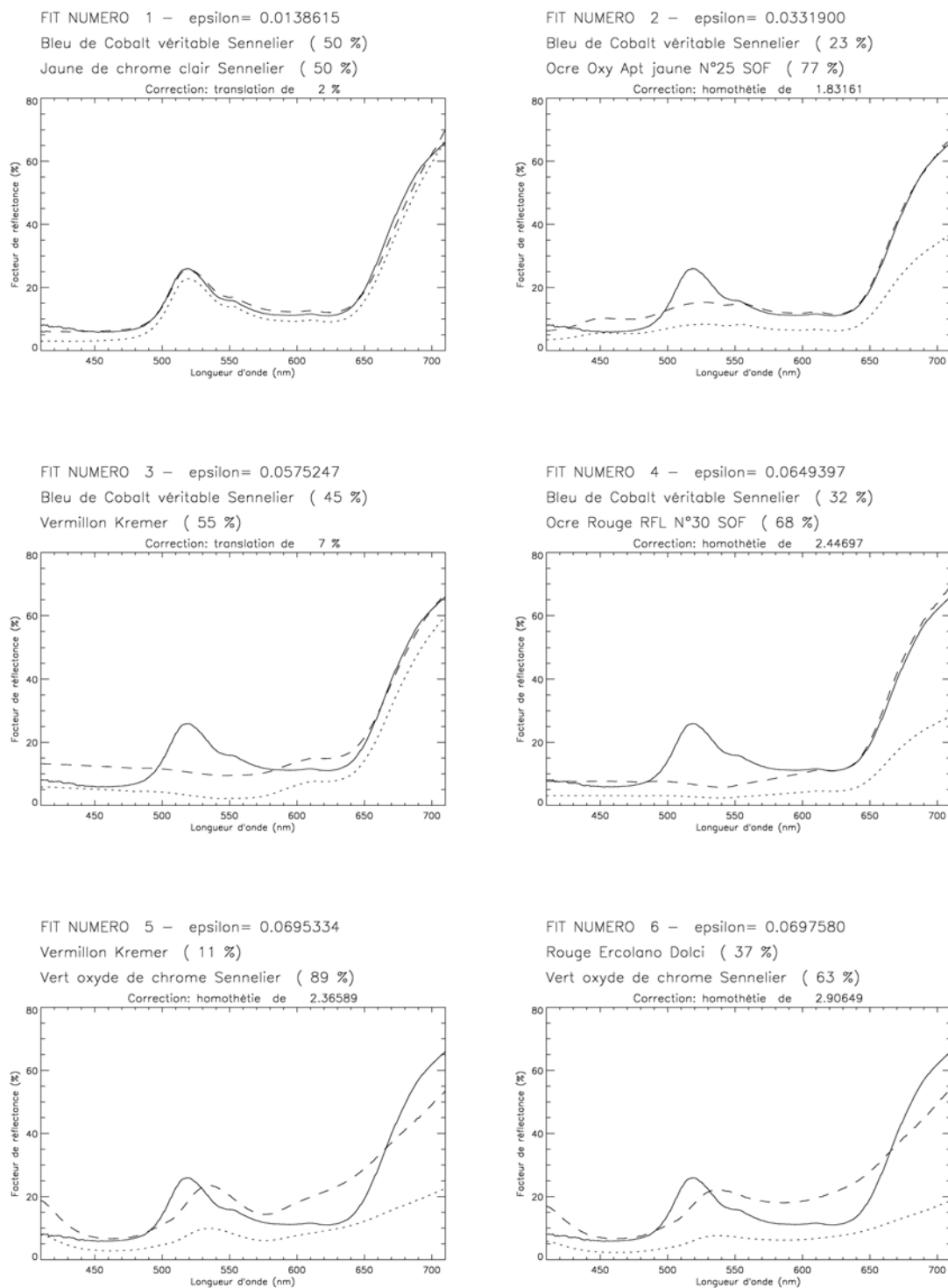


Fig. III-30 : Reconnaissance d'un mélange de jaune de chrome clair (Sennelier) et de bleu de cobalt véritable (Sennelier), spectre inconnu (trait plein), spectre calculé brut (pointillés) et spectre calculé par un facteur de translation ou d'homothétie (tirets)

FICHER ANALYSE: Mélange 2

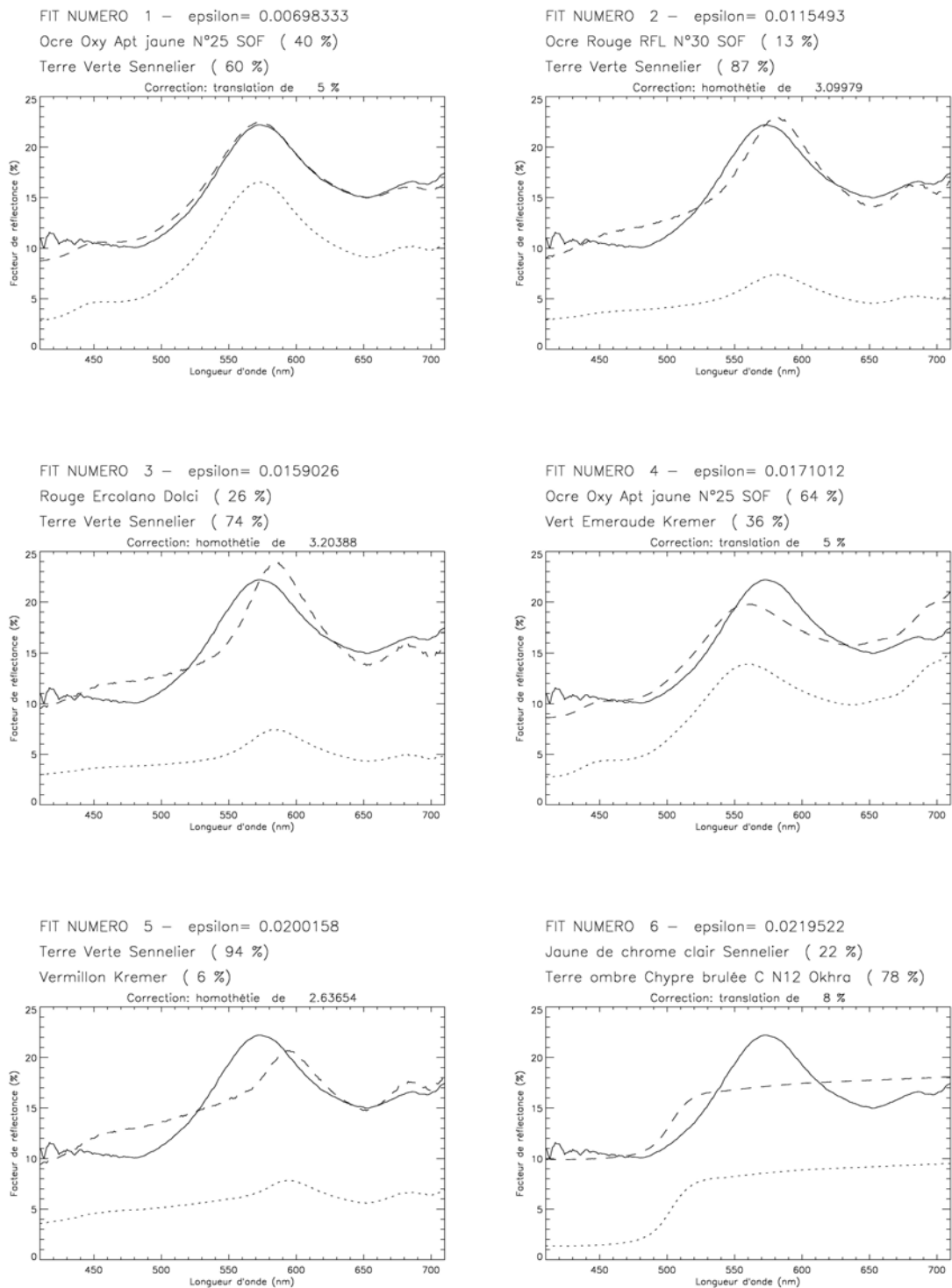


Fig. III-31 : Reconnaissance d'un mélange de terre verte (Sennelier) et d'un ocre jaune (Société des Ogres de France), spectre inconnu (trait plein), spectre calculé brut (pointillés) et spectre calculé par un facteur de translation ou d'homothétie (tirets)

L'étude a ainsi été menée sur un ensemble de 20 mélanges dont les composants sont parfaitement connus et présents dans la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion. Le programme de reconnaissance permet d'identifier sans équivoque les constituants de 16 de ces mélanges. L'identification de deux autres mélanges n'est pas évidente et deux autres n'ont pas du tout été identifiés parmi les six couples proposés. Les échantillons dont les composants sont délicats à identifier sont particulièrement sombres et ne diffusent donc que très peu de lumière. Le facteur de réflectance est ainsi très faible quelle que soit la longueur d'onde dans le domaine visible, toujours inférieur à 10 %. Dans ce cas, les variations spectrales sont très faibles et l'identification est alors rendue difficile. Les mêmes difficultés sont rencontrées dans l'identification des pigments, dans le cas d'une couche picturale est composée d'un seul type de pigment, pour les pigments très sombres.

L'identification des composants d'un mélange de pigments est possible à partir de la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments. En effet, la méthode et le programme ont été validés sur une série d'échantillons (20) dont la composition était parfaitement connue. Toutefois, certaines précautions doivent être prises pour cette reconnaissance des constituants d'un mélange de pigments. Tout d'abord, il est indispensable d'avoir une interprétation graphique des résultats associée au classement des mélanges les plus probables. En effet, le classement est réalisé sur un critère purement mathématique d'écart-type entre deux spectres et n'est pas toujours assez discriminant. Il faut que le spectre inconnu et celui calculé à partir des coefficients de la base de données présentent les mêmes caractéristiques spectrales (extrema et ruptures de pentes).

Cette identification utilise une base de données de coefficients d'absorption et de diffusion de pigments. Seuls les pigments dont les propriétés optiques sont intégrées dans cette base peuvent donc être reconnus. Il est donc indispensable d'élargir le nombre de pigments de référence, afin de pouvoir identifier le plus grand nombre de mélanges.

Cette reconnaissance est effectuée à partir de mesures réalisées avec un appareil portable. Ces mesures sont non destructives et sans contact avec la surface analysée. Cela permet donc d'envisager des mesures directement dans les musées ou les ateliers de restauration. L'un des avantages de cette reconnaissance est également sa réalisation en temps réel. Dans le cas de mesures sur des œuvres d'art, la reconnaissance des matériaux est réalisée et basée sur des critères mathématiques et d'allures des spectres, mais il est indispensable de confronter les résultats proposés par le programme d'identification avec les connaissances du conservateur ou du restaurateur. Des propositions qui semblent pertinentes d'un point de vue spectral, peuvent en effet être tout à fait aberrantes en tenant compte de l'époque, du lieu de création et des matériaux utilisés habituellement par l'artiste ainsi que tout autre critère d'histoire de l'art et des matériaux. Cette reconnaissance ne peut donc se faire sans une connaissance de l'œuvre et l'avis d'un spécialiste.

Il est toutefois surprenant d'obtenir des résultats aussi satisfaisants dans l'identification des constituants d'un mélange de pigments, car les hypothèses utilisées sont nombreuses. La première d'entre elle consiste à supposer que les coefficients d'absorption et de diffusion sont additifs. Par ailleurs, les spectres expérimentaux sont enregistrés avec le GOSPEL en configuration de rétro-diffusion. Or, lors de la reconnaissance, les spectres sont calculés selon la méthode à deux flux, qui ne prend en comptes que des flux totaux diffus. Enfin, une dernière hypothèse entre dans la raisonnement, la couche est considérée comme étant d'épaisseur infinie. Ceci empêchera sans doute la reconnaissance des constituants d'un mélange lorsque la couche picturale sera trop fine.

La méthode de reconnaissance des constituants des mélanges de pigments est donc validée. Elle apparaît ainsi complémentaire de l'identification des pigments dans les couches picturales, déjà mis en œuvre depuis plusieurs années à partir de mesures réalisées avec le GOSPEL. Les deux reconnaissances sont réalisées à partir du même spectre expérimental. Ainsi, si la reconnaissance d'un pigment unique dans la couche picturale n'est pas pertinente, il est désormais possible de tester la reconnaissance d'un mélange au même moment.

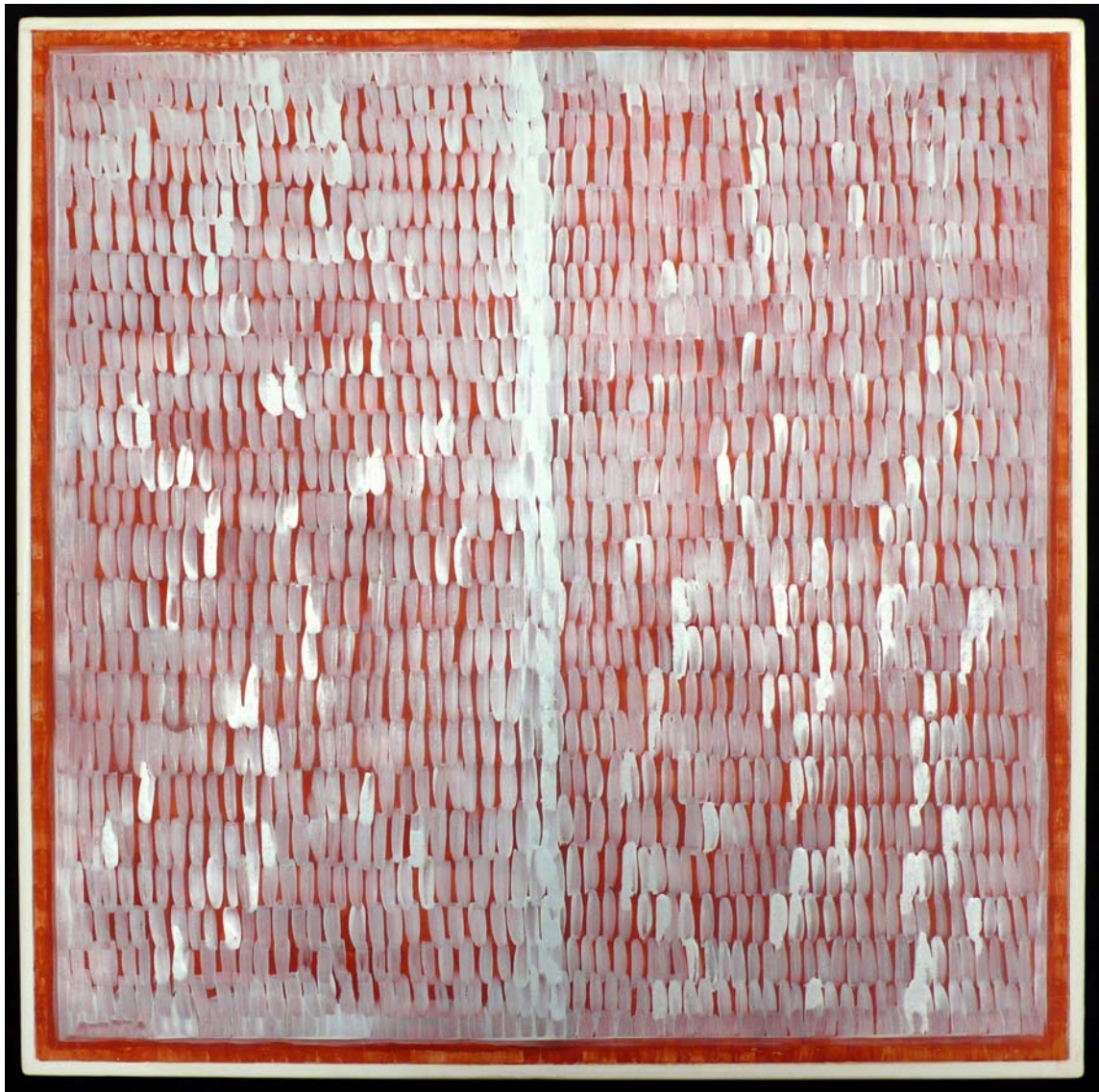
Conclusion

Dans le cadre de la modélisation de l'interaction entre la lumière et les centres diffuseurs tels que les pigments dans les couches picturales, il est indispensable de connaître les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments. En effet, ils permettent de caractériser la propagation des flux lumineux dans un milieu hétérogène et les interactions entre la lumière et les pigments au sein de la couche picturale (diffusion et absorption). Plusieurs méthodes permettent d'accéder à ces coefficients. Trois approches différentes ont été mises en œuvre. La première est basée sur l'équation de transfert radiatif et sa résolution par la méthode de la fonction auxiliaire qui modélise la propagation des flux lumineux dans une couche picturale. La seconde est issue du modèle à deux flux et des équations de Kubelka-Munk. Trois combinaisons de ces équations sont retenues et comparées selon différentes configurations : réflexion d'une couche picturale sur un fond, réflexion d'une couche d'épaisseur très importante et transmission d'une couche picturale. Enfin, la méthode des mélanges de poudres, également basée sur le modèle à deux flux est mise en œuvre. Elle consiste à mélanger le pigment étudié avec un pigment de référence en différentes proportions. L'ensemble de cette étude a été réalisée pour trois pigments différents, dont les réponses spectrales sont distinctes, afin que la comparaison soit la plus complète possible.

Les différentes méthodes aboutissent à des résultats similaires pour les coefficients recherchés. Le choix d'une méthode est alors déterminé par sa facilité de mise en œuvre. En effet, dans le cadre de la création d'une base de données de coefficients d'absorption et de diffusion, la méthode doit être répétable facilement un grand nombre de fois. La méthode sélectionnée est basée sur le modèle à deux flux, où le facteur de réflectance de la couche picturale étudiée est mesuré sur deux fonds différents, un fond blanc et un fond noir.

A partir de la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments, il est tout d'abord possible d'envisager la reconnaissance des mélanges de pigments. Cette application est extrêmement utile dans le cadre d'une analyse sans contact, non-destructive et *in-situ* des œuvres d'art. La validation de l'identification des constituants d'un mélange de pigments est prometteuse pour l'étude des œuvres d'art. La base de données des coefficients mérite d'être étoffée afin que la reconnaissance des constituants d'un mélange soit complète. Cette identification est précieuse et elle vient compléter la reconnaissance d'un pigment unique dans une couche picturale couramment réalisée avec le même appareil. Les deux reconnaissances se font à partir du même spectre expérimental, elles sont donc parfaitement complémentaires.

Par ailleurs, ces coefficients d'absorption et de diffusion vont permettre de modéliser la propagation des flux lumineux dans les couches picturales et, en particulier, d'envisager la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées (*chapitre IV. Couches picturales stratifiées : modélisation de l'aspect visuel*).



© Jean Pierre Braz

Reprises : émulsion blanche composée de blanc de plomb lié
avec un mélange de colle, d'huile de lin et de résine
Première couche

IV. MODELISATION DE L'ASPECT VISUEL DES COUCHES PICTURALES STRATIFIEES

| | | |
|----|--|-----|
| 1. | DESCRIPTION DES ECHANTILLONS | 119 |
| A. | Préparation des échantillons | 119 |
| B. | Mesures expérimentales | 122 |
| 2. | MODELISATION PAR AFM..... | 124 |
| 3. | VALIDATION DE LA MODELISATION : COMPARAISON AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES | 126 |
| 4. | INFLUENCE DE L'ANGLE D'OBSERVATION | 128 |
| A. | Spectres de réflexion diffuse | 128 |
| B. | Coordonnées colorimétriques..... | 131 |
| 5. | INFLUENCE DE L'EPaisseur DE LA COUCHE SUPERIEURE | 133 |
| A. | Spectres de réflexion diffuse | 133 |
| B. | Coordonnées colorimétriques..... | 136 |
| 6. | COMPARAISON ENTRE L'ASPECT VISUEL DE COUCHES PICTURALES STRATIFIEES ET DE MELANGES PIGMENTAIRES..... | 138 |

Introduction

Une peinture est composée de plusieurs couches stratifiées. En effet, pour l'artiste, la première étape dans son processus de création est la réalisation d'une couche de préparation. Très souvent cette couche est réalisée par le peintre en plusieurs étapes. L'objectif est d'aboutir à un fond uniforme, épais et opaque sur lequel les couches picturales sont déposées. Ce fond est souvent blanc mais il peut également être d'une autre couleur claire. Il peut avoir un rôle important sur l'apparence finale de l'œuvre. Une ou plusieurs couches picturales sont ensuite déposées sur cette couche de préparation. La peinture est ainsi un système multicouche où chaque élément est caractérisé, entre autre, par ses pigments qui vont lui conférer sa couleur. L'apparence visuelle de l'œuvre est la conséquence de cette structure complexe. Un exemple de ces différentes étapes dans la réalisation d'une peinture est donné avec l'œuvre de Jean-Pierre Brazz qui est présentée en tête de chaque chapitre de ce manuscrit.

D'un point de vue physique, afin de comprendre l'apparence visuelle d'une peinture, il faut s'intéresser à la propagation de la lumière dans ce matériau et plus particulièrement à l'interaction entre la lumière et la matière. Une couche picturale s'apparente à un milieu contenant des centres diffuseurs, les pigments. Pour modéliser les flux lumineux dans une couche picturale, il est tout d'abord nécessaire d'établir un bilan des flux dans une couche d'épaisseur élémentaire. Cela permet d'établir l'équation de transfert radiatif (ETR). Dans notre cas, la résolution de cette équation avec ses conditions limites est alors effectuée par la méthode de la fonction auxiliaire (AFM). La mise en équation de l'ETR ainsi que sa résolution par l'AFM sont détaillées dans le *chapitre II*. Le but est ici de s'intéresser au cas particulier, mais largement répandu dans les œuvres d'art, des couches picturales stratifiées et de modéliser leur aspect visuel à l'aide de cette méthode. Dans le cadre de la modélisation des flux lumineux dans les couches picturales, l'AFM a déjà permis de modéliser l'aspect des glacis des Primitifs Flamands [Simonot, 2002; Simonot, 2004] constitués seulement d'une couche picturale, très faiblement concentrée, sur un fond lambertien. Le cas des couches stratifiées colorées non-diffusantes, tels que les encres et les colorants, a déjà été étudié à partir du modèle de Williams-Clapper, avec la loi d'absorption de Beer et les conditions de Fresnel aux interfaces [Simonot, 2006]. Il s'agit ici d'étendre l'étude aux couches picturales, donc composées de centres diffuseurs, stratifiées. Les résultats de la modélisation sont comparés à des mesures expérimentales afin de valider la méthode. A partir de cette validation, il est alors possible de faire varier certains paramètres, comme l'angle d'observation ou l'épaisseur afin d'évaluer leur influence sur l'aspect visuel de ces couches picturales stratifiées.

Dans cette partie, le but est de valider notre approche théorique en confrontant les résultats de la modélisation avec des mesures expérimentales. Afin d'assurer la pertinence de cette comparaison dans le cadre de la compréhension de l'aspect visuel des œuvres d'art, la réalisation des échantillons est confiée à un artiste. Les spectres de réflexion diffuse sont alors mesurés expérimentalement (1. *Description des échantillons*). Le modèle utilisé ainsi que les paramètres nécessaires à sa mise œuvre sont alors décrits brièvement (2. *Modélisation par AFM*). Puis, les résultats de la modélisation sont présentés et comparés aux mesures expérimentales. Le calcul de l'écart-type entre les spectres de réflexion diffuse expérimentaux et calculés permet de valider la modélisation des spectres des couches picturales stratifiées (3. *Validation de la modélisation : comparaison avec les données expérimentales*). A partir de cette modélisation, et parce que la méthode de la fonction auxiliaire permet de réaliser une discrétisation angulaire des flux émergents du matériau, l'influence de l'angle d'observation sur l'apparence visuelle est étudiée (4. *Influence de l'angle d'observation*). Dans le cas des couches stratifiées, la couche supérieure est la première rencontrée par la lumière incidente sur la peinture. Son rôle prépondérant sur l'aspect visuel de l'œuvre, via son épaisseur, est

alors étudié (5. *Influence de l'épaisseur de la couche supérieure*). L'ensemble de cette étude sur la modélisation de l'apparence visuelle des couches picturales stratifiées est également présenté dans l'article [Latour, 2007].

Finalement, pour compléter cette étude des couches picturales stratifiées, il paraît intéressant de comparer cette technique picturale à celle des mélanges de pigments. Il s'agit d'étudier dans quelle mesure les couleurs obtenues par un mélange de pigments diffèrent de celles issues de couches stratifiées composées des mêmes pigments (6. *Comparaison entre l'aspect visuel de couches picturales stratifiées et de mélanges*).

1. Description des échantillons

La compréhension de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées nécessite un modèle physique pour décrire l'interaction entre la lumière et la matière dans un matériau diffusant. Le principe de la modélisation est présenté dans le *chapitre II*. La validation d'un modèle passe alors par la comparaison des résultats avec des mesures physiques. Pour cette comparaison, étant donné le contexte général de cette étude, il nous est apparu important de travailler avec des échantillons qui soient proches dans leur constitution des œuvres d'art. La collaboration avec un artiste était donc indispensable. Jean-Pierre Braza a accepté de préparer des échantillons avec la rigueur, la précision et la passion dont il fait habituellement preuve dans ses réalisations.

Comme il est indispensable de connaître la composition exacte des couches picturales pour effectuer la modélisation, les peintures sont préparées à partir des pigments en poudre et non pas des peintures prêtes à l'emploi en tube. Les mêmes pigments vont également être utilisés pour déterminer leurs coefficients d'absorption et de diffusion, nécessaires à la modélisation de flux lumineux.

A. Préparation des échantillons

Les échantillons sont réalisés sur des supports en bois qui sont dans un premier temps encollés avec de la colle de peau de lapin. Vient ensuite l'étape d'enduction réalisée avec un mélange de craie et de colle de peau. Une fois la couche d'enduction déposée, l'artiste attend quelques jours que la couche soit sèche puis la ponce légèrement. Il effectue alors un nouveau dépôt qui est également poncé après séchage. Le peintre obtient ainsi un fond uniforme blanc et mat, en réalité lui-même constitué de plusieurs couches successives.

Quatre types de pigments sont sélectionnés pour réaliser les couches picturales colorées de ces échantillons. Ayant toujours à l'esprit le contexte de cette étude, ces pigments sont des pigments historiques largement utilisés par les peintres. Par ailleurs, leurs caractéristiques spectrales sont différentes, afin que les échantillons aient des apparences visuelles distinctes. Le *Tableau IV-1* indique les pigments sélectionnés pour la préparation des échantillons.





| Photo | Nom du pigment | Pigmentier | Composition chimique |
|---|--------------------------------|------------|-------------------------|
|  | Jaune de plomb-étain de type I | Kremer | Pb_2SnO_4 |
|  | Vermillon | Kremer | HgS |
|  | Bleu outremer sombre | Kremer | $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$ |
|  | Vert émeraude | Kremer | $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ |

Tableau IV-1 : Pigments utilisés pour la réalisation des échantillons bi-couches

La pâte picturale est préparée avec de l'huile de lin cuite pour assurer une bonne siccativité des couches picturales déposées. L'artiste ajoute parfois quelques gouttes d'essence de térébenthine lorsque que la pâte n'est pas assez liquide afin de permettre une application plus facile de la couche picturale. L'essence de térébenthine s'évapore au cours du séchage et n'est donc plus présente lorsque la couche est sèche. La peinture est déposée au pinceau sur la couche de préparation blanche. Lorsque cette première couche est sèche, une seconde, d'une autre couleur est déposée. Toutes les combinaisons sont réalisées à partir des quatre pigments sélectionnés. La Fig. IV-1 présente la structure des échantillons réalisés dans le cas d'une couche inférieure de vert émeraude, avec l'un des trois autres pigments formant la couche supérieure.

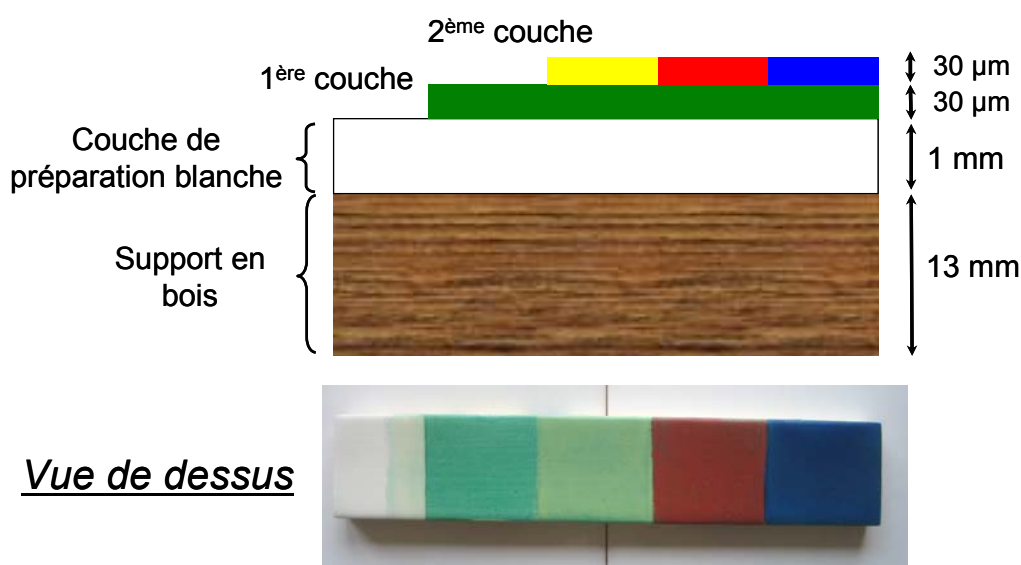


Fig. IV-1 : Représentation stratigraphique et photo des échantillons préparés

Les épaisseurs des différentes couches indiquées sur cette figure ne sont que des ordres de grandeur. Dans le cadre de la modélisation, l'épaisseur des couches picturales intervient et ce point est alors discuté précisément. Le peintre a également pris soin de réaliser des

peintures dont la concentration volumique pigmentaire est faible. Les couches picturales respectent donc les conditions de validité de l'ETR. Néanmoins, nous ne connaissons pas la valeur exacte de cette concentration. Il faut également souligner que cette condition de faible concentration volumique pigmentaire correspond au cas général des peintures préparées par les artistes. Ainsi, cette contrainte ne nous éloigne pas du contexte des œuvres d'art.

La couche de préparation blanche ainsi que la première couche de peinture déposée, qui correspond donc à la couche inférieure au niveau de la stratigraphie de l'échantillon, ont été laissées apparentes (sur la partie gauche de la photo de la *Fig. IV-1*). Les spectres de réflexion diffuse de la couche de préparation et de chaque couche picturale seule sur le fond blanc pourront ainsi être mesurés expérimentalement.

La *Fig. IV-2* est une photo de l'ensemble des échantillons préparés par Jean-Pierre Brazz et sur lesquels sont réalisées les comparaisons entre la modélisation de l'aspect visuel et les mesures des spectres de réflexion diffuse.

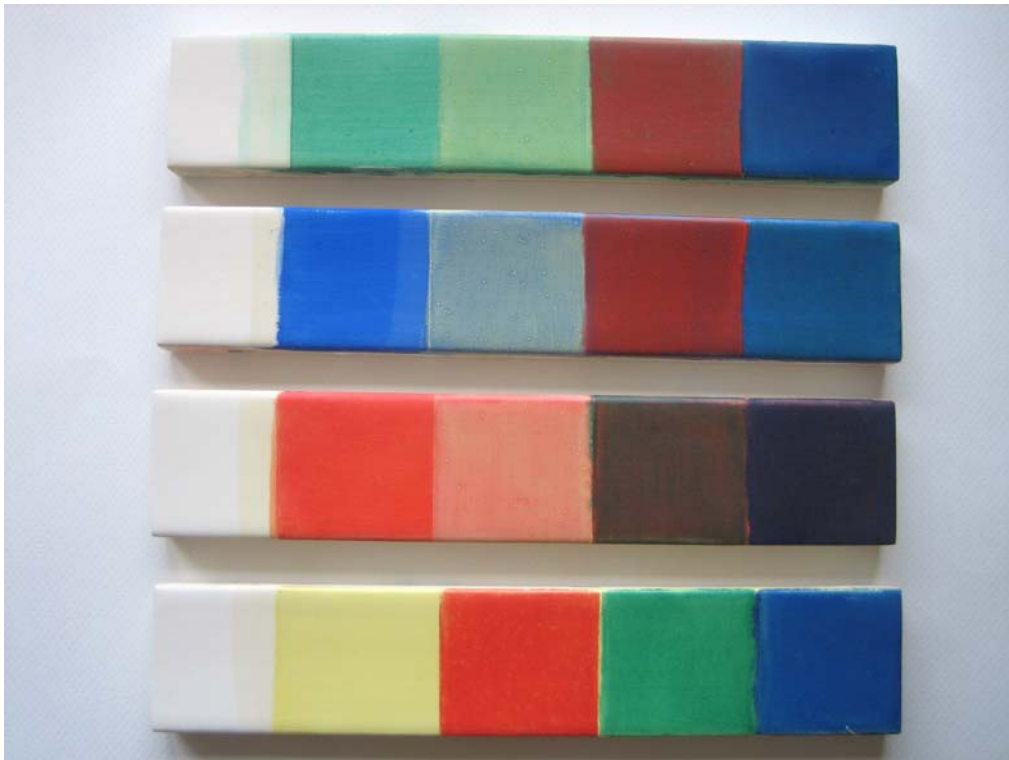


Fig. IV-2 : Ensemble des échantillons préparés par Jean-Pierre Brazz

B. Mesures expérimentales

La modélisation, à partir de l'étude de la propagation des flux dans le milieu composé de centres diffuseurs, permet d'exprimer le facteur de réflectance des peintures pour chacune de des longueurs d'onde dans le domaine visible. Expérimentalement, il s'agit donc de mesurer le spectre de réflexion diffuse des échantillons sur ce domaine spectral.

La configuration de mesure choisie pour cette étude est un faisceau incident collimaté et normal à la surface de l'échantillon. La lumière émergente du matériau est recueillie dans le demi-espace au-dessus de la surface de l'échantillon. Les mesures sont donc effectuées avec le spectromètre Cary 5 équipé d'une sphère d'intégration. L'ensemble de la lumière réfléchi et diffusée par l'échantillon est ainsi mesurée, y compris en particulier la réflexion spéculaire. La surface éclairée par la lumière incidente sur l'échantillon est une tache rectangulaire de 9 mm sur 5 mm. A cette échelle, on peut considérer que toutes les irrégularités de forme, comme les agrégats de pigments, sont beaucoup plus petites que la surface éclairée. Les peintures sont donc considérées homogènes. La précision expérimentale sur la mesure du facteur de réflectance avec ce dispositif est de l'ordre de 0,5 % avec une résolution spectrale de 0,1 nm.

A titre d'exemple, les mesures effectuées sur les échantillons bi-couches composés de vert émeraude et de vermillon sont présentées. Les spectres de réflexion diffuse de chaque couche picturale individuelle ainsi que ceux des couches stratifiées, vert sur vermillon et vermillon sur vert, sont présentés sur la *Fig. IV-3*. De même, les spectres de réflexion diffuse issus des couches picturales stratifiées composées de vermillon et de bleu outremer apparaissent sur la *Fig. IV-4*.

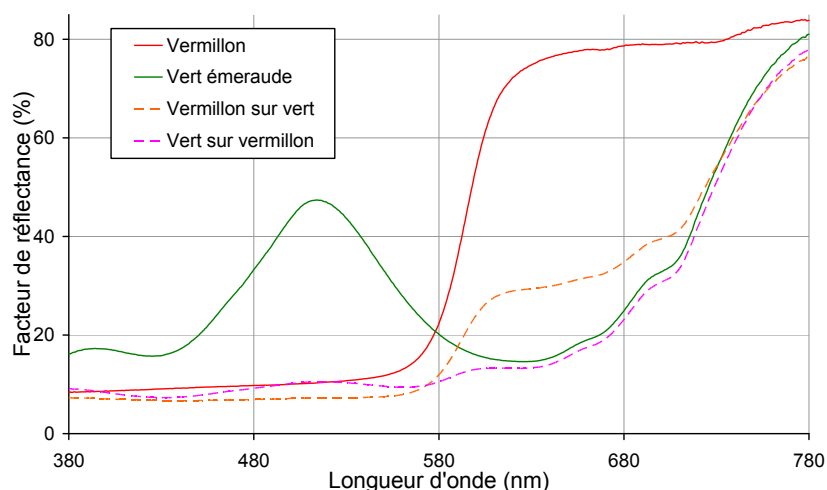


Fig. IV-3 : Spectres de réflexion diffuse du vert émeraude, du vermillon et des couches stratifiées réalisées à partir de ces pigments

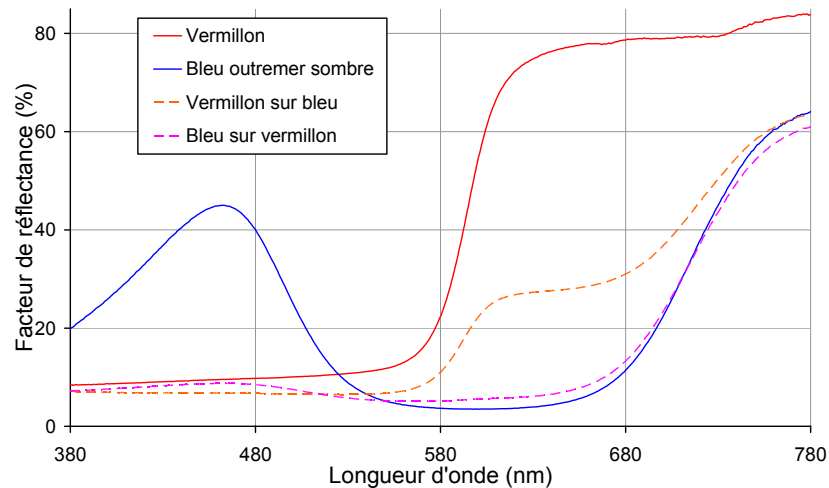


Fig. IV-4 : Spectres de réflexion diffuse du vermillon, du bleu outremer sombre et des couches stratifiées réalisées à partir de ces pigments

Le premier constat concerne les spectres de réflexion diffuse des couches picturales stratifiées. Leur observation (en pointillé sur les Fig. IV-3 et Fig. IV-4) comparée à celle des couches picturales individuelles (en trait plein) permet d'en déduire que le spectre de réflexion diffuse d'un échantillon bi-couche ne correspond pas à une combinaison linéaire des spectres de chaque couche. Cette constatation justifie la nécessité de modéliser l'aspect visuel des couches picturales stratifiées par la théorie du transfert radiatif. Celle-ci permet en effet de rendre compte des effets de la diffusion multiple de la lumière dans les couches picturales. Par ailleurs, les spectres de réflexion diffuse des deux combinaisons de couches stratifiées sont différents. Dans chaque cas, les caractéristiques spectrales de la couche supérieure sont prépondérantes sur le spectre de l'ensemble. En effet, la lumière est davantage absorbée et diffusée par la couche supérieure qui est le premier milieu rencontré par la lumière incidente. Toutefois, l'influence de la couche inférieure sur le spectre de réflexion diffuse n'est pas pour autant négligeable, d'où l'intérêt de modéliser la propagation des flux dans les couches picturales stratifiées et l'utilisation de ces couches stratifiées par les peintres pour obtenir l'effet visuel souhaité.

En fait, après enregistrement de l'ensemble des spectres expérimentaux, il s'avère que sur les douze échantillons préparés par l'artiste, trois ne présentent aucun intérêt pour ce travail car les spectres observés correspondent simplement à ceux de la couche picturale présente en surface. Ces couches sont trop opaques pour que la couche inférieure puisse influencer l'aspect visuel de l'ensemble. Ainsi, la comparaison entre la modélisation et les mesures expérimentales est effectuée sur neuf échantillons.

2. Modélisation par AFM

Le principe de la modélisation des flux diffusés par un milieu hétérogène composé de centres diffuseurs a été exposé dans le *chapitre II*. Dans certaines conditions de validité (milieu faiblement concentré, répartition aléatoire des centres diffuseurs, tailles des particules grandes devant la longueur d'onde, lumière incidente incohérente) (voir *paragraphe II.4.B.*) et selon les hypothèses simplificatrices relatives aux pigments dispersés dans un medium (répartition en taille et en forme des pigments aléatoire), il est possible, à partir d'un bilan de flux diffus sur une tranche élémentaire du milieu diffusant, d'établir l'équation de transfert radiatif (ETR) (voir *paragraphe II.7.*) :

$$\frac{df^\pm(\mu, \tau)}{d\tau} = \mp \frac{f^\pm(\mu, \tau)}{|\mu|} \pm \frac{\omega}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\int_{\mu'=0}^1 \frac{f^+(\mu', \tau) + f^-(\mu', \tau)}{|\mu'|} 2\pi d\mu' + F(\tau) \right] \quad (1)$$

avec ω : albédo

τ : épaisseur optique

F : flux collimatés

f^+ et f^- : flux diffus orientés selon les directions positives et négatives de l'axe z

$\mu = \cos \theta$ et $\mu' = \cos \theta'$: angles entre les différents flux et la direction z

La *Fig. IV-5* schématise les différents paramètres et variables utilisés pour l'écriture de l'ETR. Sa résolution est alors réalisée selon la méthode de la fonction auxiliaire (AFM) décrite dans le *paragraphe II.7.*

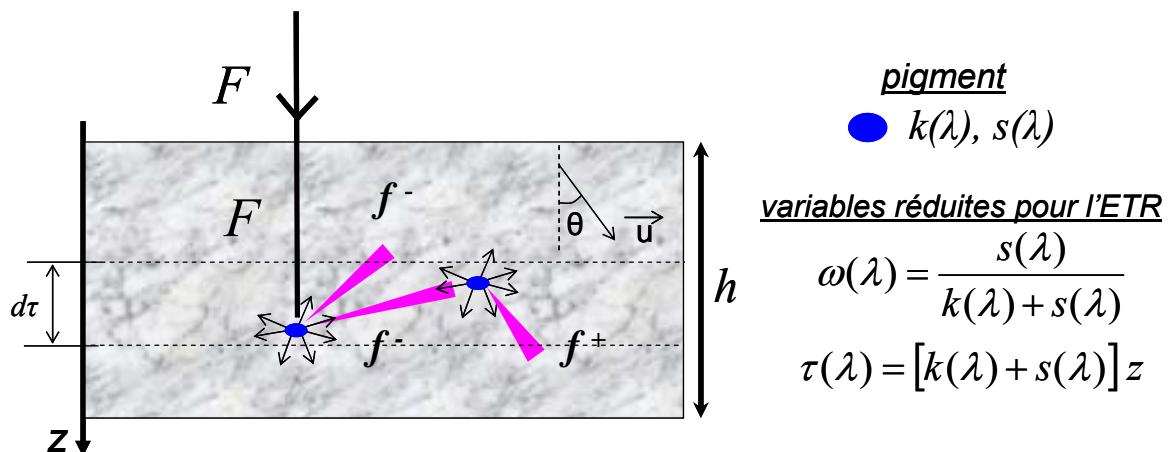


Fig. IV-5 : Notations utilisées dans l'équation de transfert radiatif et variables réduites utilisées pour sa résolution par la méthode de la fonction auxiliaire

Pour effectuer la modélisation des flux lumineux émergents des couches picturales stratifiées, il est indispensable de connaître les différents paramètres qui interviennent dans l'ETR. Ils caractérisent chaque couche picturale (*Fig. IV-6*).

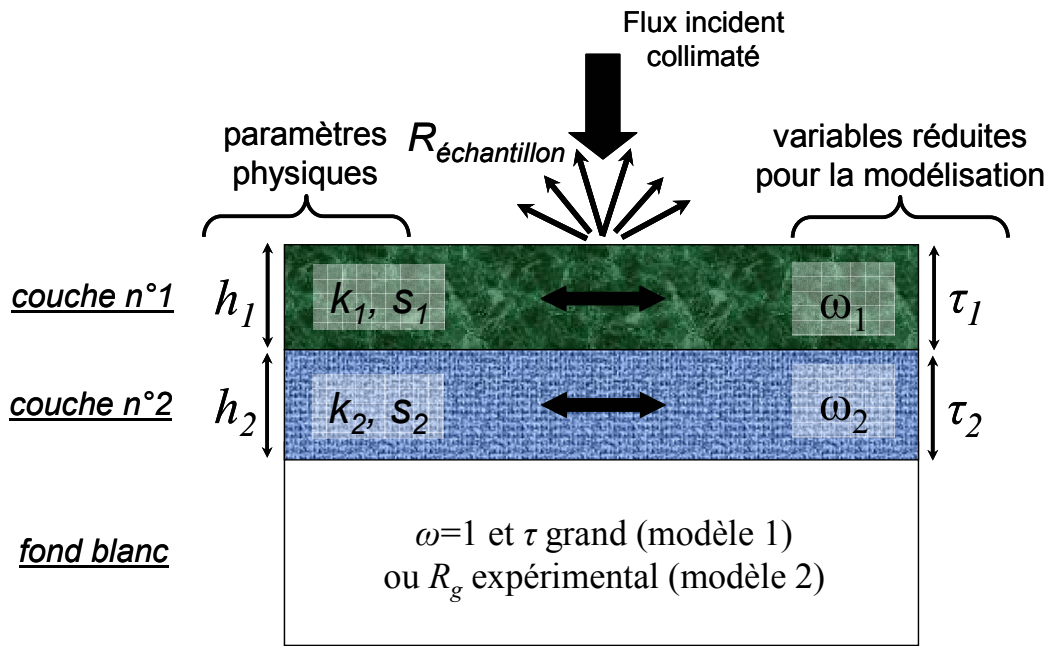


Fig. IV-6 : Paramètres intervenant dans la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées

Les paramètres d'entrée intervenant dans le programme de modélisation aboutissant au facteur de réflectance du milieu sont l'albédo $\omega(\lambda)$ et l'épaisseur optique $\tau(\lambda)$. Ces variables réduites se déduisent du couple $[k(\lambda), s(\lambda)]$ de chaque pigment et de l'épaisseur physique h de chaque couche.

Il est donc nécessaire de connaître les coefficients d'absorption $k(\lambda)$ et de diffusion $s(\lambda)$ des pigments qui constituent les couches picturales. Pour la détermination de ces coefficients, les échantillons sont préparés spécifiquement selon le protocole mis en place dans le *chapitre III*. Les coefficients d'absorption et de diffusion sont des grandeurs relatives à la concentration volumique pigmentaire. Les coefficients déterminés sont donc proportionnels à la concentration des échantillons réalisés dans le cadre de la constitution de la base de données. Or, la modélisation porte sur des échantillons préparés indépendamment par l'artiste. La concentration volumique pigmentaire est donc a priori distincte dans ces deux familles d'échantillons. L'épaisseur optique permet de tenir compte de cette différence de concentration et sert ainsi de variable d'ajustement dans le cadre de la modélisation. Ce paramètre est en effet proportionnel, d'une part, à l'épaisseur mais, d'autre part, à la concentration volumique de centres diffuseurs.

Les échantillons réalisés par l'artiste possèdent toujours le même fond, une couche de préparation blanche et très épaisse par rapport aux couches picturales supérieures. Deux modèles sont proposés pour modéliser ce fond blanc. La couche du fond peut être considérée comme une couche très épaisse et non absorbante, elle est alors caractérisée par un albédo constant égal à 1 sur tout le domaine visible (*modèle 1*). C'est équivalent à considérer que la couche de préparation possède un facteur de réflectance constant d'une valeur de 100 % sur l'ensemble du domaine visible. La couche de préparation peut également être caractérisée par son spectre de réflexion diffuse (*modèle 2*). La condition limite intervenant entre la couche picturale inférieure et le fond lors de la résolution de l'ETR est alors un fond lambertien dont le facteur de réflectance est mesuré expérimentalement. Les expressions des conditions limites relatives sont détaillées dans le *paragraphe II.7* dans le cadre de la description de la résolution selon l'AFM.

3. Validation de la modélisation : comparaison avec les données expérimentales

Un programme écrit en Fortran permet la résolution de l'ETR par AFM. Pour chacune des couches picturales du système bi-couche, l'épaisseur initiale est prise égale à 30 μm . Ensuite, cette valeur est ajustée pour chaque couche colorée. Cet ajustement permet de tenir compte d'une part de l'épaisseur réelle des couches picturales des échantillons et d'autre part de la concentration pigmentaire volumique, donc, du nombre de centres diffuseurs contenus dans chaque couche.

Cette modélisation est réalisée à une longueur d'onde donnée. Afin de reconstituer un spectre de réflexion diffuse, la résolution est effectuée entre 380 et 780 nm avec un pas de 5 nm. Les spectres de réflexion diffuse expérimentaux des échantillons vermillon sur bleu outremer, vert émeraude sur bleu outremer et bleu outremer sur jaune de plomb étain sont présentés sur les Fig. IV-7, Fig. IV-8 et Fig. IV-9 (a), puis la comparaison entre le spectre expérimental des couches stratifiées et les spectres calculés selon les deux modèles envisagés pour le fond apparaissent sur les figures (b).

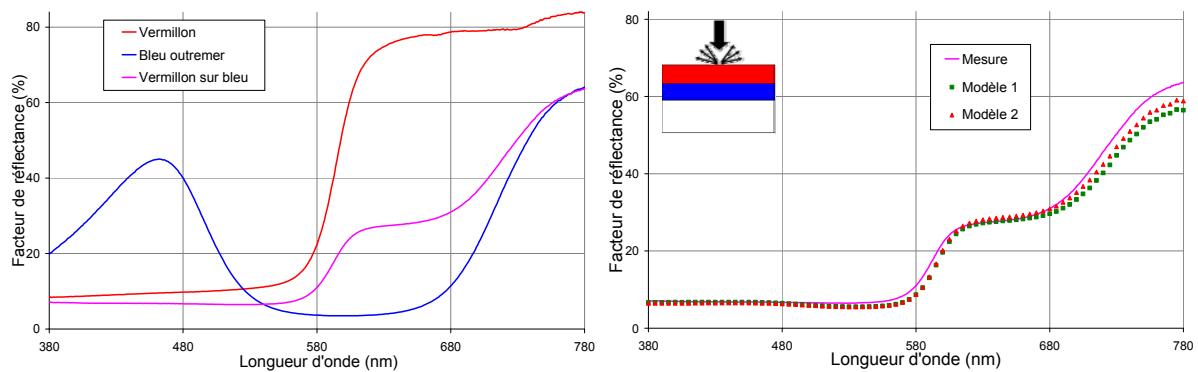


Fig. IV-7 : (a) Spectres de réflexion diffuse expérimentaux du bleu outremer, du vermillon et des couches stratifiées - (b) Comparaison entre le spectre de réflexion diffuse expérimental et ceux obtenus à partir de la modélisation

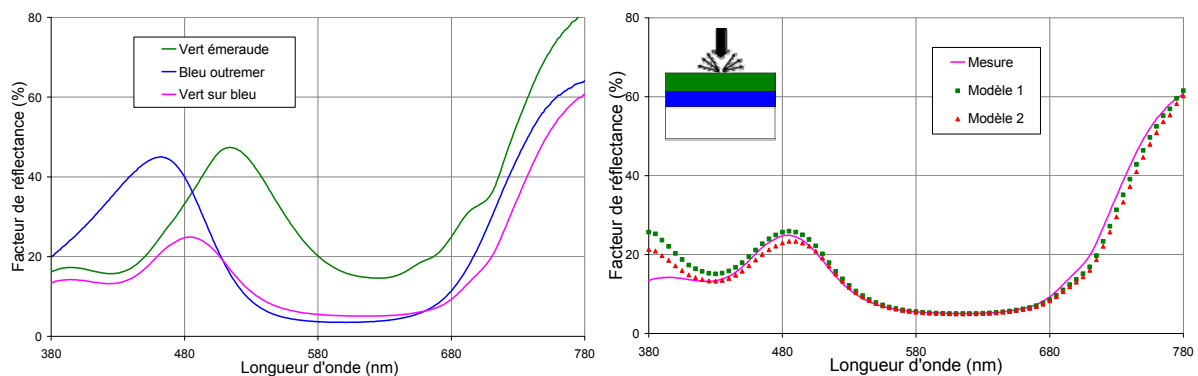


Fig. IV-8 : (a) Spectres de réflexion diffuse expérimentaux du vert émeraude, du bleu outremer et des couches stratifiées - (b) Comparaison entre le spectre de réflexion diffuse expérimental et ceux obtenus à partir de la modélisation

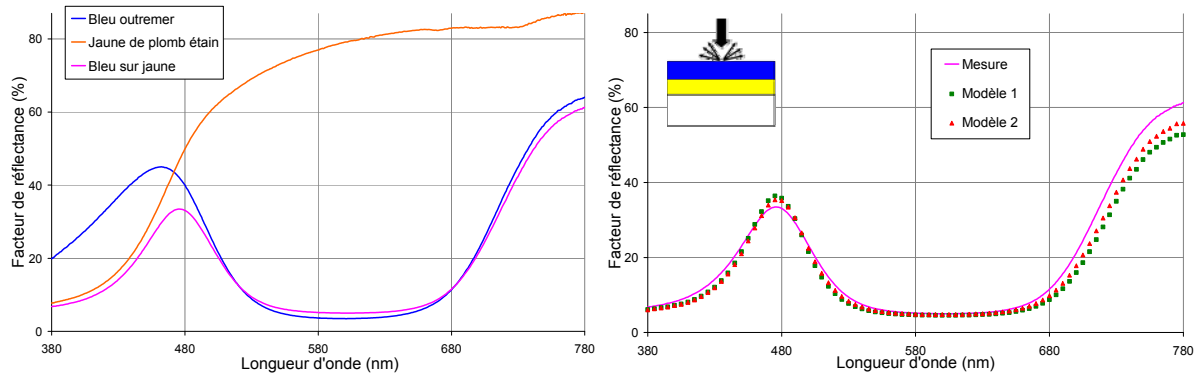


Fig. IV-9 : (a) Spectres de réflexion diffuse expérimentaux du bleu outremer, du jaune de plomb étain et des couches stratifiées - (b) Comparaison entre le spectre de réflexion diffuse expérimental et ceux obtenus à partir de la modélisation

Pour les trois échantillons mesurés, les spectres de réflexion diffuse expérimentaux sont très différents. Les résultats de la modélisation sont proches dans tous les cas des spectres expérimentaux. En effet, les maxima et les ruptures de pente sont situés aux mêmes longueurs d'onde, assurant ainsi les mêmes caractéristiques spectrales. Par ailleurs, les deux modèles pour caractériser le fond aboutissent à des résultats similaires. Des résultats équivalents au niveau de la corrélation entre les mesures et les résultats de la modélisation sont obtenus pour l'ensemble des neuf échantillons.

Afin de quantifier la précision de la modélisation et de comparer les résultats obtenus selon les deux modèles concernant la couche de fond, les écart-types entre les spectres modélisés et les spectres expérimentaux sont calculés pour l'ensemble des neuf échantillons. Le *Tableau IV-2* donne ces valeurs d'écart-type selon que le fond soit assimilé à une couche parfaitement diffusante et non absorbante d'albédo égal à 1 (*modèle 1*) ou qu'il soit considéré comme étant lambertien et pris en compte via son facteur de réflectance mesuré expérimentalement (*modèle 2*).

| Echantillons | ε_1 (modèle 1) (%) | ε_2 (modèle 2) (%) |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Jaune sur vermillon | $4,04 \cdot 10^{-2}$ | $4,13 \cdot 10^{-2}$ |
| Bleu sur vermillon | $1,30 \cdot 10^{-2}$ | $0,77 \cdot 10^{-2}$ |
| Vert sur vermillon | $2,68 \cdot 10^{-2}$ | $3,06 \cdot 10^{-2}$ |
| Bleu sur jaune | $3,76 \cdot 10^{-2}$ | $2,52 \cdot 10^{-2}$ |
| Vermillon sur vert | $3,03 \cdot 10^{-2}$ | $3,01 \cdot 10^{-2}$ |
| Bleu sur vert | $2,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,66 \cdot 10^{-2}$ |
| Vert sur bleu | $2,93 \cdot 10^{-2}$ | $2,47 \cdot 10^{-2}$ |
| Vermillon sur bleu | $2,88 \cdot 10^{-2}$ | $1,89 \cdot 10^{-2}$ |
| Jaune sur bleu | $6,82 \cdot 10^{-2}$ | $6,87 \cdot 10^{-2}$ |

Tableau IV-2 : Ecart-types calculés entre les spectres de réflexion diffuse expérimentaux et modélisés selon les deux modèles envisagés pour le fond

L'étude des écart-types permet de conclure qu'il existe une bonne concordance entre les spectres expérimentaux et modélisés. Par ailleurs, les résultats ne dépendent pas du modèle utilisé pour prendre en compte le fond, ce qui confirme le bon accord graphique des spectres observé précédemment. Ainsi, il n'existe pas de différence au niveau de la modélisation selon

que la couche de préparation est considérée comme une couche épaisse d'albédo constant et égale à 1 ou comme un fond lambertien dont le facteur de réflectance est mesuré expérimentalement. En fait, dans un cas le facteur de réflectance vaut 100 % sur tout le domaine visible et dans l'autre, expérimentalement, la valeur est constante et de l'ordre de 80 %. Cette différence de 20 % sur le facteur de réflectance du fond est donc négligeable sur les flux émergents des échantillons. Les deux cas sont équivalents en tant que condition aux limites intervenant dans la modélisation, ils peuvent donc être utilisés indifféremment dans la suite de ce chapitre.

La modélisation des spectres de réflexion diffuse des couches stratifiées par la méthode de la fonction auxiliaire est validée par la comparaison avec des mesures expérimentales. A partir de cette validation, il est désormais possible de réaliser la modélisation dans différentes configurations afin d'étudier l'influence de l'angle d'observation. Par ailleurs, la modélisation peut être effectuée en faisant varier l'un des paramètres du milieu. Il s'agit alors d'étudier par exemple l'influence de l'épaisseur de la couche supérieure sur l'aspect visuel des couches picturales stratifiées.

4. Influence de l'angle d'observation

La configuration utilisée dans le paragraphe précédent pour la validation de la modélisation des flux dans une couche picturale stratifiée considère un flux incident collimaté et normal à la surface de l'échantillon. Les flux émergents de l'échantillon sont par ailleurs intégrés sur tout le demi-espace au-dessus de la peinture. Or, cette configuration ne correspond pas à la situation réelle de l'observation d'une peinture. Certes, la lumière incidente peut être considérée comme collimatée dans certaines conditions d'éclairage mais l'observateur voit toujours un objet selon une direction donnée et dans un angle de solide de vue limité.

Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, de nombreux spectromètres industriels permettent de réaliser des mesures en configuration bi-directionnelle. Il est alors possible de choisir l'angle d'incidence et l'angle d'observation. Il apparaît donc intéressant d'effectuer de nouvelles modélisations en faisant varier l'angle des flux émergents de l'échantillon. L'AFM permet de réaliser cette discrimination puisque les flux sont calculés pour chacune des directions de l'espace. Le modèle 1 est utilisé pour cette modélisation (couche de préparation équivalente à une couche épaisse d'albédo constant égal à 1 sur l'ensemble du spectre visible) et les caractéristiques des couches picturales sont identiques à celles utilisées dans la partie précédente.

A. Spectres de réflexion diffuse

La modélisation du facteur de réflectance en fonction de l'angle d'observation est étudiée dans le cas d'un flux incident collimaté et normal à la surface de l'échantillon. La modélisation de la propagation des flux dans le milieu hétérogène composé de centres diffuseurs est identique à celle présentée dans le *paragraphe II.7.* La seule différence réside dans l'expression finale des flux émergents. Au lieu de sommer l'ensemble des flux émergents du milieu diffusant, les valeurs de ces flux sont enregistrées selon différents angles. Pour chaque échantillon, les angles d'observation choisis sont compris entre 0 et 80° avec un pas de 20°. Les *Fig. IV-10*, *Fig. IV-11* et *Fig. IV-12* montrent les spectres modélisés de

réflexion diffuse des échantillons bi-couches de vermillon sur bleu outremer, vert émeraude sur bleu outremer et bleu outremer sur jaune de plomb étain en fonction de l'angle d'observation.

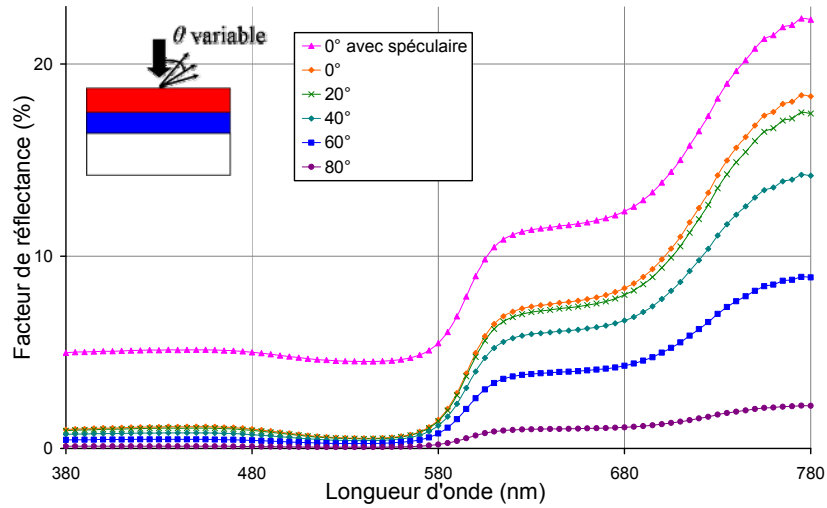


Fig. IV-10 : Spectres de réflexion diffuse du vermillon sur du bleu outremer en fonction de l'angle d'observation

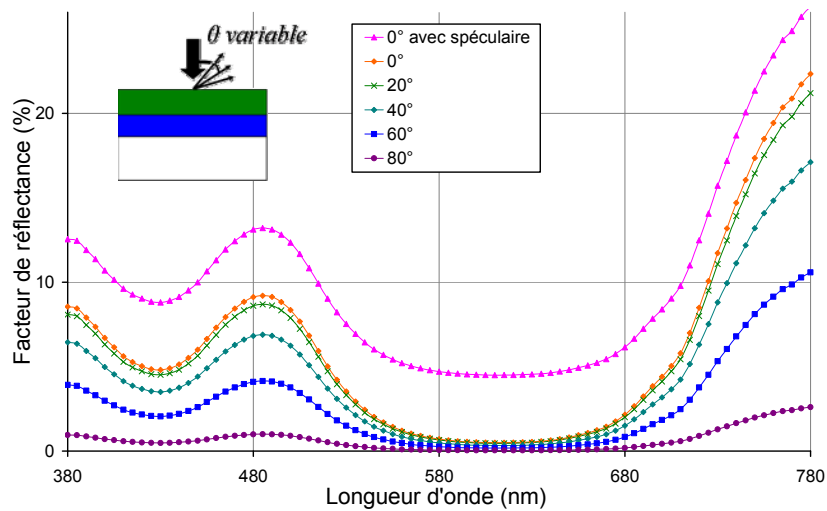


Fig. IV-11 : Spectres de réflexion diffuse du vert émeraude sur du bleu outremer en fonction de l'angle d'observation

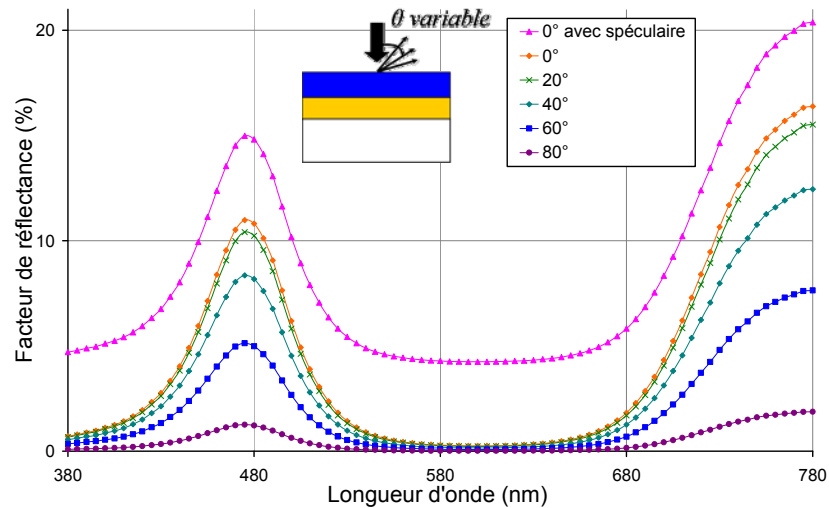


Fig. IV-12 : Spectres de réflexion diffuse du bleu outremer sur du jaune de plomb étain en fonction de l'angle d'observation

Ces spectres peuvent être comparés à ceux présentés dans le paragraphe précédent, les Fig. IV-7, Fig. IV-8 et Fig. IV-9, qui correspondent aux mêmes échantillons, mais dans une configuration où l'ensemble des flux émergents de l'échantillon est intégré dans le demi-espace au-dessus de l'échantillon. Les valeurs du facteur de réflectance obtenues avec une discrimination angulaire sont systématiquement inférieures aux précédentes, autour de 10 % contre 30 à 40 % dans le cas des flux totaux intégrés. En effet, les spectres de réflexion diffuse correspondent chacun à une direction donnée dans un angle solide unité, alors que dans la partie précédente les flux sont intégrés sur tout le demi-espace, soit un angle de solide de 2π , et donnent donc lieu à des flux plus importants. Par contre les caractéristiques spectrales sont identiques quelle que soit la configuration choisie. Les extrema et les ruptures de pente des spectres se retrouvent aux mêmes longueurs d'onde.

Dans la direction normale à la surface de l'échantillon la réflexion spéculaire due à l'interface entre la peinture et l'air s'ajoute à la réflexion diffuse sur l'ensemble des longueurs d'onde. Les valeurs du facteur de réflectance sont alors largement supérieures à celles obtenues dans les autres configurations. La réflexion spéculaire est la conséquence de la différence d'indice de réfraction entre l'air et la peinture. Or, dans le domaine visible, la dispersion de ces matériaux est négligeable, les indices sont donc considérés constants. Ainsi pour un faisceau incident sur une interface air ($n_{air} = 1$)/liant ($n_{liant} = 1,5$) de direction normale à cette interface, le coefficient de réflexion de Fresnel R s'exprime selon la relation suivante :

$$R_{air \rightarrow liant} = \frac{(n_{liant} - n_{air})^2}{(n_{liant} + n_{air})^2}$$

Le calcul aboutit à une valeur de 4 % pour ce coefficient de réflexion dans ces conditions. Cette valeur correspond à la translation observée sur le facteur de réflectance quelle que soit la longueur d'onde lorsque la réflexion spéculaire est prise en compte dans la modélisation. Lorsque l'angle d'observation augmente, les valeurs du facteur de réflectance diminuent pour devenir négligeables aux angles élevés. Par contre, les caractéristiques spectrales apparaissent indépendantes de cet angle d'observation. La décroissance du facteur de réflectance s'explique par celle du coefficient de transmission de Fresnel entre le liant et l'air en fonction de l'angle. Donc, pour les grands angles d'observation, peu de flux sont transmis dans l'air, d'où un facteur de réflectance plus faible de l'échantillon.

B. Coordonnées colorimétriques

Une approche plus concrète de l'influence de l'angle d'observation sur l'apparence visuelle des couches picturales stratifiées consiste à étudier leurs coordonnées colorimétriques. Elles sont calculées à partir des spectres précédents selon le standard CIE Lab 1984 de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) avec un illuminant D65 et pour un observateur standard à 2°. Trois coordonnées sont ainsi obtenues : la clarté L^* dont la valeur est comprise entre 0 pour le noir et 100 pour le blanc, la valeur a^* qui correspond à l'axe vert-rouge et la valeur b^* qui est l'axe bleu-jaune. Un histogramme (Fig. IV-13) permet de visualiser l'évolution de la clarté L^* en fonction de l'angle d'observation pour les trois échantillons étudiés précédemment.

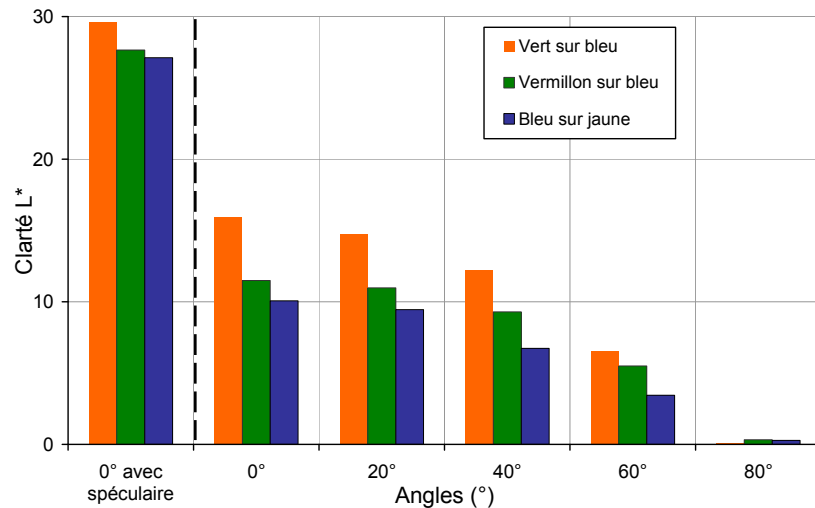


Fig. IV-13 : Evolution de la clarté L^* en fonction de l'angle d'observation pour les couches stratifiées de vert sur bleu, vermillon sur bleu et bleu sur jaune

Pour un angle d'observation normal à la surface de l'échantillon et lorsque l'éclairage est réalisé selon la même direction, la prise en compte de la réflexion spéculaire se manifeste directement sur la valeur de la clarté. La contribution de la réflexion est en effet indépendante de la longueur d'onde. Ainsi la translation de 4 % observée précédemment sur les spectres de réflexion diffuse augmente sensiblement la valeur de la clarté.

En excluant le cas de la réflexion spéculaire, la clarté diminue progressivement lorsque l'angle d'observation augmente, pour devenir quasiment nulle à 80°. Ce résultat est directement lié à la décroissance des spectres de réflexion diffuse avec l'augmentation de l'angle d'observation. Une clarté faible signifie que l'échantillon apparaît donc très foncé à l'observateur qui regarde l'échantillon sous un angle élevé. Ces résultats obtenus sur des échantillons stratifiés seraient identiques pour une couche picturale seule. En effet, la décroissance vient du coefficient de transmission de Fresnel et s'observe quelle que soit la constitution de la peinture, stratifiée ou pas.

Cette étude est complétée par l'observation de l'évolution des coordonnées chromatiques a^* et b^* , directement liées à la notion de couleur (Fig. IV-14).

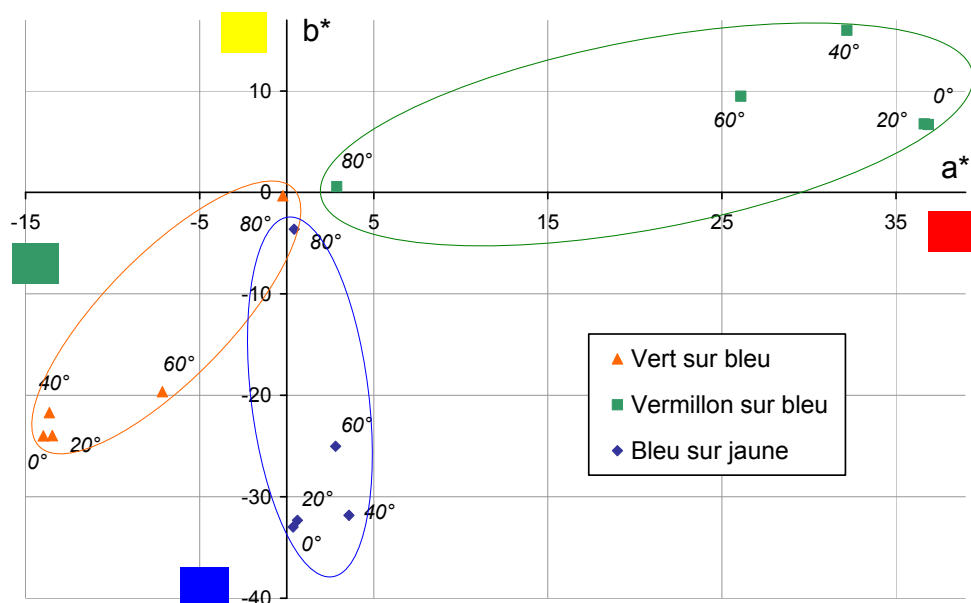


Fig. IV-14 : Coordonnées colorimétriques (a^* , b^*) en fonction de l'angle d'observation pour des peintures stratifiées de vert sur bleu, vermillon sur bleu et bleu sur jaune

Pour les trois échantillons considérés, les valeurs de a^* et b^* diminuent avec l'angle d'observation pour s'approcher de 0 aux angles élevés. Cela signifie que les couleurs se désaturent. En effet, les valeurs nulles de a^* et b^* correspondent à une échelle de gris, plus ou moins clair en fonction de la valeur de la clarté. Pour des angles d'observation compris entre 0 et 40°, la couleur des peintures ne varie pas ou peu. C'est essentiellement à partir de 60° que la couleur s'approche d'une teinte neutre.

Finalement, l'influence de la prise en compte de la réflexion spéculaire sur les coordonnées colorimétriques est présentée dans le *Tableau IV-3*. Les coordonnées L , a^* et b^* sont indiquées ainsi que le chroma C^* qui permet d'évaluer la saturation de la couleur observée. Le chroma, ou saturation, est définie comme la distance dans le diagramme chromatique avec l'origine :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

| Coordonnées | L | a^* | b^* | $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ |
|---|------|-------|-------|--------------------------------|
| <i>Vert émeraude sur bleu outremer</i> | | | | |
| 0° avec spéculaire | 29,6 | -5,5 | -14,7 | 15,7 |
| 0° | 15,9 | -14,0 | -24,0 | 27,8 |
| <i>Vermillon sur bleu outremer</i> | | | | |
| 0° avec spéculaire | 27,7 | 18,7 | 2,4 | 18,8 |
| 0° | 11,5 | 36,9 | 6,7 | 37,5 |
| <i>Bleu outremer sur jaune de plomb étain</i> | | | | |
| 0° avec spéculaire | 27,1 | 1,1 | -18,2 | 18,3 |
| 0° | 10,1 | 0,4 | -33,0 | 33,0 |

Tableau IV-3 : Coordonnées colorimétriques pour les échantillons stratifiés en observation normale à la surface de l'échantillon avec et sans réflexion spéculaire

Si la variation de la clarté a déjà été soulignée lors de la prise en compte de la réflexion spéculaire, celle-ci est également sensible sur les coordonnées chromatiques a^* et b^* . En effet, les valeurs de ces coordonnées s'approchent de l'origine lorsque la réflexion spéculaire est ajoutée aux flux diffus. Le calcul du chroma permet de constater que la réflexion spéculaire désature fortement les couleurs observées. En effet, l'ajout d'une composante constante sur l'ensemble du spectre de réflexion diffuse diminue les caractéristiques spectrales.

Dans le cas d'un éclairage normal à la surface de la peinture, son aspect visuel ne varie pas tant l'angle d'observation est inférieure à 40° . Au-delà, à mesure que l'angle d'observation augmente, les peintures apparaissent moins colorées et plus sombres, pour apparaître grises et foncées aux angles élevés. Néanmoins, la prise en compte de la réflexion spéculaire, lors d'une observation à 0° , modifie ces conclusions, la clarté augmente sensiblement et les couleurs se retrouvent fortement désaturées.

5. Influence de l'épaisseur de la couche supérieure

Les différentes couches picturales jouent un rôle sur l'apparence visuelle d'une peinture. L'artiste joue sur la couleur du fond et sur celle de la couche de surface pour obtenir la couleur finale souhaitée. Il paraît évident que l'épaisseur de la couche de surface va jouer un rôle important sur l'aspect visuel de l'ensemble. Le but de cette partie est d'étudier la variation de la couleur d'un échantillon composé de couches picturales stratifiées en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure.

A. Spectres de réflexion diffuse

Les échantillons sont identiques à ceux présentés dans les paragraphes précédents. Il s'agit de deux couches picturales de composition pigmentaire distincte. Le fond est une surface blanche lambertienne dont le facteur de réflectance est celui mesuré expérimentalement sur les échantillons préparés par Jean-Pierre Brazs. Le flux incident est collimaté et normal à la surface de l'échantillon. La modélisation porte sur les flux diffus totaux issus de l'échantillon intégrés sur le demi-espace. Seule l'épaisseur de la couche supérieure varie. La modélisation est réalisée pour différentes valeurs d'épaisseur comprises entre 3 et $150\ \mu\text{m}$ (3, 10, 30, 50, 90 et $150\ \mu\text{m}$). En faisant varier l'épaisseur, le nombre de centres diffuseurs est modifié mais la concentration volumique pigmentaire reste constante. Le schéma des échantillons considérés pour le calcul du facteur de réflectance avec les différents paramètres qui interviennent dans le calcul est présenté sur la *Fig. IV-15*.

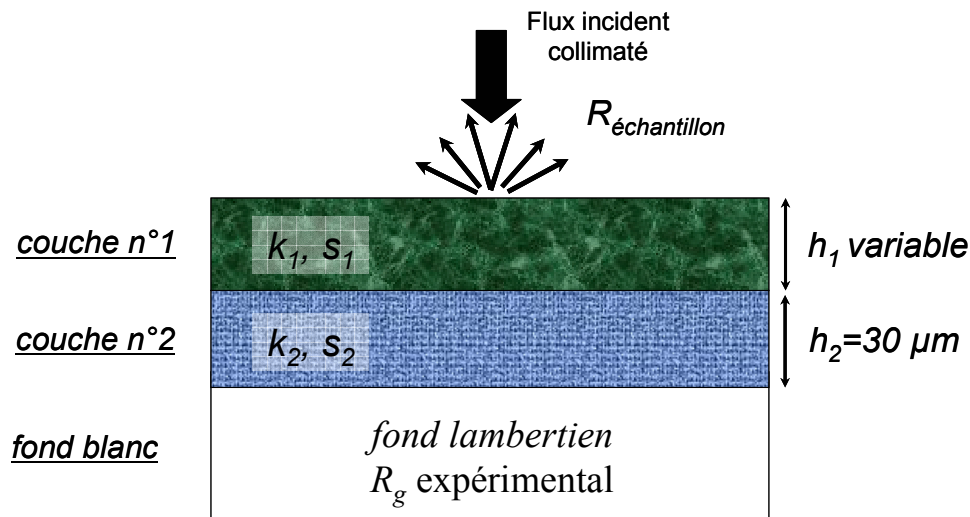


Fig. IV-15 : Paramètres utilisés pour la modélisation du facteur de réflectance de couches stratifiées, avec une épaisseur variable de la couche supérieure

Les spectres de réflexion diffuse modélisés sont présentés sur la Fig. IV-16 pour du vert émeraude sur du bleu outremer, sur la Fig. IV-17 pour du bleu outremer sur du jaune de plomb étain et sur la Fig. IV-18 pour du vermillon sur du vert émeraude.

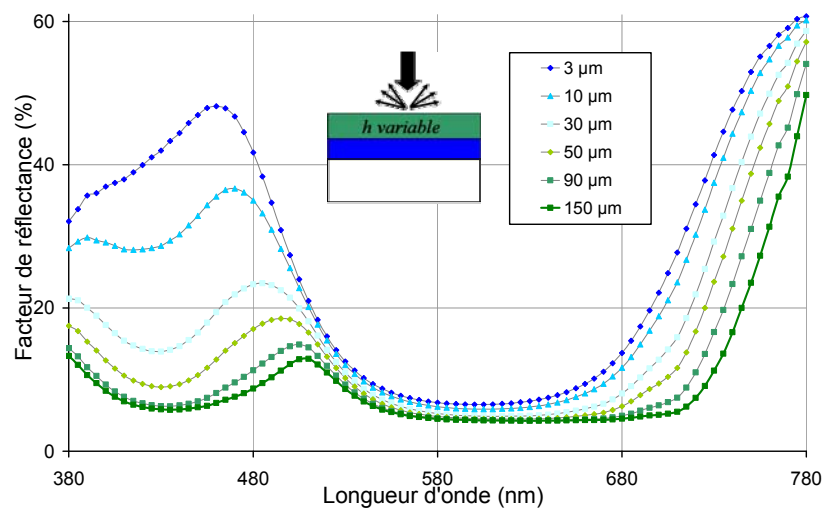


Fig. IV-16 : Spectres de réflexion diffuse modélisés en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure pour des couches stratifiées de bleu outremer sur du vert émeraude

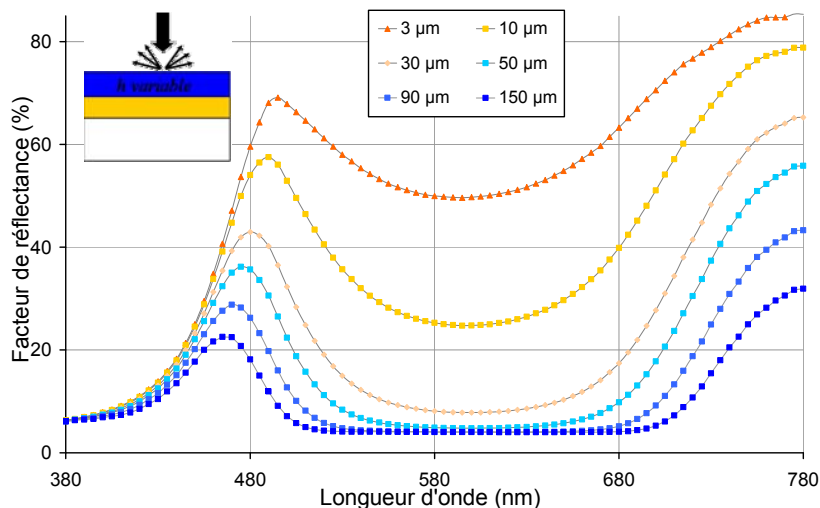


Fig. IV-17 : Spectres de réflexion diffuse modélisés en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure pour des couches stratifiées de bleu outremer sur du jaune de plomb étain

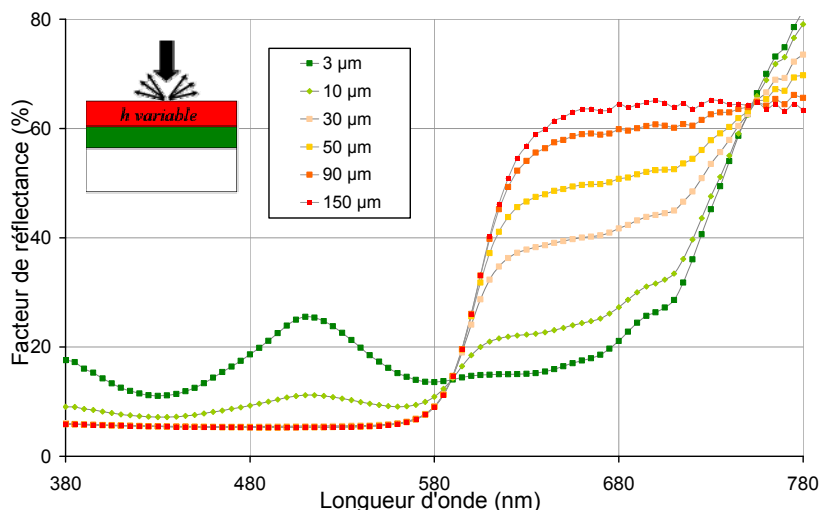


Fig. IV-18 : Spectres de réflexion diffuse modélisés en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure pour des couches stratifiées de vermillon sur du vert émeraude

Pour les trois échantillons, la même évolution est observée en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Pour de très faibles valeurs de celle-ci (3 et 10 μm), le spectre est proche de celui de la couche inférieure. Ainsi en appliquant une couche supérieure fine, le spectre de l'ensemble reflète principalement celui de la couche inférieure. Malgré tout, dès quelques micromètres d'épaisseur, le spectre est déjà modifié. Sur la Fig. IV-17 le spectre présente déjà une forte absorption entre 500 et 680 nm due à la couche supérieure de bleu outremer et sur la Fig. IV-18 le maximum du facteur de réflectance caractéristique du vert autour de 520 nm n'apparaît que lorsque l'épaisseur de la couche supérieure est inférieure à 10 μm et décroît très rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure. Pour les grandes valeurs d'épaisseur (90 et 150 μm), le spectre observé correspond à celui de la couche du dessus.

Par ailleurs, le facteur de réflectance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, les couches picturales sont déposées sur un fond blanc, assimilé à une surface diffusante. Quand les couches sont relativement fines, une grande partie des flux lumineux incidents arrivent sur le fond, sont diffusés puis émergent du milieu. Avec l'augmentation de

l'épaisseur, le nombre de centres diffuseurs présents dans le milieu augmente et la proportion de flux atteignant le fond puis émergents de l'échantillon diminue. Cela se traduit par une décroissance du facteur de réflectance.

Pour évaluer plus concrètement l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure sur l'aspect visuel des couches stratifiées, il est alors intéressant de calculer les coordonnées colorimétriques à partir des différents spectres de réflexion diffuse précédents.

B. Coordonnées colorimétriques

Les coordonnées colorimétriques permettent de quantifier la variation de l'aspect visuel en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Elles sont donc calculées à partir des spectres obtenus par la modélisation précédente. Dans le cadre des couches stratifiées, avec deux couches de couleurs différentes, l'intérêt est d'étudier l'évolution de la couleur en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Les variations des coordonnées a^* et b^* en fonction de l'épaisseur sont indiquées sur la Fig. IV-19 pour une couche vert émeraude sur du bleu outremer, sur la Fig. IV-20 pour une couche de bleu outremer sur du jaune de plomb étain et sur la Fig. IV-21 pour une couche de vermillon sur du vert émeraude.

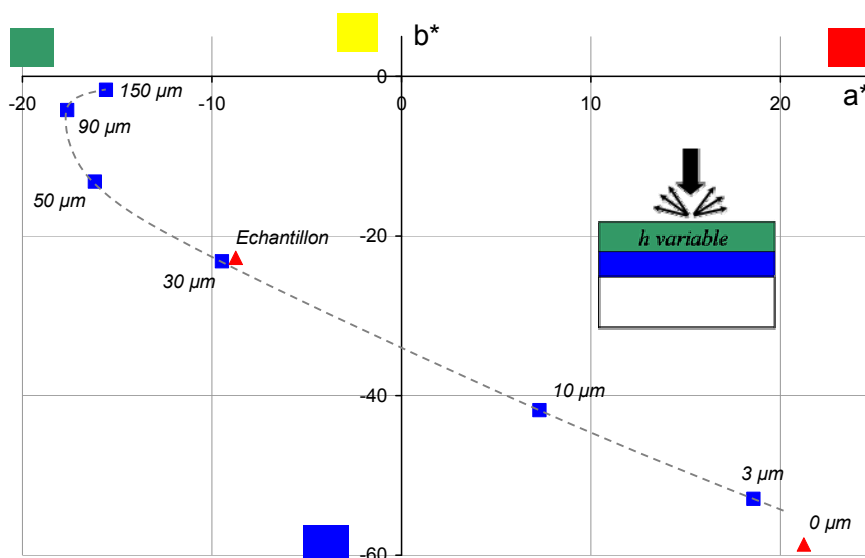


Fig. IV-19 : Coordonnées colorimétriques (a^* , b^*) en fonction de l'épaisseur de la couche picturale supérieure pour un échantillon de vert émeraude sur du bleu outremer, les pointillés sont tracés à titre indicatif

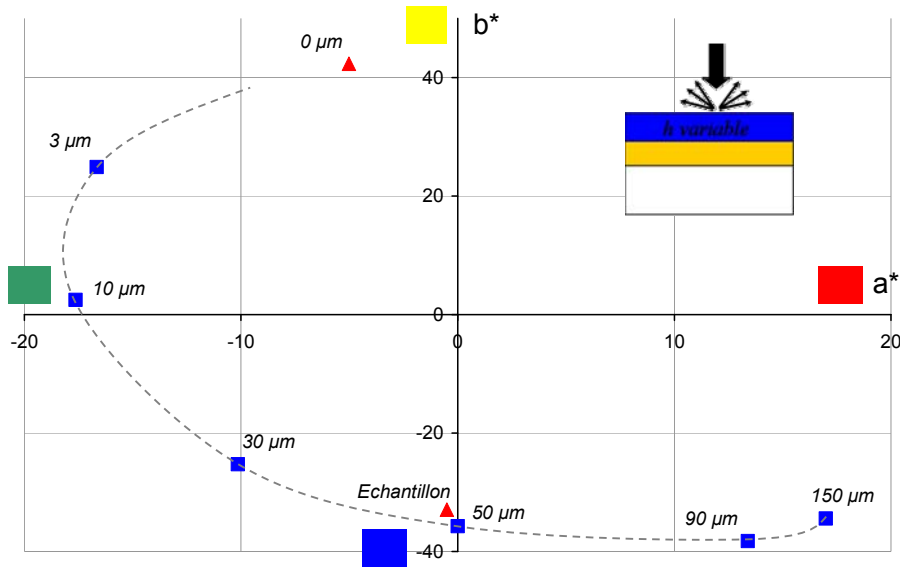


Fig. IV-20 : Coordonnées colorimétriques (a^* , b^*) en fonction de l'épaisseur pour un échantillon de bleu outremer sur du jaune de plomb étain, les pointillés sont tracés à titre indicatif

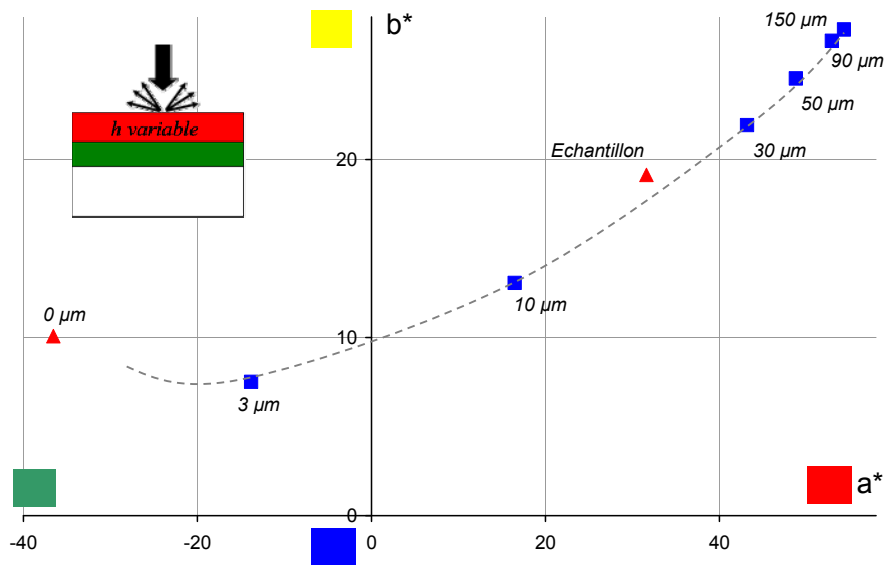


Fig. IV-21 : Coordonnées colorimétriques (a^* , b^*) en fonction de l'épaisseur pour un échantillon de vermillon sur du vert émeraude, les pointillés sont tracés à titre indicatif

Pour ces trois échantillons, la couche inférieure est supposée d'épaisseur constante ($30 \mu\text{m}$) alors que l'épaisseur de la couche supérieure varie de 3 à $150 \mu\text{m}$ (carrés bleus sur les figures). Les coordonnées colorimétriques dans les diagrammes chromatiques (a^* , b^*) varient progressivement en fonction de l'épaisseur. Outre, les différentes modélisations, deux points expérimentaux sont ajoutés (triangles rouges) sur les diagrammes, le premier correspond à la couche inférieure seule, sans aucune couche au-dessus et le second correspond à l'échantillon stratifié réalisé par l'artiste. Les coordonnées (a^* , b^*) de ces échantillons sont calculées à partir des spectres de réflexion diffuse expérimentaux.

A partir de ces points, il est clair que l'augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure fait changer continuellement la couleur de l'échantillon. Progressivement sa couleur passe de la couleur de la couche de fond à la couleur de la couche supérieure. Toutefois, la variation de couleur n'est ni linéaire en fonction de l'épaisseur, ni équivalente d'un

échantillon à l'autre. La variation est très sensible à l'épaisseur de la couche supérieure pour les faibles épaisseurs (entre 0 et 50 μm). Pour les épaisseurs élevées (entre 90 et 150 μm), la variation est beaucoup moins sensible et les coordonnées a^* et b^* restent très proches. Pour ces grandes épaisseurs, la couche du fond n'intervient plus sur l'aspect final de la peinture et seule la couche supérieure devenue opaque détermine l'aspect visuel de l'ensemble.

Une courbe passant par l'ensemble des points est ajoutée. Elle permet de déterminer l'ensemble des couleurs que peuvent prendre ces couches picturales stratifiées, en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Cette courbe n'a pas de réalité physique, son tracé est simplement suggéré par les coordonnées colorimétriques calculées à partir des différentes modélisations. Mais, il paraît tout à fait logique que la variation de couleur soit progressive en fonction de l'épaisseur de la couche picturale supérieure. Ainsi, l'ensemble des couleurs accessibles par ces couches picturales stratifiées est situé sur cette courbe de tendance.

Cette variation progressive de la couleur, sur la *Fig. IV-20*, se traduit par des valeurs de a^* qui diminuent dans un premier temps, avant d'augmenter par la suite. Du point de vue de son aspect visuel, cela signifie que cet échantillon qui est initialement jaune, devient vert lorsque l'épaisseur de la couche supérieure augmente, puis est finalement bleu aux grandes épaisseurs de la couche supérieure. Cette variation de couleur est également connue dans le cas des mélanges de peinture. Il est donc intéressant d'étudier quelles sont les différences d'aspect visuel entre les couches picturales stratifiées et les mélanges pigmentaires.

6. Comparaison entre l'aspect visuel de couches picturales stratifiées et de mélanges pigmentaires

La modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées étant validée, nous avons établi en particulier l'influence de l'épaisseur de la couche supérieure. L'épaisseur de cette couche induit de grande variation sur la couleur finale de la peinture. Or, les mélanges de peinture sont également un moyen largement mis en œuvre par les peintres pour élargir leur palette. Cette partie est donc consacrée à la comparaison entre l'aspect visuel des couches picturales stratifiées et des mélanges pigmentaires. La modélisation permet le calcul des spectres de réflexion diffuse dans une configuration avec un flux incident collimaté normal à la surface et des flux émergents diffus totaux. L'étude est basée sur les coordonnées colorimétriques, afin d'assurer une approche plus concrète de l'évolution des couleurs.

Chaque échantillon est réalisé à partir de deux types de pigment, les pigments A et B. Dans tous les cas, le fond est constitué d'une couche de préparation blanche considérée comme étant lambertienne. Pour chaque couple de pigment [*pigment A, pigment B*], il s'agit de comparer par modélisation trois configurations différentes : les deux combinaisons de couches stratifiées (pigment A sur pigment B et pigment B sur pigment A) où l'épaisseur de la couche supérieure est variable (cas étudié dans le paragraphe précédent) et les mélanges de deux pigments avec différentes valeurs de proportions entre les deux pigments. La *Fig. IV-22* indique ces différentes configurations, ainsi que les valeurs prises pour les différents paramètres (épaisseurs et proportions).

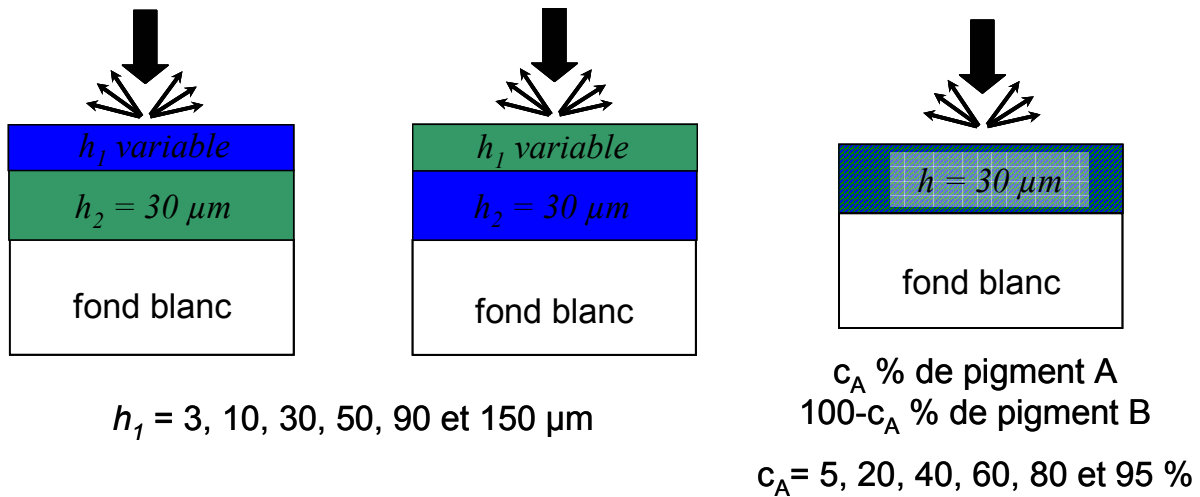


Fig. IV-22 : Les différentes configurations de couches stratifiées et de mélanges de pigments envisagées pour la comparaison de l'apparence visuelle

Trois couples de pigments sont sélectionnés pour cette étude parmi ceux utilisés dans la partie précédente pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche supérieure sur l'aspect visuel des couches picturales stratifiées. Ces couples sont donc :

- ✓ Vert émeraude et bleu outremer sombre
- ✓ Bleu outremer sombre et jaune de plomb étain type I
- ✓ Vert émeraude et vermillon

Pour les couches picturales stratifiées, la modélisation est réalisée avec la méthode de la fonction auxiliaire (AFM), à partir des coefficients d'absorption et de diffusion calculés pour chacun des pigments et selon les épaisseurs indiquées sur la Fig. IV-22.

Les propriétés optiques des mélanges de pigments sont décrites dans le *paragraphe III.7.A.* Pour les mélanges pigmentaires, les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments sont considérés additifs selon l'hypothèse de Duncan [Duncan, 1949]. Ainsi, dans le cas d'un mélange, les centres diffuseurs sont tous considérés identiques et dont les coefficients d'absorption et de diffusion prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} k_{mel} = ck_A + (1-c)k_B \\ s_{mel} = cs_A + (1-c)s_B \end{cases} \quad (2)$$

avec c : proportion de pigment A (comprise entre 0 et 1) par rapport au pigment B

k_{mel} , k_A et k_B : coefficients d'absorption du mélange, du pigment A et du pigment B

s_{mel} , s_A et s_B : coefficients de diffusion du mélange, du pigment A et du pigment B

Ces coefficients sont donc calculés pour la proportion souhaitée et la modélisation est alors réalisée pour une couche unique d'épaisseur $30 \mu\text{m}$ déposée sur un fond blanc. Différentes proportions entre les deux pigments sont prises en compte afin d'étudier leur influence sur la couleur de la couche picturale composée de ce mélange.

Pour chaque configuration, le facteur de réflectance est calculé par AFM. Ce calcul s'effectue à une longueur d'onde fixe. Afin de d'obtenir le spectre de réflexion diffuse, les calculs sont donc réalisés entre 380 et 780 nm avec un pas de 5 nm entre chaque modélisation. Les résultats ainsi obtenus pour le couple de pigments de vert émeraude et de bleu outremer

sombre sont présentés sur la Fig. IV-23. La figure (a) correspond au cas étudié dans le paragraphe précédent et c'est donc un rappel de la Fig. IV-16.

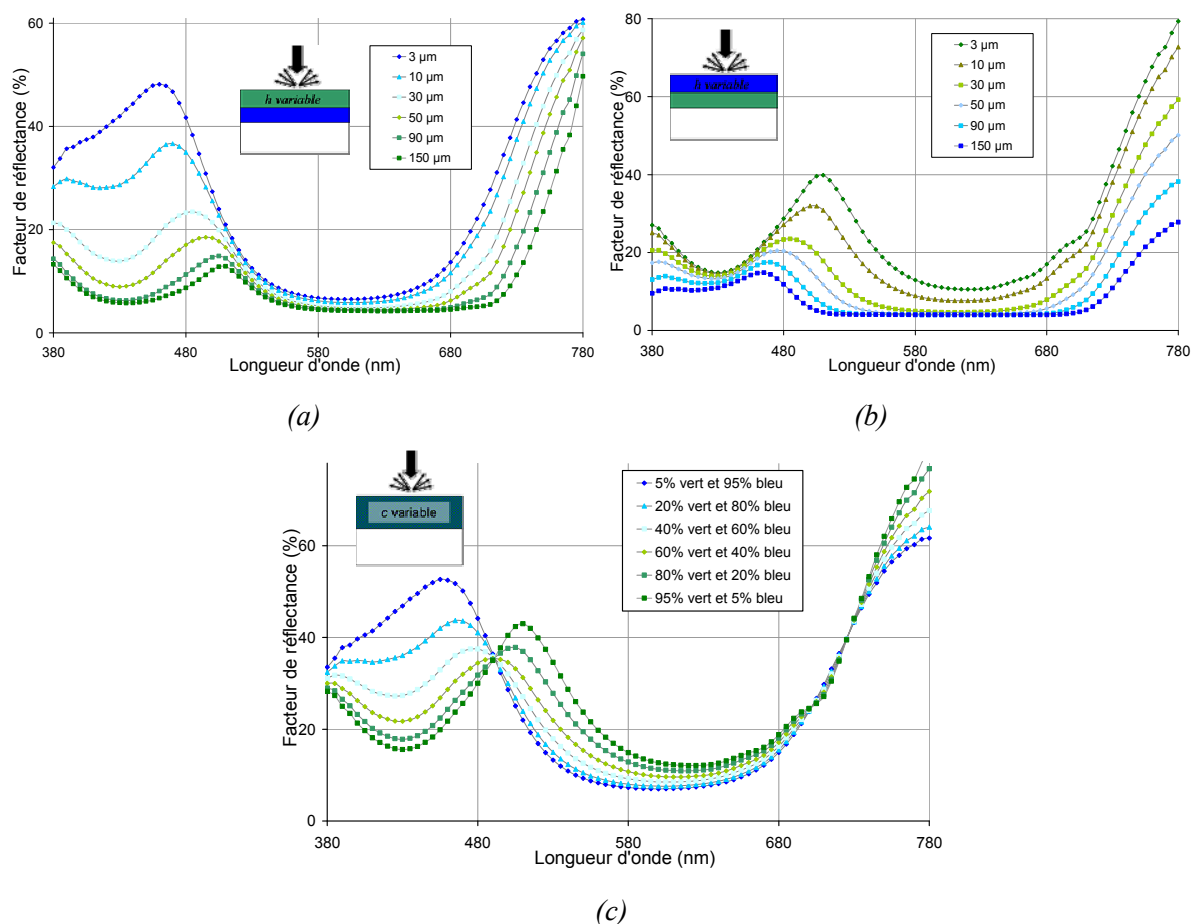


Fig. IV-23 : Spectres de réflexion diffuse calculés par AFM pour des couches stratifiées de vert émeraude sur bleu outremer (a), de bleu outremer sur vert émeraude (b) et pour des mélanges de pigments selon différentes proportions (c)

Dans le cas des couches stratifiées étudiées dans le paragraphe précédent, Fig. IV-23 (a) et (b), lorsque l'épaisseur de la couche supérieure augmente, le spectre de réflexion diffuse évolue progressivement vers le spectre du pigment qui compose la couche supérieure. Par ailleurs, le facteur de réflectance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Pour les mélanges de pigments, Fig. IV-23 (c), dans le cas d'une couche picturale presque pure (5 % d'un type de pigment), le facteur de réflectance est relativement élevé. En effet, cette couche est par ailleurs d'épaisseur relativement faible, 30 μm , étalée sur un fond blanc parfaitement diffusant. Pour les valeurs intermédiaires des proportions du mélange, les spectres de réflexion diffuse évoluent progressivement d'un spectre du pigment pur à celui de l'autre pigment pur.

Pour les couches picturales stratifiées comme pour les mélanges de pigments, les spectres de réflexion diffuse présentent des variations progressives. Il est donc intéressant de calculer les coordonnées colorimétriques afin d'étudier les variations de couleur en fonction des épaisseurs dans un cas et des proportions relatives entre les deux pigments dans l'autre cas. Il s'agit notamment de déterminer si l'apparence visuelle de couches picturales stratifiées peut être identique à celle d'un mélange de pigments. Les Fig. IV-24, Fig. IV-25 et Fig. IV-26

présentent l'évolution des coordonnées chromatiques (a^* , b^*) pour les trois couples de pigments étudiés.

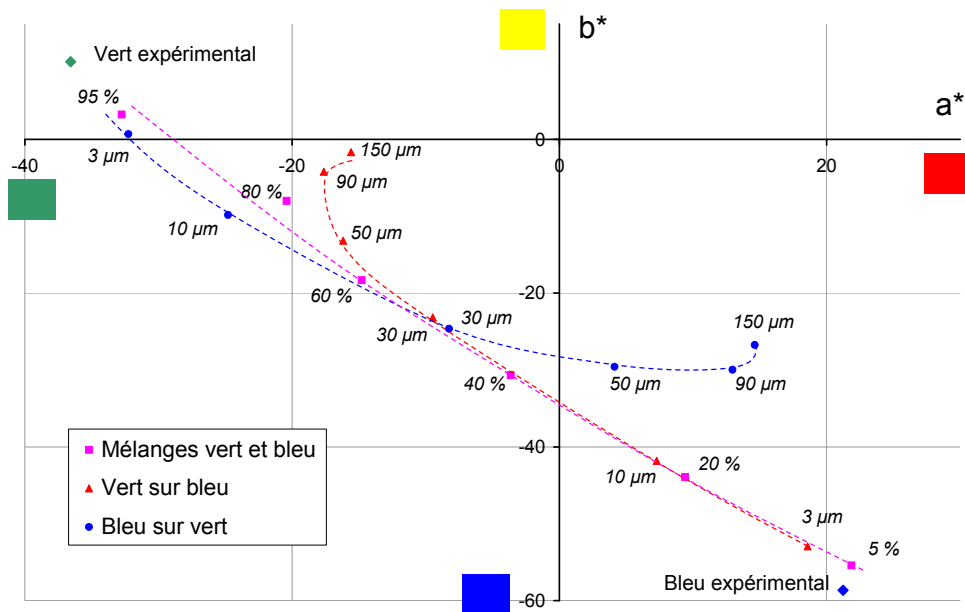


Fig. IV-24 : Coordonnées chromatiques (a^* , b^*) pour les couches stratifiées et les mélanges obtenus à partir du vert émeraude et du bleu outremer, les pointillés sont tracés à titre indicatif

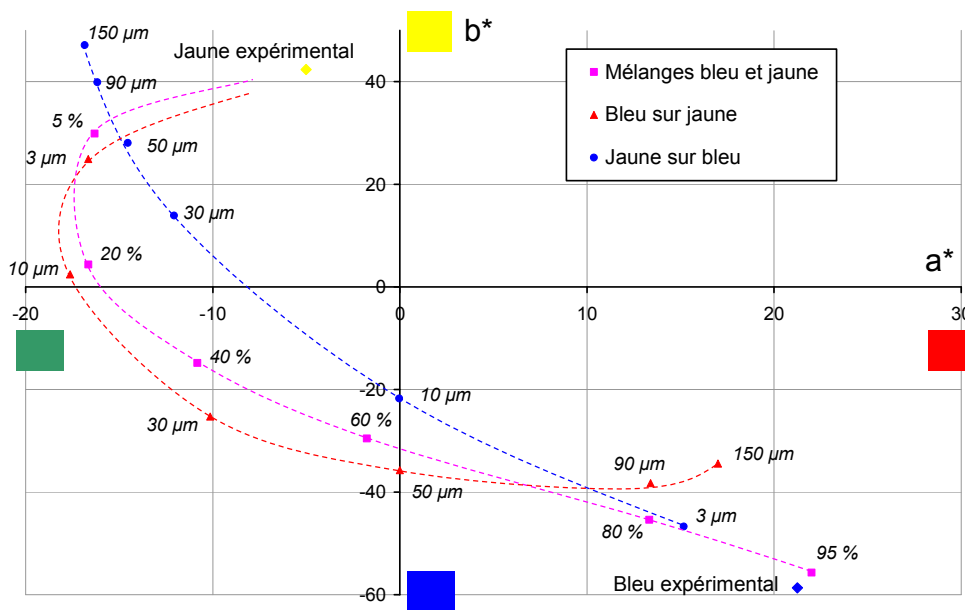


Fig. IV-25 : Coordonnées chromatiques (a^* , b^*) pour les couches stratifiées et les mélanges obtenus à partir du bleu outremer et du jaune de plomb étain de type I, les pointillés sont tracés à titre indicatif

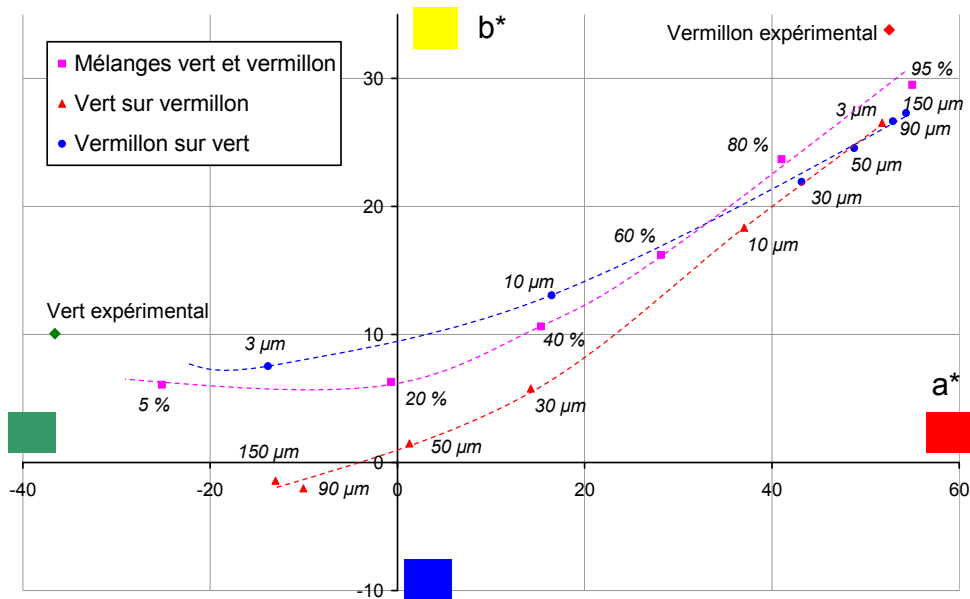


Fig. IV-26 : Coordonnées chromatiques (a^* , b^*) pour les couches stratifiées et les mélanges obtenus à partir du vert émeraude et du vermillon, les pointillés sont tracés à titre indicatif

Les trois figures précédentes permettent de visualiser les variations des coordonnées chromatiques a^* et b^* . Les valeurs des paramètres (épaisseur ou proportion) sont indiquées pour chaque point. Les courbes reliant les points pour un même type d'échantillon sont tracées. Ces courbes, tracées en pointillés, permettent de visualiser les couleurs accessibles pour chaque technique picturale en fonction de l'épaisseur ou de la proportion relative des pigments. Leur tracé est suggéré par les points obtenus selon chaque configuration.

La première remarque concerne la palette des couleurs accessible par un mélange de pigments en comparaison de celles obtenues par des couches stratifiées. Les mélanges de pigments permettent de balayer un large domaine sur le diagramme chromatique (a^* , b^*). Dans le cas des couches stratifiées, pour de faibles épaisseurs de la couche supérieure, la moindre variation de l'épaisseur influence l'apparence visuelle de l'ensemble, alors que pour des épaisseurs plus grandes, au-delà de 90 μm , ces variations deviennent minimales. En effet, lorsque la couche supérieure devient très épaisse, la lumière n'atteint ni la couche picturale inférieure, ni le fond. La diffusion de la lumière est alors indépendante de l'épaisseur et elle n'a lieu que dans la couche supérieure. Ainsi, les coordonnées chromatiques sont beaucoup plus sensibles aux proportions d'un mélange qu'à l'épaisseur de la couche supérieure lorsque celle-ci devient importante dans le cas des couches stratifiées.

L'ordre des couches déposées joue évidemment un rôle sur l'aspect visuel final. Les espaces chromatiques balayés sont distincts suivant la stratigraphie des couches (courbes bleues et rouges). Toutefois, l'existence d'intersections entre ces courbes montre que les couleurs obtenues à partir de couches stratifiées et de mélanges pigmentaires peuvent être équivalentes.

L'étude de l'évolution de la saturation d'une couche picturale a déjà été menée dans le cadre de la comparaison entre différentes techniques picturales. En particulier, une comparaison entre la technique des glacis et les mélanges entre un pigment de couleur et du blanc de plomb a permis d'expliquer l'exceptionnelle pureté de la couleur obtenue par les Primitifs Flamands [Simonot, 2002; Elias, 2006]. Cette différence d'aspect visuel est

particulièrement évidente au niveau des drapés réalisés à cette époque par les italiens (mélanges de pigments) et les flamands (technique des glacis). Dans le cas d'un glacis, l'application de plusieurs couches successives très faiblement concentrées en un type de pigment (concentration volumique pigmentaire de l'ordre de quelques pourcents) permet d'obtenir toute une gamme de teintes, qui présente un maximum de saturation en fonction de l'épaisseur. Lorsque ce même pigment est mélangé à un pigment blanc en différentes proportions, la couleur se désature progressivement avec l'augmentation de la proportion de blanc.

Nous proposons ici de faire une comparaison des variations de la saturation, dans le cadre des mélanges de pigments, entre les mélanges étudiés précédemment et un mélange de vermillon avec un pigment blanc. Le pigment blanc retenu est le blanc de titane dont les coefficients d'absorption et de diffusion ont été calculés dans le *paragraphe III.4.* Les spectres de réflexion diffuse du mélange de blanc de titane et de vermillon sont calculés pour différentes proportions du mélange.

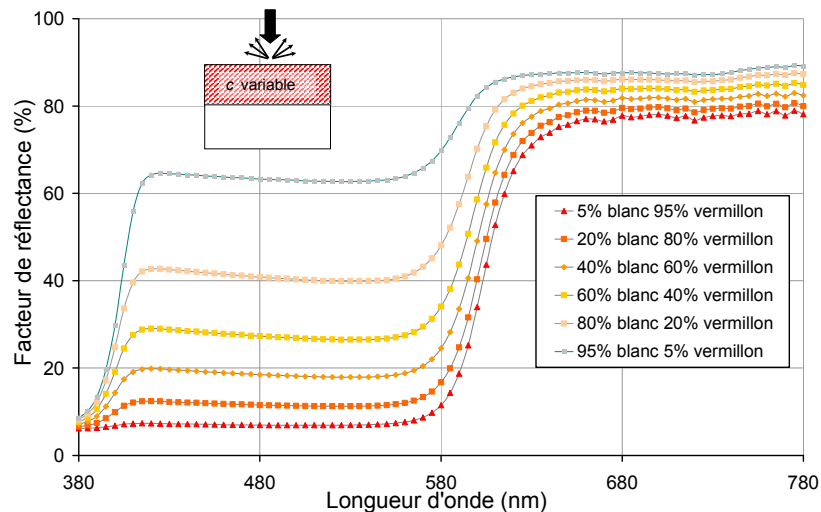


Fig. IV-27 : Spectres de réflexion diffuse modélisés en fonction des proportions d'un mélange de blanc de titane et de vermillon

L'évolution des spectres modélisés pour ce mélange en fonction des proportions est différente des mélanges étudiés précédemment dans ce chapitre (*Fig. IV-23*). En effet, les caractéristiques spectrales sont identiques pour les différents mélanges. La même rupture de pente caractéristique du vermillon est observée sur les spectres quelle que soient les proportions du mélange. A l'inverse, les caractéristiques spectrales des mélanges précédents évoluaient en fonction des proportions. Dans le cas étudié ici, la contribution du blanc est constante sur l'ensemble du domaine visible. De plus, avec l'augmentation de la proportion en pigment blanc, la valeur facteur de réflectance est plus élevée, principalement dans les basses longueurs d'onde.

Pour comparer l'apparence visuelle des mélanges, les évolutions de la saturation en fonction des proportions pour les différents mélanges de pigments sont calculées et présentées sur la *Fig. IV-28*.

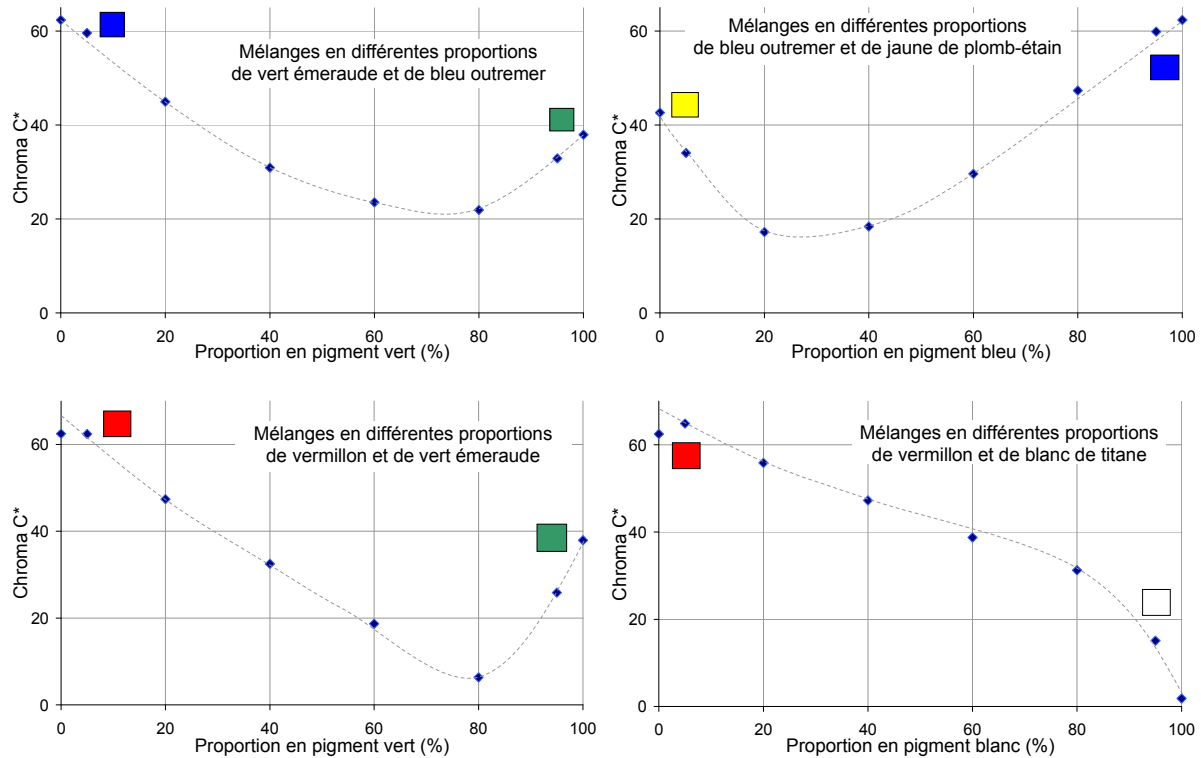


Fig. IV-28 : Evolution du chroma C^* en fonction des proportions pour différents mélanges pigmentaires, les pointillés sont tracés à titre indicatif

L'évolution de la saturation en fonction des proportions d'un mélange de pigments, dans le cas de deux pigments de couleurs distinctes, montre qu'il existe un minimum de saturation. En effet, dans le cas d'une couche picturale composée seulement d'un seul type de pigments, la couleur a une saturation qui dépend de la nature du pigment, ces valeurs sont différentes pour chaque pigment. Puis, dès qu'une petite proportion d'un autre pigment est ajoutée, le chroma diminue. Dans le cas du mélange entre le vermillon et le blanc de titane, ce minimum n'existe pas. Le chroma du blanc étant proche d'une valeur nulle, la saturation du mélange diminue avec l'augmentation de la proportion du pigment blanc dans le mélange.

Cette étude de l'apparence visuelle des couches stratifiées et des mélanges de pigments complète les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des glacis des Primitifs Flamands. Les mélanges pigmentaires permettent à l'artiste d'obtenir une plus large palette de couleurs que les couches picturales stratifiées. Par contre, dans le cas de l'utilisation de couches stratifiées, de très grandes variations de couleurs sont accessibles pour de faibles épaisseurs de la couche supérieure. Ce dernier cas est proche des glacis des Primitifs Flamands qui utilisaient cette propriété. En faisant varier l'épaisseur de la couche supérieure, qui est par ailleurs très faiblement concentrée, les peintres créaient ainsi des effets d'ombres particulièrement remarquables au niveau des drapés [Simonot, 2002; Simonot, 2004]. Enfin, dans le cas des mélanges de pigments, la saturation présente un minimum lorsque deux pigments sont utilisés, sauf si l'un des pigments est un blanc. Dans ce dernier cas, la saturation diminue avec l'augmentation de la proportion du pigment blanc.

Conclusion

Une peinture est un milieu constitué de couches stratifiées dont les épaisseurs et les concentrations volumiques pigmentaires varient. L'aspect visuel final d'une œuvre résulte de cette structure complexe. Le but de ce chapitre a donc été de comprendre quel est le rôle des différentes couches picturales sur la lumière émergente d'une peinture. La propagation de la lumière dans ce matériau est décrite par l'équation de transfert radiatif (ETR) résolue selon la méthode de la fonction auxiliaire (AFM) qui permet une résolution exacte et une discrétisation angulaire des flux émergents.

Ce chapitre est dédié à la validation de cette modélisation de l'aspect visuel dans le cas des couches picturales stratifiées. Pour cela, l'artiste Jean-Pierre Brazs a préparé des échantillons, dont les constituants sont parfaitement connus. Les spectres de ces échantillons sont mesurés à l'aide du spectromètre Cary 5 équipé d'une sphère d'intégration. Le calcul du facteur de réflectance de ces échantillons est alors réalisé dans la même configuration géométrique (flux incident collimaté normal à la surface de l'échantillon et flux diffus totaux mesurés). La comparaison entre les mesures et les résultats de la modélisation présente une bonne adéquation pour les spectres de réflexion diffuse, estimée par un calcul d'écart-type inférieur à $7 \cdot 10^{-4}$. La modélisation de l'aspect visuel des couches stratifiées proposée est donc validée. Par ailleurs, il faut souligner que la modélisation portait ici plus particulièrement sur les couches picturales. Toutefois, cette modélisation est applicable à tout matériau diffusant, tant que ce dernier respecte les conditions de validité. Le champ d'application dépasse donc largement celui des œuvres d'art.

Il est alors possible d'étudier, par modélisation, l'influence de deux paramètres. L'apparence visuelle des couches stratifiées est étudiée en fonction de l'angle d'observation. Il est alors possible d'en déduire que les échantillons s'assombrissent et leurs couleurs se désaturent avec l'augmentation de l'angle d'observation. Par ailleurs, dans le cas de couches stratifiées, l'épaisseur de la couche supérieure joue un rôle important sur la couleur de l'ensemble. Une étude colorimétrique permet de décrire l'ensemble des couleurs réalisables par ce type de peinture stratifiée.

Finalement, il nous a paru intéressant de s'intéresser à une comparaison entre les couches stratifiées et les mélanges de pigments. Pour trois couples de pigments, les spectres de réflexion diffuse des couches stratifiées sont calculés pour différentes épaisseurs de la couche supérieure. Le calcul est également effectué pour des mélanges en différentes proportions de ces mêmes pigments. Les coordonnées colorimétriques sont alors déduites des spectres modélisés. Il est ainsi possible de déterminer l'ensemble des couleurs que l'artiste peut obtenir selon ces deux techniques picturales. La palette des couleurs obtenues est légèrement plus importante dans le cas des mélanges de pigments. Par ailleurs, dans le cas des couches stratifiées, ce sont principalement les variations de l'épaisseur de la couche supérieure pour les faibles valeurs qui entraînent des variations conséquentes de la couleur de l'ensemble.



© Jean Pierre Brazs

Reprises : émulsion blanche composée de blanc de plomb lié
avec un mélange de colle, d'huile de lin et de résine
Troisième couche

V. ANALYSE : MICROTOMOGRAPHIE X ET TOMOGRAPHIE OPTIQUE COHERENTE (OCT)

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | MICROTOMOGRAPHIE A RAYONNEMENT SYNCHROTRON (ESRF)..... | 152 |
| A. | Principe de la microtomographie à rayonnement Synchrotron | 153 |
| B. | Images de couches picturales stratifiées..... | 154 |
| C. | Quelques données quantitatives | 158 |
| 2. | RAPPELS D'INTERFEROMETRIE | 161 |
| A. | Conditions d'interférence | 161 |
| B. | Définitions | 162 |
| 3. | LA TOMOGRAPHIE OPTIQUE COHERENTE (OCT)..... | 164 |
| A. | Imagerie des milieux diffusants | 164 |
| B. | La tomographie optique cohérente (OCT) | 166 |
| a) | <i>Domaine temporel</i> | 168 |
| b) | <i>Domaine de Fourier</i> | 168 |
| C. | L'OCT appliquée aux oeuvres d'art..... | 169 |
| 4. | DESCRIPTION DU MONTAGE..... | 170 |
| A. | Différents types de montage..... | 170 |
| B. | La source | 173 |
| C. | L'objectif de Mirau et déplacement piézo-électrique | 173 |
| D. | La caméra CCD..... | 174 |
| 5. | CARACTERISTIQUES DE L'INSTRUMENT | 174 |
| A. | Résolution latérale..... | 174 |
| B. | Résolution axiale | 175 |
| C. | Champ | 177 |
| D. | Sensibilité..... | 178 |
| 6. | ACQUISITION..... | 178 |
| 7. | IMAGERIE..... | 182 |
| A. | Principe..... | 182 |
| B. | Quelques images | 183 |
| 8. | INFORMATION SPECTRALE..... | 189 |
| A. | Principe..... | 189 |
| B. | La transformée de Fourier et son application..... | 191 |

| | | |
|----|---|-----|
| 9. | PREMIERS RESULTATS DE SPECTROSCOPIE PAR OCT..... | 195 |
| A. | Mesures sur une lame de verre..... | 195 |
| a) | <i>Réponse spectrale du montage</i> | 195 |
| b) | <i>Homogénéité sur le champ de mesure</i> | 196 |
| c) | <i>Influence de l'intensité de la lampe</i> | 196 |
| d) | <i>Influence de la largeur de l'interférogramme</i> | 197 |
| e) | <i>Influence de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon</i> | 198 |
| B. | Filtre coloré: validation de la spectroscopie par OCT..... | 199 |
| C. | Matériau homogène absorbant..... | 202 |
| D. | Milieu diffusant: les couches picturales..... | 204 |

Introduction

Après une étude, dans le chapitre précédent, de la propagation des flux lumineux dans les couches picturales stratifiées afin de modéliser leur aspect visuel, ce chapitre est consacré à une approche expérimentale. L'objectif est double. Il s'agit d'une part d'accéder à une meilleure connaissance du matériau étudié. Dans ce cadre, l'imagerie tridimensionnelle d'une couche picturale permet notamment de connaître la répartition des pigments, leur taille, leur concentration volumique... D'autre part, ce travail se situe dans un contexte plus large de recherche dont le but est le développement d'outils permettant la réalisation d'un diagnostic des œuvres d'art. Les mesures réalisées sur ces objets du patrimoine doivent être sans contact et non destructives. Une identification des matériaux constitutifs d'une œuvre est une information précieuse pour les restaurateurs, les conservateurs et les historiens de l'art.

La microtomographie à rayonnement Synchrotron permet de réaliser des cartographies d'absorption pour des échantillons comportant des éléments dont le numéro atomique est élevé, absorbant le rayonnement X. Dans une peinture, les pigments sont susceptibles d'absorber plus fortement le rayonnement que le liant. Il est ainsi possible d'obtenir des images tridimensionnelles de la répartition des pigments dans les couches picturales stratifiées avec une bonne résolution (1. *Microtomographie à rayonnement synchrotron (ESRF)*). Toutefois, cette technique reste contraignante et mal adaptée à l'étude d'une œuvre d'art, car elle reste limitée à des échantillons de faibles dimensions, typiquement de l'ordre du millimètre.

La tomographie optique cohérente (OCT) est une technique optique d'analyse sans contact et non-destructive, elle est donc attrayante pour l'étude des œuvres d'art. Elle est basée sur le phénomène d'interférence de la lumière (22. *Rappels d'interférométrie*). Elle permet d'imager les milieux diffusants et son essor considérable dans le domaine biomédical a donné lieu à différentes configurations expérimentales et évolutions. Depuis quelques années, il existe un réel engouement pour son application à l'étude des œuvres d'art, laissant apparaître de belles perspectives (3. *La tomographie optique cohérente (OCT)*). Le montage réalisé dans le cadre de ce travail est alors décrit en justifiant les choix réalisés en fonction du matériau étudié et des objectifs fixés (4. *Description du montage*). Les performances de l'OCT montée au laboratoire sont précisées (5. *Caractéristiques de l'instrument*).

Le principe de l'acquisition des données est décrit en soulignant l'origine physique des interférogrammes enregistrés (6. *Acquisition*). Ces interférogrammes sont riches en information. D'une part, à partir de leur enveloppe, il est possible de localiser les éléments réfléchissants présents dans l'échantillon et d'accéder ainsi à une image tridimensionnelle. Le traitement des données et l'algorithme de reconstruction des images sont décrits. Quelques exemples d'images obtenues sur différents échantillons de peinture sont également présentés (7. *Imagerie*). D'autre part, en s'intéressant à la totalité de l'information contenue par un interférogramme, une information spectrale est accessible. Il s'agit alors de réaliser une transformée de Fourier des interférogrammes pour accéder au domaine spectral (8. *Information spectrale*). Le principe de la spectroscopie par OCT est alors appliquée et validée sur des matériaux dont la réponse spectrale est connue. La technique est mise en œuvre sur des échantillons homogène absorbants puis sur des milieux diffusants, tels les couches picturales (9. *Premiers résultats de spectroscopie par OCT*). Une partie de ce travail sur la tomographie optique cohérente et son application aux œuvres d'art a été publié dans le cadre du congrès SPIE, Optical Metrology (juin 2007) [Latour, 2007].

1. *Microtomographie à rayonnement synchrotron (ESRF)*

Quelques mois seulement après la découverte des rayons X et de leurs propriétés en 1896 par Röntgen, la radiographie a été utilisée pour l'étude des œuvres d'art. La possibilité de différencier les pigments ainsi que celle de révéler des dessins invisibles à l'œil humain sont constatées dès les premières années. Un brevet sur l'utilisation des rayons X pour l'étude des œuvres d'art est même déposé en Allemagne en 1914 [**Bridgman, 1964**]. L'intérêt pour cette technique se développe rapidement et les applications sont désormais devenues nombreuses. La radiographie X permet de révéler des dessins cachés sous les couches supérieures de la peinture. Par ailleurs, la micro-fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet d'accéder aux éléments lourds présents dans les couches picturales et ainsi d'identifier certains pigments.

La microtomographie aux rayons X Synchrotron (Synchrotron X-Ray Microtomography) est un outil permettant la visualisation de la structure d'un matériau à l'échelle micrométrique. Ces mesures sont dites non invasives et non destructives dans le sens où l'échantillon n'est pas détruit par la mesure et peut être réutilisé pour d'autres expériences. Toutefois, l'échantillon doit avoir des dimensions précises pour la mesure et les échantillons de peinture doivent donc être découpés afin de remplir cette contrainte de taille. Pour obtenir une résolution de l'ordre du micromètre, l'utilisation d'une source synchrotron est indispensable. Cette source est caractérisée par un faisceau parallèle et cohérent de forte intensité [**Salvo, 2003**]. Par ailleurs, le rayonnement Synchrotron a permis d'étudier la distribution des pigments dans une œuvre d'art, à partir d'une analyse élémentaire des composants [**Krug, 2006**]. Il s'agissait alors d'un échantillon préparé spécifiquement pour cette étude, de la dimension d'une peinture de chevalet (55 x 25 cm) présentant différents pigments traditionnels utilisés par les artistes. L'absorption des pigments dépendant fortement de l'intensité du rayonnement incident, il est alors possible d'obtenir une cartographie des éléments lourds présents dans l'échantillon, avec différents niveaux de gris en fonction des éléments.

Le travail présenté dans cette partie a été rendu possible grâce au soutien et à la participation de Jean-François Bloch et de Sabine Rolland du Roscoat de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble (EFPG). Les expériences ont eu lieu à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur la ligne ID19.

Cette technique d'imagerie tridimensionnelle est appliquée à de nombreux matériaux : les alliages métalliques, les échantillons biologiques, les matériaux fibreux, les fossiles... L'équipe avec qui nous avons collaboré travaille sur les papiers. Cette technique leur permet de visualiser en 3D le réseau complexe des fibres sur différents types de papiers, ainsi que d'en séparer les constituants, fibres et charges [**Rolland du Roscoat, 2005**]. Il est alors possible d'accéder à un certain nombre de grandeurs physiques caractérisant le matériau, tels que la porosité, l'anisotropie du matériau, la granulométrie... Dans le cadre de l'étude des couches picturales stratifiées, la visualisation tridimensionnelle de la structure d'une peinture, ainsi que la quantification de certains paramètres sont des informations précieuses.

La description du montage, le traitement des données et leurs exploitations sont détaillés dans la thèse [**Rolland du Roscoat, 2007**].

A. Principe de la microtomographie à rayonnement Synchrotron

L'ESRF est constitué d'un anneau d'environ 1 km de circonférence dans lequel sont accélérés des électrons. Les rayons X utilisés pour les expériences sont issus de la déviation des électrons par des ensembles successifs d'aimants. Les différentes lignes de lumière où sont menées les expériences utilisant le rayonnement Synchrotron sont situées autour de cet anneau. Les mesures effectuées ont été réalisées sur la ligne ID 19 de l'ESRF où le faisceau extrait possède une énergie comprise entre 8 et 100 keV.

Le montage expérimental permettant les mesures de microtomographie au rayon X sur la ligne ID19 qui présente la particularité d'être extérieure, à 140 m de l'anneau, est décrit sur la Fig. V-1.

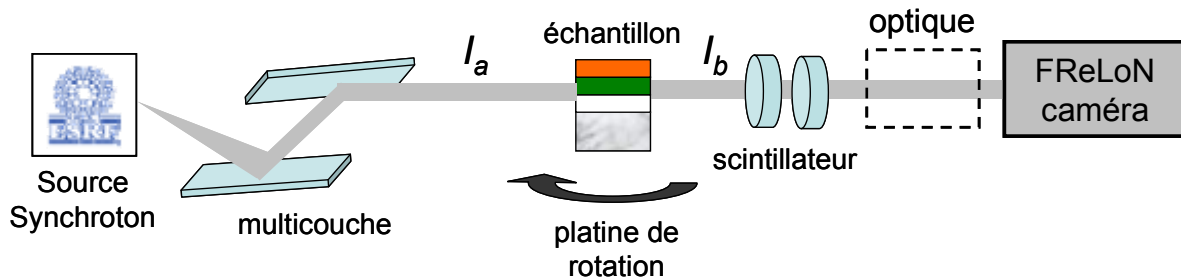


Fig. V-1 : Schéma du montage permettant la microtomographie au rayon X sur la ligne ID19 à l'ESRF

Dans notre cas, le rayonnement Synchrotron est rendu monochromatique et collimaté par une multicouche. Dans nos expériences, le faisceau incident arrivant sur l'échantillon possède une énergie de 20,5 keV. Cette énergie est absorbée par les éléments lourds constituant certains pigments. L'échantillon est placé sur une platine de rotation de grande précision. La lumière transmise par l'échantillon est alors convertie dans le domaine visible par un scintillateur. Une caméra FReLoN (Fast Read Out Low Noise CCD camera), développée à l'ESRF, enregistre finalement le signal transmis par l'échantillon. Ce détecteur composé d'une matrice de 2048 x 2048 pixels, possède une grande dynamique (14 bits) et un très bon rapport signal sur bruit. Couplé par une optique adaptée, le champ de vue de la caméra est de 1,4 mm par 1,4 mm.

Lors d'une mesure de microtomographie, une série d'images en transmission est ainsi enregistrée par la caméra. Deux modes sont alors envisageables [Salvo, 2003]. Lorsque la distance entre l'échantillon et le détecteur varie, on parle alors d'imagerie de contraste de phase [Cloetens, 1999]. Sinon, dans le cas où le détecteur est placé au plus près de l'échantillon dans une position fixe, il s'agit alors de tomographie dans le mode d'absorption.

Les mesures réalisées sur les échantillons de peinture se font selon cette dernière configuration. Les images enregistrées par le détecteur sont des cartographies de l'atténuation des rayons X après une traversée de l'échantillon d'épaisseur x . Cette atténuation s'effectue selon la loi d'absorption de Beer-Lambert. La relation suivante entre l'intensité incidente I_a et l'intensité transmise I_b peut alors être écrite :

$$\int \mu(x, y, z) dx = -\ln\left(\frac{I_b(y, z)}{I_a(y, z)}\right)$$

avec μ : coefficient d'absorption

En effet, la diffusion est négligeable et donc l'atténuation du faisceau X dans l'échantillon est principalement due à l'absorption.

Une série de radiographies est enregistrée pour des angles compris entre 0° et 180° , chaque radiographie correspond à une cartographie de l'atténuation totale du faisceau pour une position angulaire de l'échantillon. Environ 1500 positions angulaires sont ainsi enregistrées. L'ensemble de ces projections de l'absorption selon les différents angles est appelé transformée de Radon de l'objet. La structure de l'objet est reconstruite, coupe par coupe, en appliquant l'algorithme de rétro-projection filtrée.

Il faut souligner que l'information spatiale obtenue après reconstruction est une cartographie tridimensionnelle du coefficient d'absorption de l'échantillon pour l'énergie incidente utilisée. Comme le faisceau est monochromatique, l'absorption est directement liée à la composition du matériau et plus précisément à sa composition élémentaire, via le numéro atomique des éléments. Les niveaux de gris de l'image finale correspondent aux valeurs d'absorption plus ou moins importante (de gris foncé pour les éléments faiblement absorbant au blanc en cas de forte absorption dans la convention de représentation choisie dans notre cas). Dans le cadre des couches picturales, ce sont principalement les pigments qui absorbent le rayonnement X incident, l'absorption due au liant étant plus faible.

Afin de garantir la qualité des images après reconstruction, il est important que la dimension des échantillons soit du même ordre de grandeur que le champ de vue de la caméra. Ainsi, la taille maximale de nos échantillons doit être de 2 mm x 2 mm.

La résolution des images obtenues avec le dispositif tel qu'il est décrit est de $0,7 \mu\text{m}$ par pixel dans les trois directions. Une telle résolution doit permettre d'imager les pigments qui ont une taille généralement supérieure au micromètre.

B. Images de couches picturales stratifiées

Dans le cadre des mesures à l'ESRF, les échantillons sont préparés à l'aide d'un liant vinylique, le Caparol. La stratigraphie des deux échantillons mesurés à l'ESRF est schématisée sur la *Fig. V-2*. Il faut noter que les couches picturales possèdent une forte concentration volumique pigmentaire, ce qui confère une grande opacité aux couches déposées. L'épaisseur des différentes couches picturales n'est pas contrôlée, elle est donc inconnue. Les dépôts sont effectués sur une lame de microscope, permettant ensuite une découpe, puis un fixage plus facile sur le support utilisé dans le cadre des mesures à l'ESRF. Les échantillons, après découpage ont alors des dimensions de l'ordre de 2 mm par 2 mm.

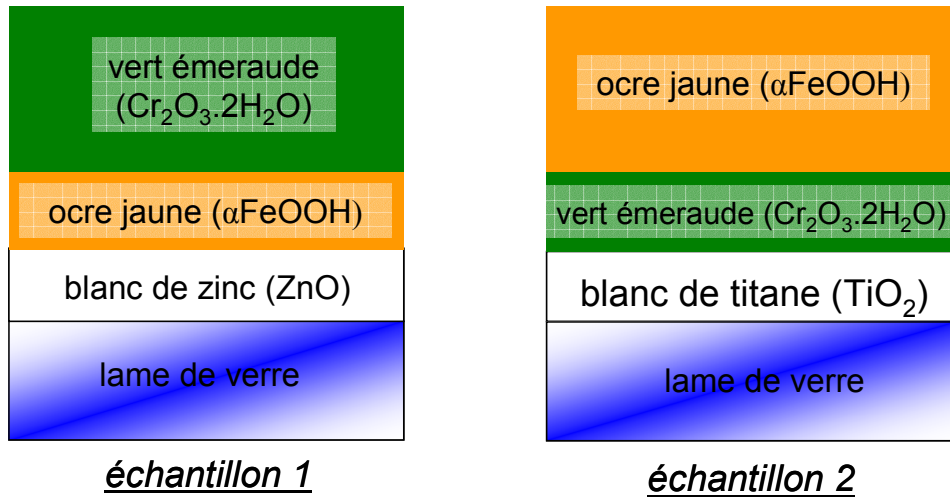


Fig. V-2 : Schéma des échantillons étudiés par microtomographie au rayon X Synchrotron

Sur la partie supérieure de la Fig. V-3, une image brute de l'intensité transmise par l'échantillon telle qu'elle est enregistrée par le détecteur pour une position de l'échantillon 1 est présentée. A partir de l'ensemble de ces radiographies (1500 par série de mesures sur un échantillon), la structure de l'échantillon est reconstruite. Sur la partie inférieure, une des images reconstruites est présentée, elle correspond à une coupe selon l'axe vertical.

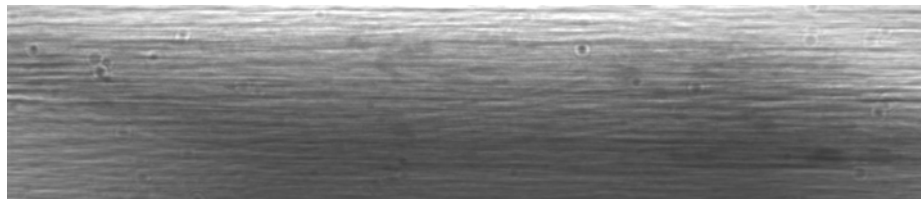


image brute enregistrée par le détecteur

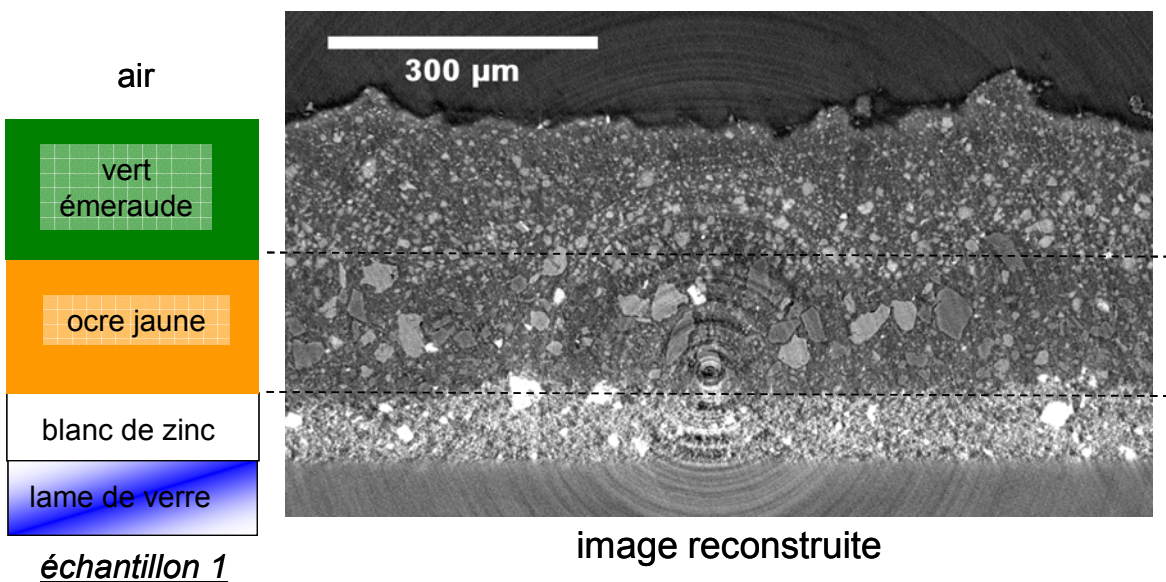


Fig. V-3 : Image de l'intensité transmise par l'échantillon 1 (en haut) et image d'absorption X reconstruite, équivalente à une coupe verticale (en bas)

Les trois couches présentes dans l'échantillon 1 sont clairement identifiables sur l'image reconstruite. Les couches se différencient par la taille des pigments les constituant, l'ocre présente des pigments dont les tailles sont plus grandes que celles des pigments vert émeraude. Ainsi, la granulométrie varie d'un type de pigment à l'autre. Par ailleurs les pigments se distinguent bien dans chacune des couches par leur absorption différente du liant. Le niveau de gris des pigments n'est pas le même suivant les couches. En effet, chaque type de pigment est constitué d'éléments chimiques différents, l'absorption du faisceau monochromatique incident varie d'un type de pigment à l'autre. Les images obtenues sont des cartes du coefficient d'absorption qui permettent de localiser les pigments. Le liant, quant à lui, absorbe plus faiblement les rayons X, constituant un fond sombre sur l'image. Finalement, il faut noter la présence d'anneaux, particulièrement visibles au bas de l'image. Ce sont des artefacts dus à la rotation de l'échantillon durant la mesure et qui apparaissent lors de la reconstruction de l'image.

Après cette étape de reconstruction, les images sont encore fortement bruitées, des filtres sont alors appliqués afin d'aboutir à des images de meilleure qualité. La Fig. V-4 illustre l'effet d'un tel filtre sur les images issues de l'échantillon 1.

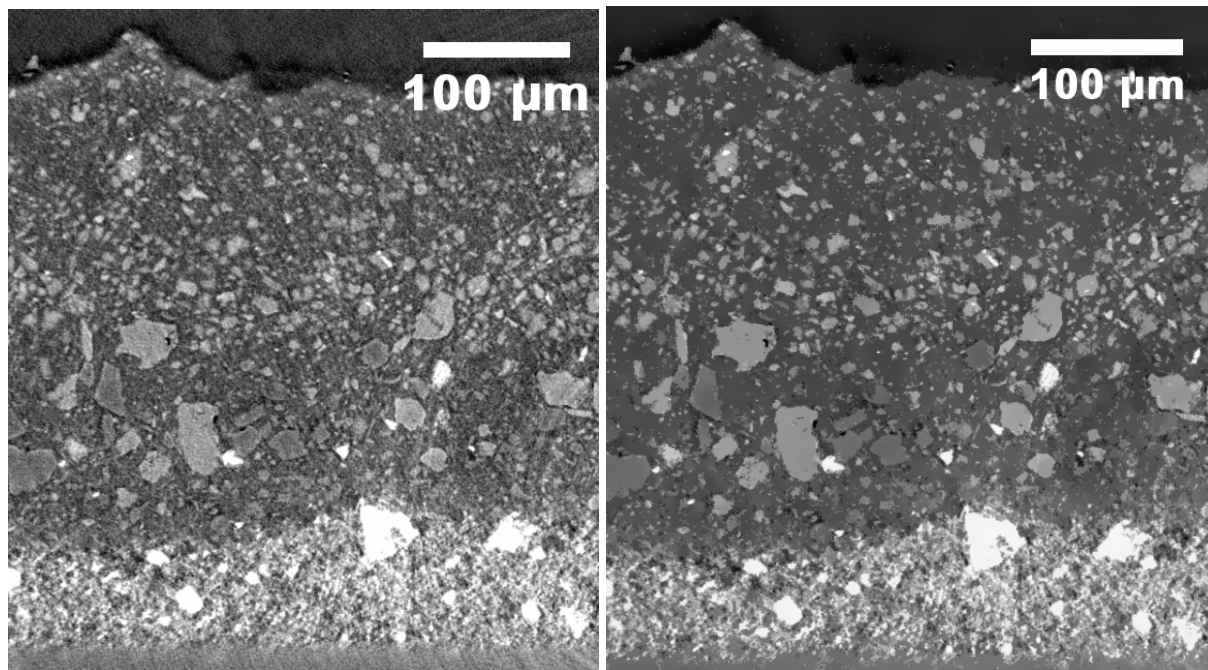


Fig. V-4 : Image d'absorption X brute après reconstruction, puis image obtenue après filtrage pour l'échantillon 1

Les images sont filtrées par le filtre SUSAN. Ce filtrage s'effectue sur l'ensemble des données dans les trois dimensions. Le principe est de détecter les contours afin de les renforcer et de moyenniser les zones homogènes [Smith, 1997]. Ainsi, chaque valeur d'un voxel (le voxel est l'équivalent pour des données à trois dimensions du pixel des images à deux dimensions) est remplacée par une valeur moyenne calculée sur une zone sphérique autour de celui-ci. De nombreux autres filtres existent et certains sont détaillés dans le cadre de l'application aux papiers [Rolland du Roscoat, 2007]. Toutefois, certains pigments peuvent disparaître lors de l'application du filtre, notamment si leurs niveaux de gris sont proches de celui du liant.

Une image obtenue pour un second échantillon stratifié est présentée sur la Fig. V-5. Cette peinture, appelée échantillon 2, est composée de blanc de titane, de vert émeraude et enfin, en surface d'une couche d'ocre jaune.

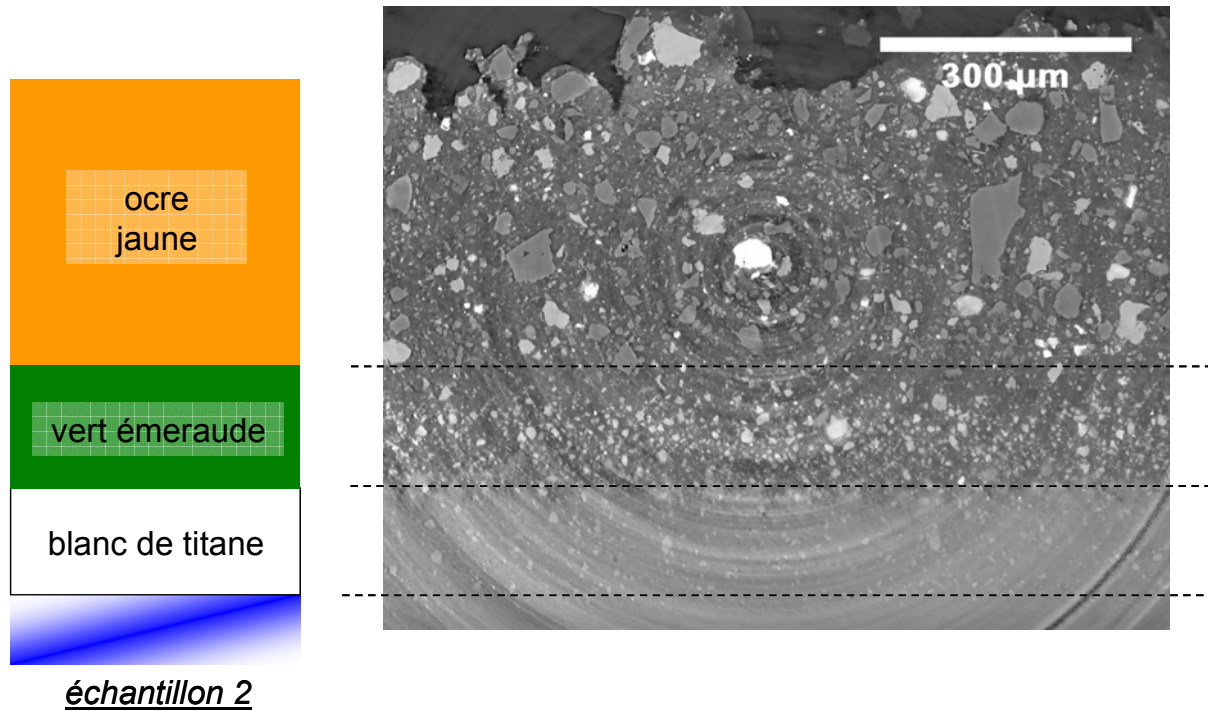


Fig. V-5 : Image d'absorption X reconstruite puis filtrée pour un échantillon composé de couches stratifiées de blanc de titane, de vert émeraude et d'ocre jaune (échantillon 2)

La structure des couches picturales apparaît précisément, d'une part à travers des granulométries différentes suivant le type de pigment (le blanc de titane est composé de grains particulièrement fins) et d'autre part des niveaux de gris distincts d'un pigment à l'autre.

Seules des coupes selon la profondeur ont été présentées ici, mais les données obtenues sont tridimensionnelles. A partir de ces images, qui correspondent à des tranches de l'échantillon, il est possible de reconstruire une image 3D. Le logiciel VGStudio 3D est utilisé pour réaliser cette visualisation tridimensionnelle. Une valeur seuil de niveau de gris est fixée, tous les pixels crédités d'une valeur inférieure sont rendus transparents. Ils sont ainsi assimilés au liant dans la couche picturale. Le volume à trois dimensions reconstruit peut finalement être visualisé selon différents angles et champs de vision. Différentes vues de l'échantillon 2, dont une coupe a été présentée sur la Fig. V-5, constituent la Fig. V-6. Du fait de la faible visibilité des pigments de la couche inférieure constituée de blanc de titane, seules les deux couches supérieures de vert émeraude et d'ocre jaune sont conservées pour cette visualisation tridimensionnelle.

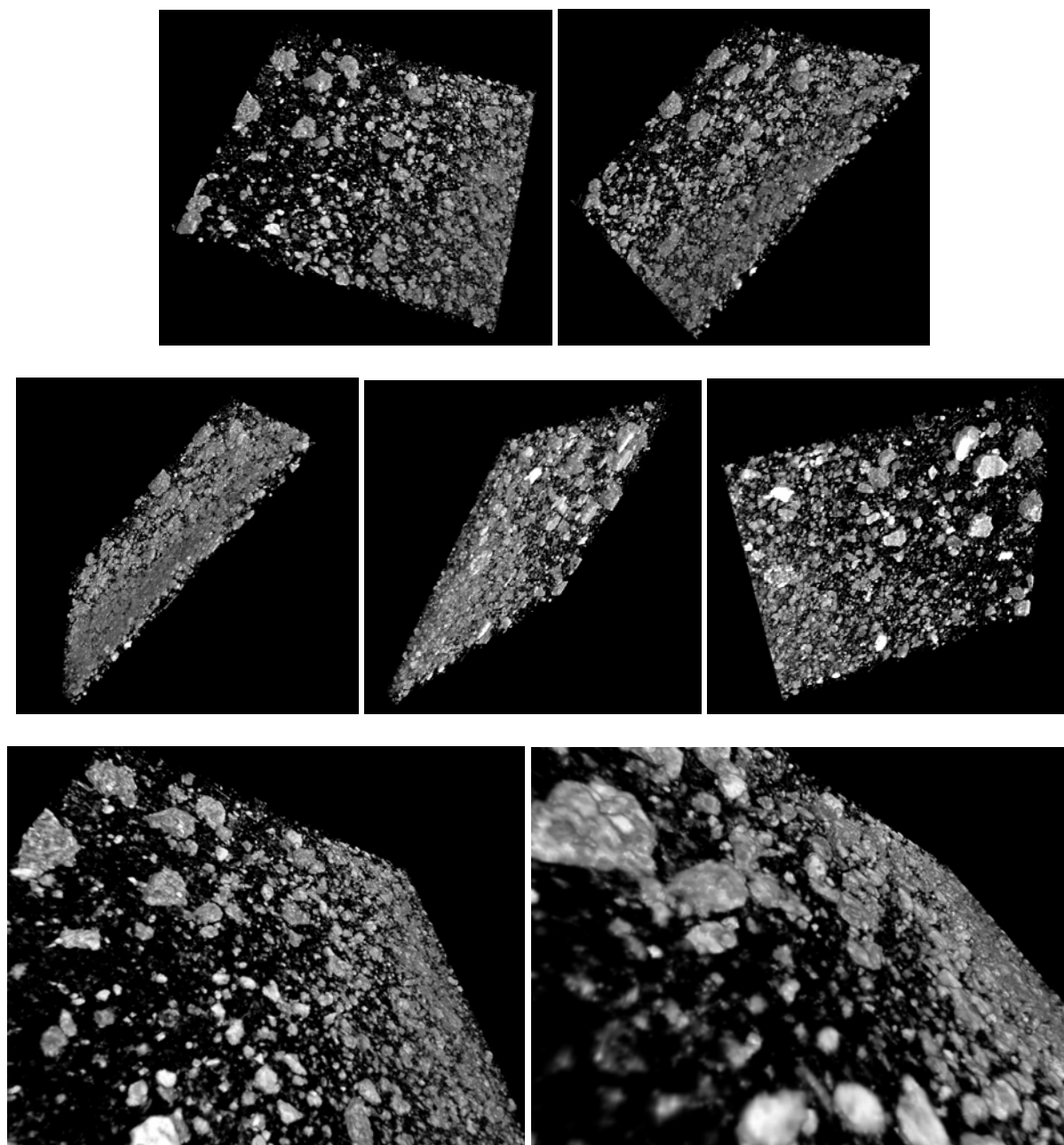


Fig. V-6 : Différentes vues 3D de couches picturales stratifiées de vert émeraude et d'ocre jaune, imagerie d'absorption X avec rayonnement Synchrotron (échantillon 2)

C. Quelques données quantitatives

La première information qui semble intéressante sur ces images est la taille des pigments dans les couches picturales. La réalisation d'études granulométriques précises à partir des données obtenues par microtomographie au rayon X est faisable, grâce à l'excellente résolution des images obtenues ($0,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$). Toutefois, les difficultés rencontrées au niveau du traitement des images peuvent rendre délicate l'étude granulométrique, du fait des niveaux de gris très proches entre certains pigments et le liant.

Avant de réaliser une étude granulométrique, les images doivent être segmentées. À partir de ces images binaires (noir et blanc), deux phases sont définies, l'une correspondant aux pigments et l'autre au liant. L'utilisation d'un seuil pour réaliser la segmentation est une

approche qui dans notre cas peut éliminer de nombreux pigments. En effet, les niveaux de gris sont très variables et certains pixels correspondant à des pigments ont des valeurs proches ou identiques à ceux constituant le liant. L'algorithme utilisé ici est un algorithme de croissance de régions qui a été développé dans le cadre de l'étude des papiers [Rolland du Roscoat, 2007]. Il est appliqué sur les données à trois dimensions et consiste à effectuer une croissance à partir d'une région de départ en déterminant l'annexion éventuelle des voxels constituant les plus proches voisins, en fonction d'une valeur seuil.

La binarisation est appliquée sur les images filtrées dans un premier temps. Sur l'échantillon 1, dont une image est présentée sur la Fig. V-4, elle permet d'obtenir l'image en noir et blanc de la Fig. V-7. L'image présentée ici est à deux dimensions, toutefois, l'intérêt de l'algorithme est de s'appliquer à des données à trois dimensions et de permettre ainsi d'isoler les pigments dans le volume.

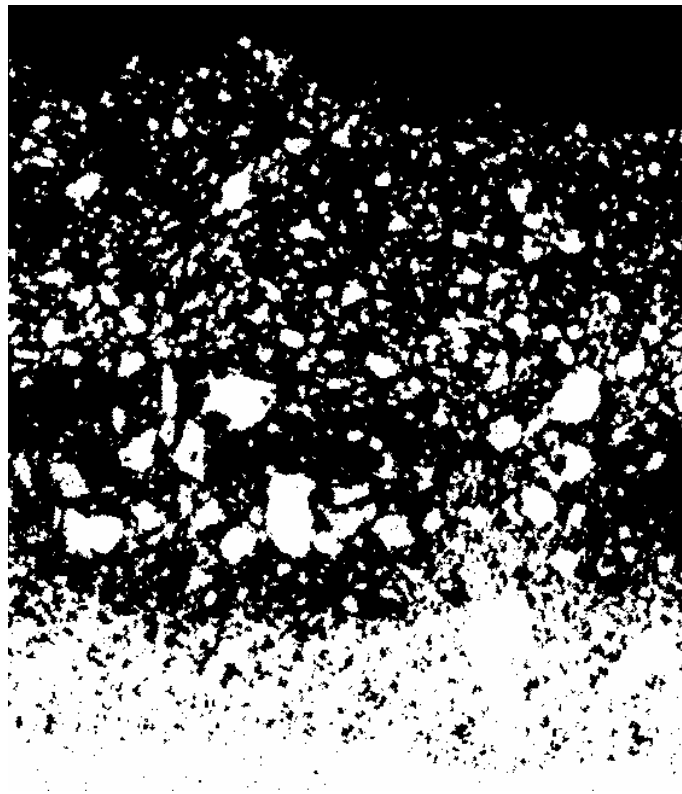


Fig. V-7 : Image après segmentation, l'échantillon est composé en partant du bas de l'image de blanc de zinc, d'ocre rouge et de vert émeraude (échantillon 1)

La segmentation permet ainsi d'obtenir une cartographie des pigments pour les deux couches supérieures. Au sein de la dernière couche, l'algorithme n'a pas permis d'isoler les pigments. Le contraste entre les pixels étant trop faibles, certains pixels correspondant au liant sont assimilés aux pigments et l'image fait apparaître une dernière couche (au bas de la Fig. V-7) où il n'y aurait quasiment pas de liant.

A partir de ces données, une étude granulométrique est menée. Les images segmentées sont sous la forme de données tridimensionnelles et donc la granulométrie n'est pas effectuée image par image, mais directement dans le volume. La Fig. V-8 donne les résultats de l'étude granulométrique pour les échantillons 1 et 2, les histogrammes indiquent le nombre de pigments en fonction du rayon.

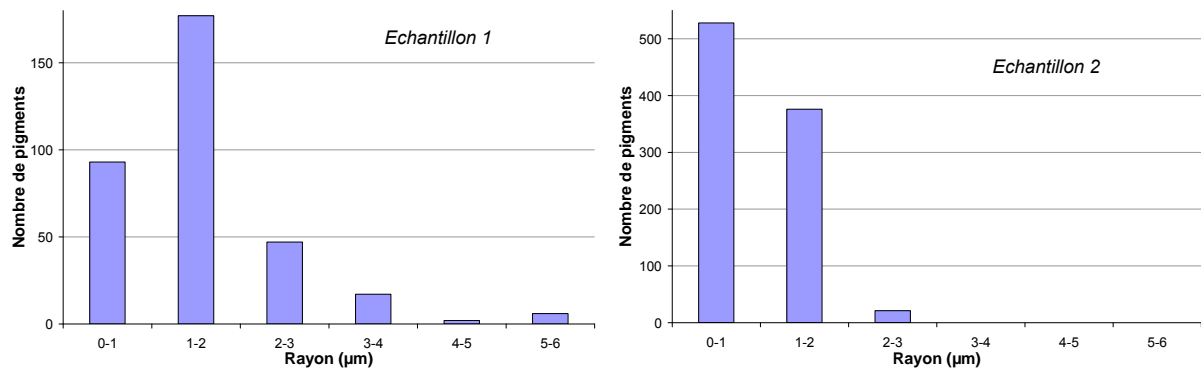


Fig. V-8 : Granulométrie des échantillons 1 et 2

Sur les deux échantillons étudiés la taille moyenne des pigments est inférieure à 2 µm. Cette étude ne distingue pas les différentes couches et porte sur l'ensemble des pigments présents dans les couches picturales. Le nombre de pigments de chaque échantillon en ordonnée sur la Fig. V-8 n'est pas comparable car la taille du volume étudié n'est pas la même pour chacun des échantillons.

Pour compléter cette étude, des mesures de la concentration volumique sont réalisées à partir des images segmentées. Cette concentration est évaluée directement à partir des images à deux dimensions. Il s'agit d'évaluer la surface occupée par les pigments par rapport à la surface totale. Pour les deux échantillons, la concentration volumique pigmentaire est ainsi évaluée à environ 15 %. Ces échantillons sont donc fortement concentrés pour des couches picturales. Toutefois, il est important de souligner ici que ces échantillons, préparés spécifiquement pour ces expériences à l'ESRF, sont beaucoup plus concentrés que ceux utilisés dans le cadre de la modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées (*chapitre IV*). L'ordre de grandeur de la concentration volumique pigmentaire des couches picturales préparées par l'artiste est de quelques pourcents.

Une étude plus approfondie sur un plus grand nombre d'échantillons, avec une plus grande variété de pigments, serait nécessaire pour obtenir des résultats plus complets tant sur la granulométrie que sur la concentration volumique pigmentaire. Toutefois, cette étude sort du cadre de cette thèse et n'a donc pas été menée.

La microtomographie à rayonnement Synchrotron permet d'obtenir des images tridimensionnelles avec une excellente résolution spatiale, 0,7 µm dans les trois directions dans le cadre des mesures réalisées pour cette étude. Cette résolution peut être meilleure avec des échantillons plus petits. Cette technique est certes non invasive et non destructive, mais l'échantillon doit toutefois avoir des dimensions restreintes, de l'ordre de quelques millimètres, ce qui présente un net inconvénient dans le cadre de l'étude des couches picturales. Une éventuelle identification des éléments par absorption X n'a pas été poursuivie. Un retour à l'optique permet d'envisager des techniques plus facilement applicables sur les œuvres d'art.

Les images obtenues dans cette partie étant d'une excellente qualité et précision, elles seront comparées dans la suite de ce travail avec les images tridimensionnelles obtenues par tomographie optique cohérente (OCT) obtenues sur des échantillons qui sont également composés de couches picturales stratifiées. Les échantillons ne sont pas les mêmes car l'OCT permet de réaliser de l'imagerie uniquement sur des échantillons semi-transparents, ce qui signifie qu'ils doivent être très faiblement concentrés en pigments, afin de permettre à la lumière visible d'effectuer un trajet aller-retour dans l'échantillon.

2. Rappels d'interférométrie

Lorsque deux ondes lumineuses se superposent, il est possible que l'intensité résultant de cette combinaison ne soit pas simplement la somme de leurs intensités respectives : c'est le phénomène d'interférence. Historiquement, la première expérience mettant en évidence les interférences est celle d'Young (1802). Elle a permis de valider la théorie ondulatoire de la lumière. A partir de l'expression du champ électrique, l'expression du terme d'interférence de deux ondes monochromatiques se calcule sans difficulté. Par contre, la mise en œuvre expérimentale nécessite quelques précautions. Les conditions pour obtenir des interférences sont donc également présentées.

A. Conditions d'interférence

Soit deux ondes lumineuses monochromatiques polarisées rectilignement :

$$\vec{E}_1 = A_1 \exp[-i(\omega_1 t - \varphi_1)] \vec{e}_1 \quad (1)$$

$$\vec{E}_2 = A_2 \exp[-i(\omega_2 t - \varphi_2)] \vec{e}_2$$

avec A_1 et A_2 : amplitudes des champs électriques,

ω_1 et ω_2 : pulsations des ondes

φ_1 et φ_2 : phases des ondes

\vec{e}_1 et \vec{e}_2 : vecteurs unitaires donnant l'orientation des champs électriques

Les amplitudes complexes sont exprimées par :

$$\psi_1 = A_1 \exp(i\varphi_1) \quad (2)$$

$$\psi_2 = A_2 \exp(i\varphi_2)$$

Lorsque ces deux ondes se superposent en un point de l'espace, le champ électrique \vec{E} résultant s'écrit comme la somme des champs \vec{E}_1 et \vec{E}_2 :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3)$$

En un point M et à un instant t , l'intensité instantanée est liée au champ $\vec{E}(M, t)$ par :

$$I(M, t) = \vec{E}(M, t) \cdot \vec{E}^*(M, t) \quad (4)$$

L'intensité instantanée résultant de la somme des deux ondes s'écrit donc :

$$\begin{aligned} I(t) &= (\psi_1 e^{-i\omega_1 t} \vec{e}_1 + \psi_2 e^{-i\omega_2 t} \vec{e}_2) (\psi_1^* e^{i\omega_1 t} \vec{e}_1 + \psi_2^* e^{i\omega_2 t} \vec{e}_2) \\ &= \psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + (A_1 A_2 e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \psi_1^* \psi_2 e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}) \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \end{aligned} \quad (5)$$

Les intensités de chacune des deux ondes correspondent aux deux premiers termes $I_1 = \psi_1 \psi_1^*$ et $I_2 = \psi_2 \psi_2^*$, un troisième terme, issu des termes croisés, apparaît dans l'expression de l'intensité totale instantanée :

$$I = I_1 + I_2 + \text{termes croisés}$$

Les détecteurs (l'œil ou tout autre détecteur utilisé en optique) ne sont sensibles qu'à la valeur moyenne temporelle de l'intensité lumineuse $I(M) = \langle I(M, t) \rangle$. Lors de cette moyenne temporelle les termes croisés issus des champs incidents disparaissent car deux sources de lumière n'ont pas la même phase et les pulsations des champs sont généralement différentes. L'intensité totale s'exprime donc simplement par :

$$I = I_1 + I_2$$

Toutefois, dans certaines conditions, ce dernier terme peut être non nul.

- Les vecteurs \vec{e}_1 et \vec{e}_2 **ne doivent pas être orthogonaux**. Si θ est l'angle entre les deux vecteurs unitaires portant la direction des champs électriques, cela signifie $\theta \neq \frac{\pi}{2}$
- La **différence de phase** entre les deux ondes $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ doit être **constante** dans le temps.
- Les **pulsations** des deux ondes doivent être **égales** $\omega = \omega_1 = \omega_2$ afin de supprimer toute variation temporelle dans l'expression des termes croisés.

Si ces trois conditions sont remplies, le dernier terme est non nul et l'intensité totale s'écrit finalement :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi \cos \theta \quad (6)$$

L'intensité totale est alors égale à la somme des intensités des deux ondes prises indépendamment à laquelle se soustrait ou s'ajoute une intensité. Ce dernier terme est appelé **terme d'interférence**. Il entraîne une variation d'intensité autour d'une valeur moyenne en fonction de la différence de phase entre les deux ondes.

En optique, les conditions d'interférence citées précédemment ne peuvent être remplies par deux sources indépendantes. La seule possibilité pour obtenir une figure d'interférence est d'utiliser une unique source lumineuse, à partir de laquelle seront créés deux sources secondaires. Deux familles de dispositifs permettent de d'obtenir les conditions d'interférence.

- ✓ Les systèmes interférentiels par **division du front d'onde** : les miroirs de Fresnel, le biprisme de Fresnel et les fentes d'Young font partie de cette famille. Historiquement, ce sont les premiers dispositifs interférentiels.
- ✓ Les systèmes interférentiels par **division d'amplitude** : **l'interféromètre de Michelson** est sans doute le plus connu. Dans ce cas le faisceau d'origine est séparé par une lame semi-réfléchissante, les deux faisceaux issus de cette séparation peuvent alors interférer. Ce système est largement décrit dans la suite de ce chapitre.

B. Définitions

Dans la suite du raisonnement, nous considérons que les champs se superposent parallèlement $\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = 1$. L'expression de l'intensité totale se simplifie pour s'écrire :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi \quad (7)$$

Le terme d'interférence est directement lié au **déphasage** entre les deux ondes :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \quad (8)$$

avec λ : longueur d'onde dans le vide
 Δ : différence entre les chemins optiques

Cette différence Δ s'exprime également en fonction de la différence de marche géométrique entre les deux faisceaux :

$$\Delta = n\delta \quad (9)$$

avec n : indice de réfraction du milieu
 δ : différence de chemin géométrique

Expérimentalement, les franges d'interférence sont caractérisées par leur contraste. Pour cela, on définit le **facteur de visibilité** ou **contraste** γ :

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (10)$$

Ce facteur de visibilité est inférieur ou égal à 1. Il atteint sa valeur maximale quand l'intensité minimale de la figure d'interférence est nulle.

La source utilisée en interférométrie n'est jamais parfaitement monochromatique. Ainsi, pour une source ayant une largeur spectrale en fréquence $\Delta\nu$, tout se passe comme si chaque composante mono-chromatique donnait lieu à sa propre figure d'interférence. En sommant les différentes contributions liées à chaque composante spectrale de la source, il y a brouillage des interférences. Soit Δt la différence de temps de parcours entre les deux trajets optiques.

La condition $\Delta t \ll \frac{1}{\Delta\nu}$ est nécessaire à l'observation de franges d'interférence. On définit ainsi le **temps de cohérence** t_c de la source:

$$t_c \approx \frac{1}{\Delta\nu} \quad (11)$$

La distance correspondante est appelée **longueur de cohérence** :

$$l_c = ct_c \quad (12)$$

avec c : vitesse de la lumière

Pour observer une figure d'interférence, la différence de chemin optique entre les deux ondes doit donc être inférieure à cette longueur de cohérence qui est liée aux propriétés de la source lumineuse. De plus, d'après les *équations (11) et (12)*, il est évident que la longueur de cohérence est d'autant plus grande que la largeur spectrale de la source est faible. Ainsi, un laser possède une grande longueur de cohérence alors qu'à l'opposer une source halogène, possédant un large spectre, a une très faible longueur de cohérence.

A partir de ces définitions liées à l'interférométrie, l'interféromètre de Michelson est décrit plus en détails dans la suite de ce chapitre et nous allons voir quelles sont les spécificités (configuration, source utilisée...) liées à la tomographie optique cohérente (OCT).

3. La tomographie optique cohérente (OCT)

Une couche picturale est un matériau diffusant. La propagation de la lumière y a été modélisée dans les chapitres précédents (*chapitre II et IV*). Expérimentalement, les milieux diffusants, du fait de leur complexité, représentent un défi pour l'imagerie. Les tissus biologiques sont particulièrement difficiles à imager, ils présentent pourtant un grand nombre d'applications dans le domaine médical. Ce domaine est très demandeur en systèmes d'imagerie non destructifs afin de dresser un diagnostic ou de réaliser un bilan avant ou après une intervention.

Parmi les nombreuses techniques utilisées dans le domaine biomédical [Selb, 2002], on peut citer la radiographie X et le scanner X (absorption des rayons X), l'échographie (réflexion des ultrasons par les interfaces entre les différents tissus), l'imagerie par résonance magnétique (interaction entre les protons des tissus biologiques et un champ magnétique) et l'imagerie nucléaire (détection de traceurs radioactifs dans les tissus). Par ailleurs, les techniques optiques se développent car elles permettent d'accéder aux propriétés optiques des tissus, assurant par exemple une distinction entre tissus sains et tumoraux. Ces techniques présentent également un gros avantage, elles sont sans contact et non-invasives.

A. Imagerie des milieux diffusants

La difficulté de l'imagerie d'un matériau diffusant réside dans la diversité des interactions et des trajectoires de la lumière dans ce type d'échantillon. L'observation de la lumière transmise par le milieu en fonction du temps, illustrée sur la *Fig. V-9* permet de séparer les photons en trois catégories [Dunsby, 2003].

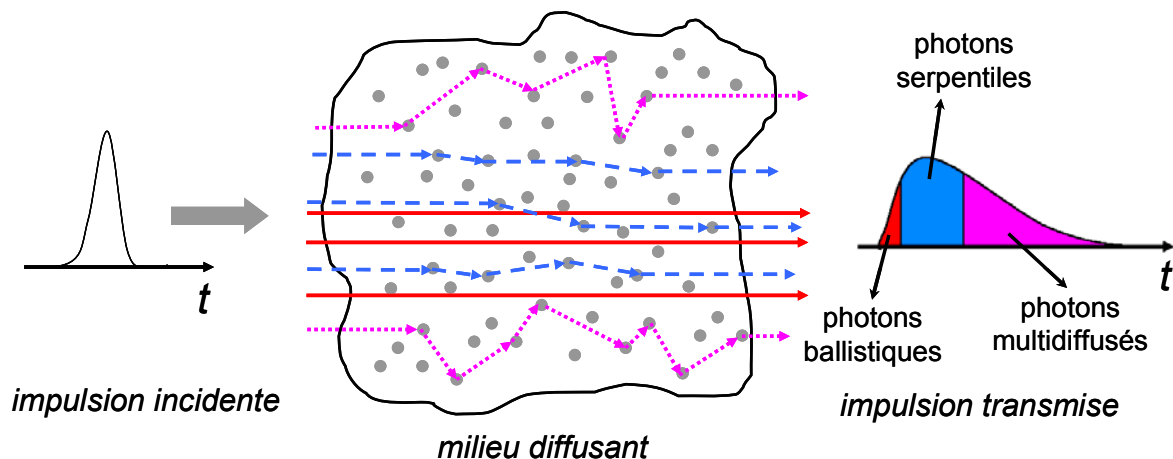


Fig. V-9 : Propagation des photons dans un milieu diffusant

Les trois catégories de photons, déterminées en fonction de leur temps de parcours et donc du trajet effectué dans le milieu diffusant, sont :

- Les photons **ballistiques**. Ils ont le temps de parcours le plus faible. Ils sont généralement les moins nombreux après la traversée d'un milieu diffusant. Leur propagation est rectiligne car ils n'ont pas rencontré de centres diffuseurs. Leur trajectoire est parfaitement connue, ce sont donc des photons qui portent une information spatiale. Ils sont particulièrement utiles dans le cadre de l'imagerie. Leur nombre diminue exponentiellement avec l'épaisseur traversée.

- Les photons **serpentiles**. Leur trajectoire est proche des photons balistiques. Leur temps de traversée du milieu est légèrement supérieur. Ils sont faiblement diffusés dans le milieu et principalement diffusés vers l'avant.
- Les photons **multidiffusés**. Ils sont responsables de l'élargissement de l'impulsion lumineuse. En effet, ils ont des trajectoires très variées dans le milieu et sont diffusés de nombreuses fois. Leur temps de traversée est donc très variable. Ils constituent la grande majorité des photons transmis par un milieu diffusant.

Chaque technique d'imagerie va utiliser une catégorie de photon, s'appuyant sur leurs propriétés respectives [Dunsby, 2003]. Dans le cas des photons multidiffusés, la méthode utilisée est appelée Tomographie Optique Diffuse (Diffuse Optical Tomography DOT). Elle consiste à mettre en place toute une série d'émetteurs et de détecteurs afin de reconstituer les propriétés optiques du matériau. La résolution des images obtenues augmente avec le nombre d'émetteurs et de détecteurs, mais la résolution du problème inverse est d'autant plus complexe.

L'idée est de s'intéresser davantage aux photons balistiques, et éventuellement aux photons serpentiles, car ils ont une trajectoire connue et il est ainsi plus facile d'en déduire certaines informations sur le matériau étudié. Que ce soit par transmission ou par réflexion, ils vont permettre de localiser des zones ou des interfaces absorbantes (en transmission) ou réfléchissantes (en réflexion) au sein matériau. L'idéal est donc de sélectionner uniquement ces photons à la sortie du matériau diffusant. Deux types de sélection sont envisageables : spatiale ou temporelle.

- Les photons balistiques ayant une trajectoire quasiment rectiligne, en réalisant une **sélection spatiale**, il est possible d'isoler ceux qui proviennent d'une profondeur donnée et de réaliser ainsi une image du matériau à une côte choisie. C'est le principe de la **microscopie confocale**. Le faisceau de lumière est focalisé par un objectif de microscope dans l'échantillon puis, grâce à un diaphragme placé devant le détecteur, les photons provenant uniquement de la profondeur souhaitée sont sélectionnés. La lumière réfléchie sur d'autres plans ne se focalise pas au niveau du diaphragme et elle n'est donc pas détectée (Fig. V-10).

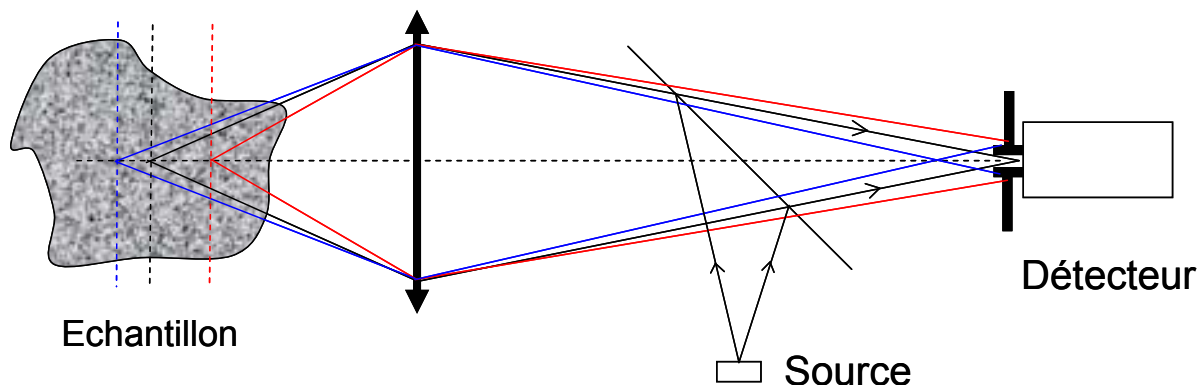


Fig. V-10 : Principe de la microscopie confocale

- Les photons balistiques, d'un point de vue temporel, sont également les premiers à sortir du milieu diffusant (*Fig. V-9*). En effet, ils ont une trajectoire rectiligne, leur temps de parcours dans le milieu est donc inférieur à celui des photons multidiffusés. A partir d'une impulsion lumineuse envoyée dans un matériau diffusant, l'idée est de ne sélectionner que les photons qui sortent en premier. Il s'agit alors d'une **sélection temporelle**.

La tomographie optique cohérente est basée sur la sélection temporelle des photons se propageant dans un milieu diffusant. Dans le cas de l'utilisation d'une source continue, il est impossible de mesurer le temps de parcours de la lumière dans ce type d'échantillon. Le recours à l'interférométrie permet ainsi d'isoler les photons qui proviennent d'une profondeur donnée.

B. La tomographie optique cohérente (OCT)

Le principe de cette technique est similaire à celui de l'échographie. La technique d'échographie est basée sur la propagation des ultrasons dans le corps humain. Ceux-ci se réfléchissent aux interfaces entre des tissus d'impédance différente et sont rétrodiffusés par les structures plus petites que la longueur d'onde acoustique. Les mesures du temps de vol et de l'intensité des échos permettent d'en déduire la structure de l'échantillon sondé. En optique, dans le cas où l'objet est observé en réflexion, les photons sont rétrodiffusés lorsqu'ils rencontrent une interface ou une particule. En s'intéressant uniquement aux photons balistiques dont la trajectoire est rectiligne, la mesure du temps de propagation du photon permet alors de remonter à la structure de l'échantillon. L'interférométrie permet de mesurer des différences de chemins optiques, et donc, ici, de temps de propagation des photons le milieu diffusant.

Dans un interféromètre de Michelson, dont le schéma est indiqué sur la *Fig. V-11*, la lumière est divisée dans deux bras. Les faisceaux sont réfléchis indépendamment dans chacun des bras puis se recombinaient. La lumière issue de cette recombinaison est alors enregistrée par un détecteur et peut donner lieu à une figure d'interférence. Pour observer une figure d'interférence, il est nécessaire que la différence de chemin optique entre les deux bras soit inférieure à la longueur de cohérence de la source lumineuse.

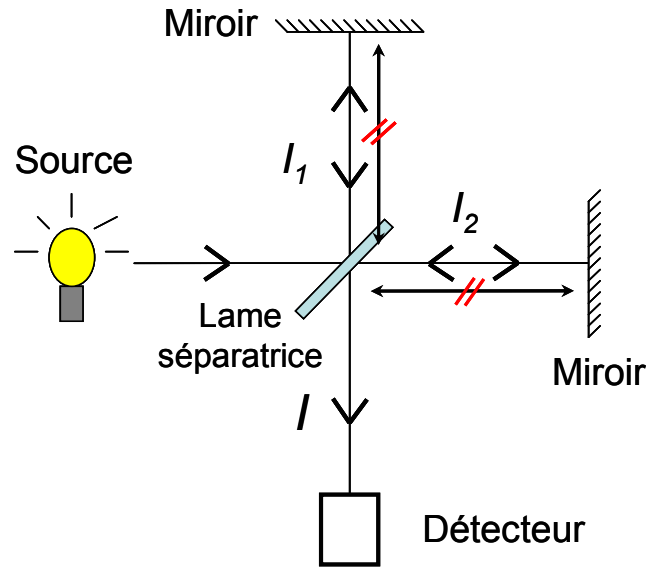


Fig. V-11 : Schéma d'un interféromètre de Michelson

La longueur de cohérence, définie précédemment, prend ici toute son importance. Plus la longueur de cohérence est faible, plus la figure d'interférence est difficilement observable car elle est très peu étendue. Pour une très faible longueur de cohérence, cette figure ne s'observe que lorsque les chemins optiques sont parfaitement égaux dans les deux bras, à la longueur de cohérence près. Ainsi, avec une **faible cohérence temporelle**, il est possible de réaliser la sélection temporelle évoquée précédemment. Seuls les photons provenant d'une tranche de l'échantillon sont en phase avec le faisceau de référence et peuvent ainsi interférer. C'est le principe de la **tomographie optique cohérente**¹¹ (Optical Coherence Tomography **OCT**) présenté en 1991 [Huang, 1991].

Dans ces conditions, à partir des notations introduites dans le paragraphe précédent, l'intensité enregistrée par le détecteur s'écrit selon l'équation (7) :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi \quad (13)$$

I_1 et I_2 sont les intensités après réflexion dans chacun des bras et φ est le déphasage dû à la différence de chemins optiques entre les deux bras. Cette différence doit toutefois rester inférieure à la longueur de cohérence de la source. Cette condition permet d'obtenir des mesures parfois très précises au niveau de la profondeur en fonction du type de source utilisée. Généralement, ces sources qui ont une large bande spectrale, et donc une faible cohérence temporelle, sont des diodes super luminescentes (SLD), des lasers femtoseconde ou des lampes blanches, du type lampe halogène.

A partir de ce principe, de nombreux dispositifs expérimentaux d'OCT ont été développés suivant le type d'observation effectuée : imagerie, propriétés de biréfringence, effet Doppler. Tous ces dispositifs d'OCT dont les applications sont variées sont largement décrits dans la littérature [Fercher, 2003; Tomlins, 2005].

Il existe deux types de configuration d'OCT : dans le domaine temporel, qui est le dispositif développé dans ce travail, et dans le domaine de Fourier.

¹¹ Etymologiquement, en grec, « tomos » signifie tranche.

a) *Domaine temporel*

L'OCT dans le domaine temporel est la première version d'OCT développée [Huang, 1991]. Son schéma de principe est présenté sur la Fig. V-12. Selon le principe de l'interféromètre de Michelson, il est possible d'observer une figure d'interférence seulement si les chemins optiques sont égaux dans les deux bras, à la longueur de cohérence près de la source. Il s'agit donc de déplacer le miroir de référence afin de sonder l'échantillon en fonction de la profondeur. De nombreux dispositifs expérimentaux, inspirés de ce principe ont ensuite apporté des évolutions à ce montage. Ces évolutions et les choix qui ont été faits pour notre montage sont présentés dans la suite de ce chapitre.

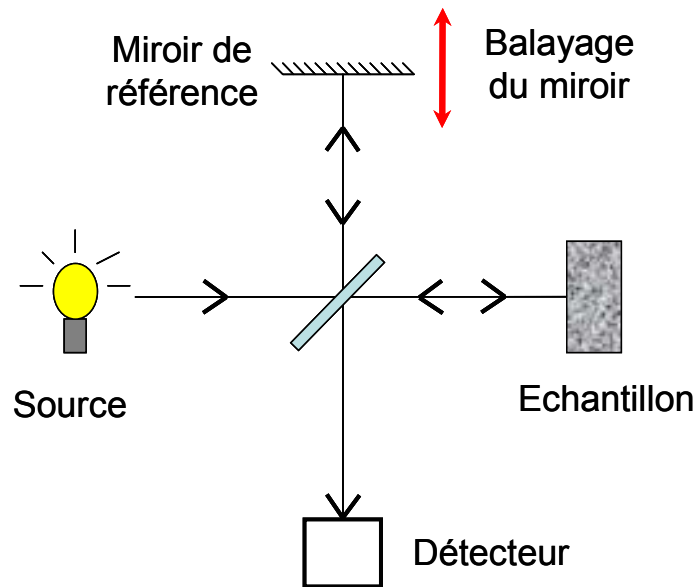


Fig. V-12 : Schéma de principe de l'OCT dans le domaine temporel

b) *Domaine de Fourier*

L'OCT dans le domaine de Fourier est également basée sur un interféromètre de Michelson illuminé par une source à large bande spectrale. Le miroir de référence est fixe et le faisceau est diffracté à la sortie de l'interféromètre et enregistré sur un détecteur CCD [Dresel, 1992; Fercher, 1995], le schéma de principe est présenté sur la Fig. V-13. Le spectre ainsi enregistré par la caméra présente des franges d'interférences dont les fréquences correspondent à la position des interfaces réfléchissantes dans l'échantillon. Cet interférogramme qui s'exprime en fonction de la longueur d'onde permet d'accéder à une information spatiale à l'aide d'une transformée de Fourier. L'intérêt de ce dispositif est la possibilité d'obtenir une stratigraphie complète d'un échantillon à partir d'une seule mesure, contrairement à l'OCT dans le domaine temporel qui nécessite une série d'enregistrements pour différentes positions du miroir de référence.

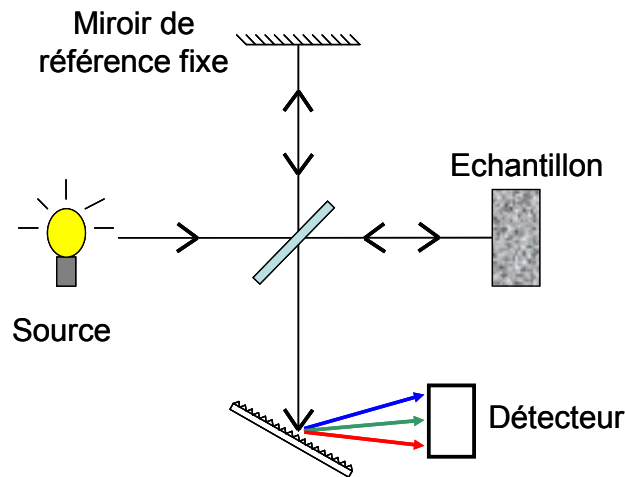


Fig. V-13 : Schéma de principe de l'OCT dans le domaine de Fourier

C. L'OCT appliquée aux oeuvres d'art

L'étude des œuvres d'art, du fait de leur fragilité et de leur statut unique particulier, a de plus en plus recours à de techniques non-destructives et sans contact. De nombreux outils utilisés pour la caractérisation des couches picturales sont basés sur des méthodes optiques comme la réflectométrie infrarouge pour la mise en évidence des dessins sous-jacents [Bertani, 1990], la fluorescence UV [Thoury, 2006;Thoury, 2007] pour l'étude et l'identification des vernis, la spectrométrie de réflexion diffuse dans le domaine visible [Dupuis, 2002] pour la reconnaissance des pigments et l'imagerie multispectrale [Baronti, 1998;Cotte, 2003]. L'OCT est une méthode optique qui connaît un grand essor ces dernières années pour son application aux œuvres d'art. En effet, elle ne nécessite aucun prélèvement, ni aucune préparation du matériau étudié et elle permet de réaliser des images stratigraphiques sur des peintures faiblement absorbantes. Les différentes applications actuelles de l'OCT sur les œuvres d'art sont recensées dans l'article [Targowski, 2006]. Cet inventaire n'est pas exhaustif et ces applications seront sans doute amenées à évoluer dans les prochaines années.

L'imagerie tridimensionnelle d'une peinture constitue la première application de l'OCT sur les œuvres d'art. En particulier, l'OCT a permis d'évaluer l'épaisseur d'une couche de vernis, ce matériau étant très faiblement absorbant dans l'infrarouge [Arecchi, 2005;Arecchi, 2006]. Cette imagerie est comparée à des images obtenues par microscopie optique afin de présenter la fidélité des images obtenues par OCT. Il est également possible d'imager les dessins sous-jacents d'une peinture [Liang, 2005]. L'OCT peut servir d'outil pour contrôler l'ablation laser d'un vernis [Gora, 2006]. En effet, le montage utilisé, l'OCT dans le domaine de Fourier permet de réaliser de l'imagerie en temps réel. Il est alors possible de suivre et d'évaluer l'impact d'un faisceau laser sur le vernis. Toujours en utilisant ces propriétés d'imagerie en temps réel, les déformations de la surface d'une peinture en fonction des conditions climatiques ont été suivies par OCT [Targowski, 2006].

Il est important de noter que les dispositifs appliqués à ce jour sur les œuvres d'art utilisent toujours un éclairage dans le proche infrarouge (entre 800 et 1300 nm) avec une résolution qui est de l'ordre de la dizaine de micromètres [Liang, 2007;Targowski, 2007]. Or, d'après les images de microtomographie présentée au début de ce chapitre, la taille des pigments peut descendre en-dessous du micromètre pour les plus petits.

4. Description du montage

A. Différents types de montage

Le travail réalisé sur la tomographie optique cohérente présenté dans cette partie a été possible grâce à une coopération avec le Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI et au soutien de Claude Boccara. Julien Moreau [Moreau, 2003; Moreau, 2003], ATER en 2005-2006 à l'INSP, a également largement contribué à la construction de l'OCT dans le laboratoire ainsi qu'au développement des programmes de traitement des données (imagerie et spectroscopie).

L'interféromètre de Michelson et le principe sur lequel est basé l'OCT dans le domaine temporel ont été présentés dans le paragraphe précédent. Le but est d'obtenir un appareil qui permette de réaliser de l'imagerie sur les œuvres d'art avec une résolution suffisante pour apporter une information pertinente, par exemple l'épaisseur des couches, puis de réaliser de la spectroscopie dans le domaine visible afin d'envisager une discrimination des pigments composants les couches picturales stratifiées sans prélèvement. Les choix effectués pour la réalisation du montage sont présentés dans cette partie.

Généralement dans les montages OCT, le faisceau est focalisé en un point de l'échantillon. Pour obtenir une information latérale sur l'échantillon (plusieurs points à une même profondeur), il est alors nécessaire de déplacer l'échantillon ou de changer la position du faisceau incident. L'image se fait point par point. Afin d'obtenir directement cette information latérale, l'OCT **plein champ** a été développée [Beaurepaire, 1998]. L'idée est de remplacer le détecteur ponctuel par une caméra CCD. Le signal enregistré est donc directement celui d'un plan $x-y$ à une certaine profondeur z .

Afin d'améliorer la résolution spatiale des images obtenues, l'**interféromètre de Linnik** (Fig. V-14) est une alternative à l'interféromètre de Michelson [Dubois, 2002]. Le principe est identique mais un objectif de microscope est ajouté dans le bras échantillon afin d'imager ce dernier avec une résolution micrométrique. Un deuxième objectif de microscope est introduit dans l'autre bras. Il est parfaitement identique au premier, afin de ne pas introduire de déphasage entre les deux bras, autre que celui induit par le balayage du miroir de référence.

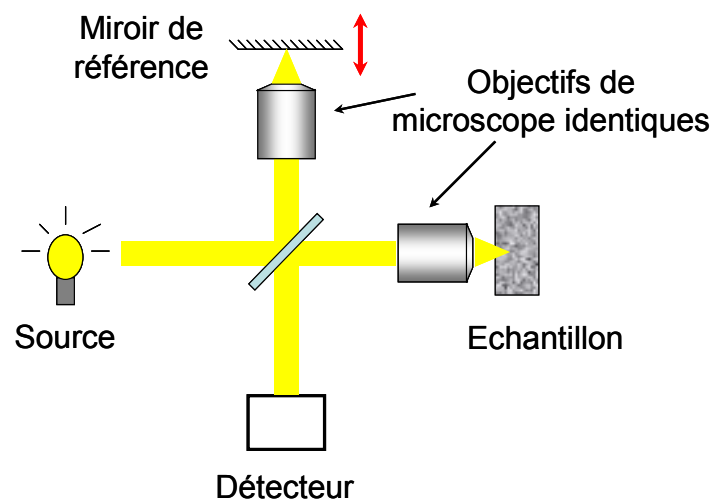


Fig. V-14 : Interféromètre de Linnik

Une variante de l'interféromètre de Linnik consiste à utiliser un objectif interférentiel de type Mirau. Dans ce cas, le miroir de référence est intégré dans l'objectif de microscope. En effet, dans ce dernier se trouve une séparatrice. Seule une partie du faisceau sort de l'objectif et est focalisée sur l'échantillon, l'autre partie est réfléchiée au sein de l'objectif sur un micro-miroir. Puis, à la sortie, les deux faisceaux sont recombinaés (Fig. V-15). L'objectif interférentiel de Mirau garantit que les distances parcourus par les deux faisceaux (réflexion sur le micro-miroir et focalisation sur l'échantillon) sont toujours égales. Les réglages relatifs au bras de référence (position et inclinaison du miroir) sont ainsi évités et cela assure une plus grande stabilité au montage.

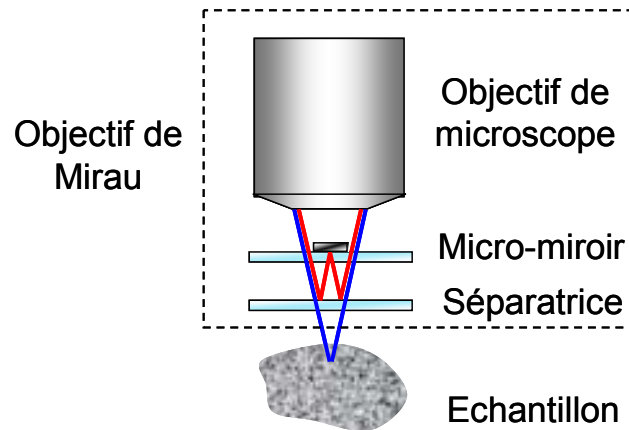


Fig. V-15 : Principe de l'objectif de Mirau

Le choix de la source est lié d'une part au domaine spectral souhaité et d'autre part à la largeur spectrale qui conditionne la longueur de cohérence temporelle. Rappelons que le développement de l'OCT a été motivé par l'imagerie biomédicale. Or, l'absorption du milieu est le facteur limitant qui fixe la profondeur de pénétration du faisceau. Dans les tissus biologiques composés principalement d'eau, d'oxy-hémoglobine (HbO_2) et de désoxy-hémoglobine (Hb), les coefficients d'absorption de ces trois éléments majoritaires présentent un minimum commun dans le proche infra-rouge. Ainsi, le domaine privilégié pour l'imagerie des milieux biologiques se situe entre 700 et 1000 nm. Cette fenêtre spectrale est pour cette raison appelée parfois fenêtre thérapeutique. La plupart des dispositifs OCT développés ont donc privilégié ce domaine spectral. Or, dans le cas des couches picturales, dans le but d'obtenir une réponse spectrale des pigments, nous devons travailler dans le domaine visible afin d'assurer la discrimination ultérieure entre les différents pigments. Il s'agit donc d'adapter les montages existants à ce domaine de longueur d'onde.

D'autre part, la résolution axiale est directement liée à la longueur de cohérence de la source. Plus celle-ci est petite plus la résolution sera grande. D'après l'équation (12), la longueur de cohérence temporelle d'une source lumineuse est inversement proportionnelle à sa largeur spectrale :

$$l_c \propto \frac{c}{\Delta\nu} \quad (14)$$

Pour ces diverses raisons, le système d'illumination le plus adapté à l'application souhaitée est une lampe blanche. Une lampe halogène permet d'obtenir une résolution axiale de l'ordre du micromètre dans les meilleurs cas [Fercher, 2000; Vabre, 2002].

Finalement, à partir de l'ensemble des éléments qui viennent d'être présentés, le schéma définitif du montage optique qui a été réalisé à l'INSP est présenté sur la Fig. V-16.

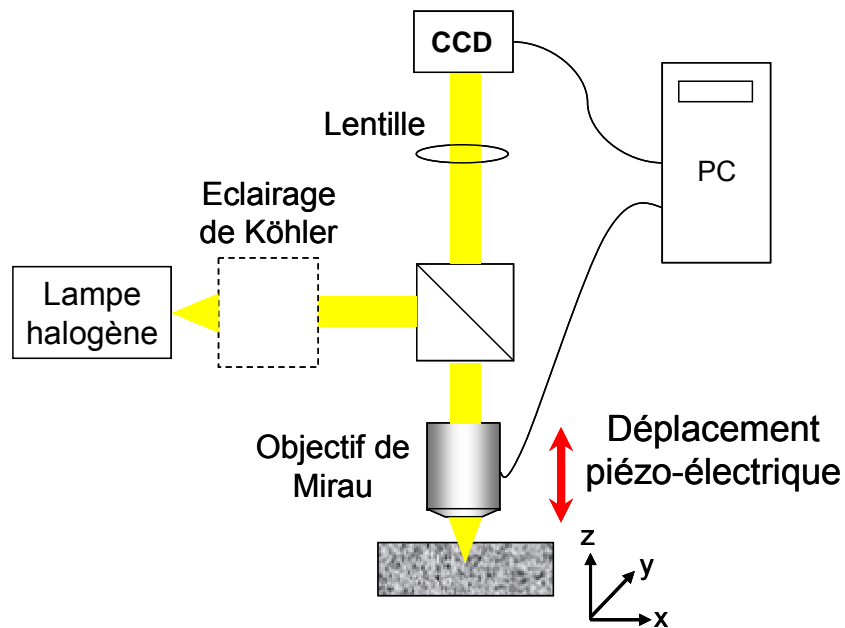


Fig. V-16 : Schéma du montage OCT plein champ de l'INSP

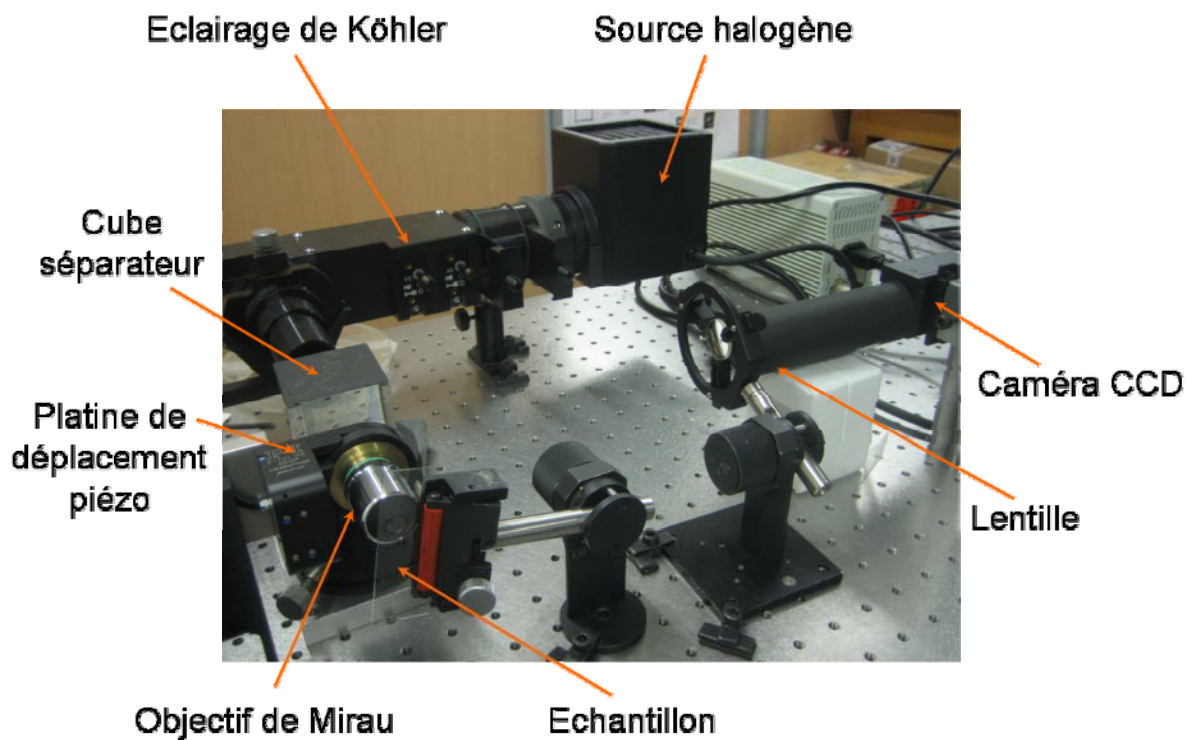


Fig. V-17 : Photo de l'OCT réalisée au laboratoire

B. La source

La source utilisée est une lampe halogène d'une puissance de 100 W, elle émet dans le domaine visible avec un spectre large. Le dispositif d'illumination est un éclairage de Köhler (Fig. V-18). Cet éclairage est largement utilisé en microscopie, afin d'éclairer les échantillons avec un faisceau homogène et parallèle. D'autre part, ce type d'éclairage possède deux diaphragmes. Le diaphragme de champ permet de régler le champ illuminé au niveau de l'échantillon et de limiter ainsi la lumière parasite. Un second diaphragme, le diaphragme d'ouverture, permet de régler de façon indépendante l'ouverture numérique de l'éclairage, ce qui joue sur le contraste des images obtenues.

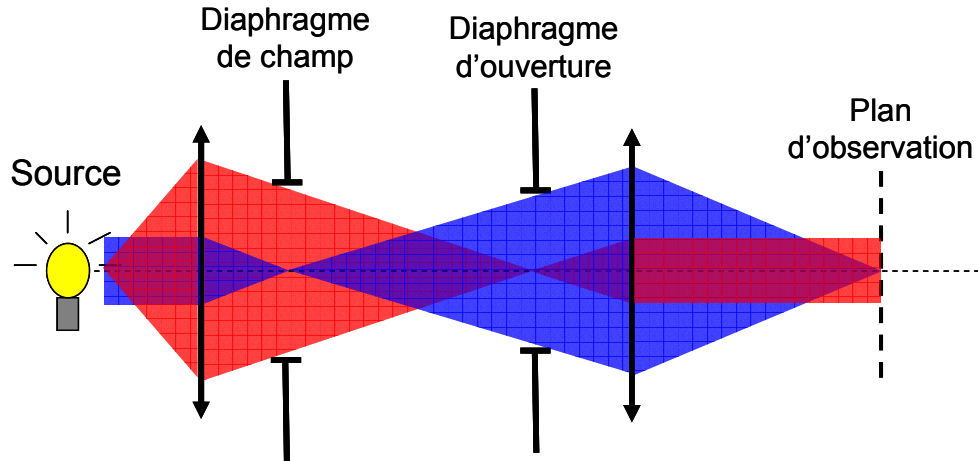


Fig. V-18 : Schéma de l'éclairage de Köhler

La source halogène combinée avec l'éclairage de Köhler est un bloc qui équipe les microscopes optiques Olympus (Illuminateur en lumière réfléchie en L, IX2-RFAL).

C. L'objectif de Mirau et déplacement piézo-électrique

L'interféromètre est réalisé par l'intermédiaire d'un objectif interférentiel de type Mirau (Nikon, x20, ouverture numérique 0.4).

Cet objectif est monté sur une platine piézoélectrique. Cette platine ne possède qu'un seul axe de déplacement. Elle permet un déplacement de l'objectif selon un axe normal à la surface de l'échantillon et il est donc possible de focaliser le faisceau à différentes profondeurs dans l'échantillon. Le translateur piézoélectrique est de type PIFOC, prévu pour les objectifs de microscope (PI P-725.1CD). Sa course est de 100 μm en boucle fermée (permettant un asservissement au niveau de la position) avec une résolution de 0,65 nm.

La course du piézoélectrique est trop faible pour faire la mise au point, l'ensemble est donc monté sur une platine de translation, afin de permettre un réglage manuel grossier avant d'utiliser la commande piézoélectrique.

D. La caméra CCD

La figure d'interférence est enregistrée par une caméra CCD. La sensibilité de la caméra est choisie pour être centrée dans le domaine visible puisque nous sommes intéressés par la réponse de nos échantillons à ces longueurs d'onde. La caméra utilisée est un détecteur CCD monochrome (Sony XCD-X710) composé d'une matrice de 1024 x 768 pixels. Il s'agit d'une caméra 16-bits, les valeurs enregistrées sont donc comprises entre 0 et 65535. La sensibilité spectrale donnée par le fabricant est indiquée sur la Fig. V-19.

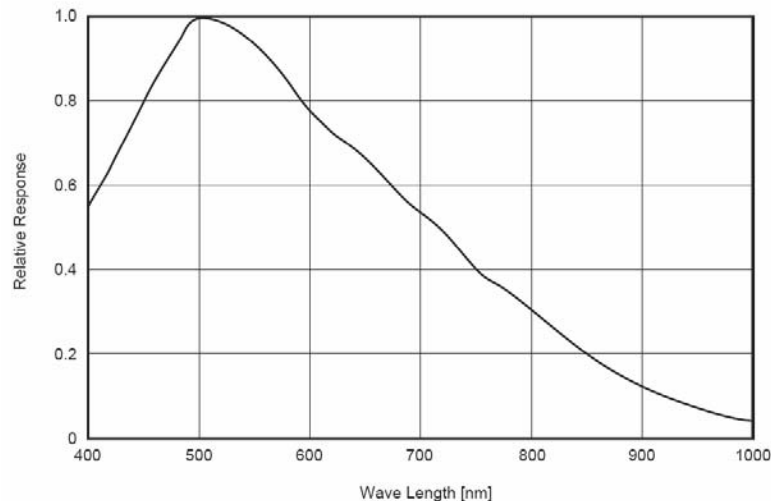


Fig. V-19 : Sensibilité spectrale de la caméra CCD (Sony XCD X710)

Etant donné le spectre d'émission de la lampe et la sensibilité du détecteur, la sensibilité de l'ensemble du dispositif expérimental est centrée dans le domaine visible entre 450 et 800 nm. La réponse spectrale précise du montage est étudiée dans la suite de ce chapitre.

5. Caractéristiques de l'instrument

L'un des avantages de l'OCT réside dans le découplage entre la résolution latérale et la résolution axiale. En effet, la première découle des phénomènes de diffraction qui ont lieu dans les systèmes optiques. Quant à la seconde, elle dépend directement de la longueur de cohérence temporelle de la source.

A. Résolution latérale

Afin de connaître la résolution latérale d'un appareil de microscopie, il faut étudier la réponse du dispositif à un point source parfait, appelée PSF (Point Spread Function). Cette fonction est la variation spatiale latérale de l'intensité lorsque ce point source parfait est imagé. Du fait de la diffraction, l'image d'un point source n'est pas un point mais une tâche de diffraction qui est la tâche de diffraction d'Airy [Born, 1959]. Deux points objets infiniment petits sont résolus, lorsqu'il est possible de les distinguer. Il existe donc une distance minimale pour pouvoir les différencier, cette distance correspond à la résolution latérale. La résolution est

alors définie par le critère de Rayleigh selon lequel la distance entre deux objets doit être plus grande que la largeur à mi-hauteur de la fonction d'Airy.

La résolution théorique r d'un système d'imagerie est donnée par la formule suivante :

$$r = 1,22 \frac{\lambda}{2 N.A.} \quad (15)$$

avec $N.A.$: ouverture numérique de l'objectif

Dans notre cas, la **résolution théorique latérale**, selon les directions x et y , pour une ouverture numérique de l'objectif de 0,4 et une longueur d'onde moyenne $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$, est de l'ordre du **micromètre**.

B. Résolution axiale

La résolution axiale va définir la précision selon l'axe z , qui correspond à la profondeur dans l'échantillon. Pour un système OCT, elle est liée à la largeur d'un interférogramme et elle est généralement définie comme sa largeur à mi-hauteur. La Fig. V-20 présente un exemple d'interférogramme enregistré par OCT, il s'agit de la réflexion sur une lame de verre. Sa largeur est égale à la longueur de cohérence de la source. La résolution axiale est donc définie par la moitié de la longueur de cohérence temporelle l_c :

$$\Delta z = \frac{l_c}{2} \quad (16)$$

La réponse spectrale de l'OCT correspond à la convolution des caractéristiques spectrales de la source et de la caméra CCD. L'hypothèse d'un spectre gaussien (bien que la source ne possède pas un spectre gaussien), n'est pas trop éloignée de la réalité. En supposant donc que le spectre soit gaussien, la résolution axiale dans le vide s'exprime alors selon l'équation (16).

$$\Delta z = \frac{2 \ln(2)}{n \pi} \frac{\lambda_0^2}{\Delta \lambda} \quad (17)$$

avec λ_0 : longueur d'onde centrale

$\Delta \lambda$: largeur spectrale

et n : indice du milieu

Pour le montage réalisé, sa largeur spectrale est $\Delta \lambda = 140 \text{ nm}$ et sa longueur d'onde centrale est $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$. Ainsi, la résolution spatiale théorique dans l'air de notre dispositif est d'environ $1 \mu\text{m}$.

Il est possible d'évaluer expérimentalement la résolution axiale de l'OCT. En effet, d'après sa définition, elle est égale à la largeur à mi-hauteur de l'interférogramme. L'interférogramme correspondant à la réflexion sur une lame de verre est enregistrée, puis sa largeur à mi-hauteur est mesurée. La Fig. V-20 présente l'interférogramme obtenu pour une lame de microscope.

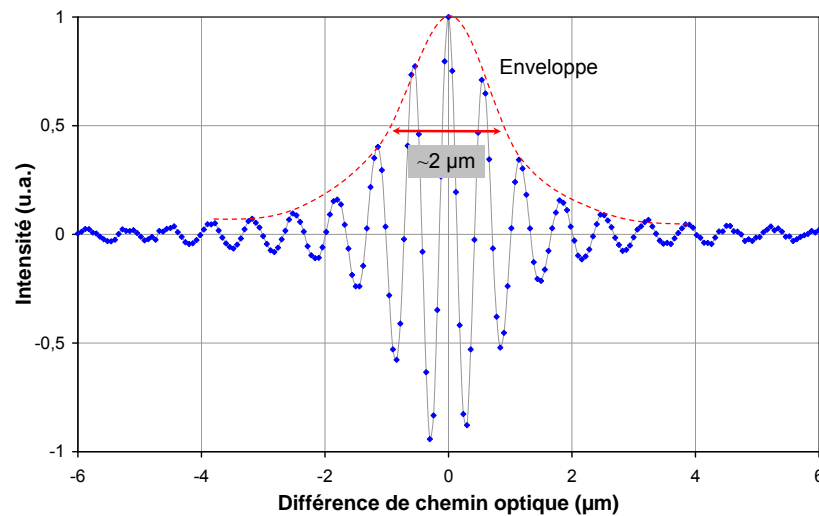


Fig. V-20 : Interférogramme dû à la réflexion sur une lame de verre permettant d'évaluer la résolution expérimentale de l'OCT

La **résolution expérimentale axiale** de notre montage est d'environ **2 μm**. Toutefois, cette résolution se dégrade progressivement en fonction de l'épaisseur du matériau traversée à cause des propriétés de dispersion du milieu. Ainsi, par exemple, dans le cas d'une lame de verre, la résolution est doublée pour une profondeur de 60μm [Dubois, 2004].

La résolution de notre OCT est donc de l'ordre du micromètre dans le plan de l'image et la résolution axiale est de 2 μm. A notre connaissance, cet appareil possède ainsi une bien meilleure résolution que ceux utilisés pour l'étude des œuvres d'art à ce jour qui est de l'ordre de la dizaine de micromètre [Liang, 2007; Targowski, 2007]. Cette différence s'explique entre autre par l'utilisation de diodes superluminescentes qui ont des spectres moins larges qu'une source thermique telle que la source halogène que nous utilisons.

C. Champ

Pour déterminer le champ de l'OCT une mire de microscope est utilisée. A partir de ses graduations, il est possible de déterminer la taille réelle de l'image enregistrée par le détecteur CCD. La première mire imagée est graduée tous les $10\ \mu\text{m}$. La mire est orientée selon les deux axes de la caméra. Les images enregistrées sont présentées sur la Fig. V-21.

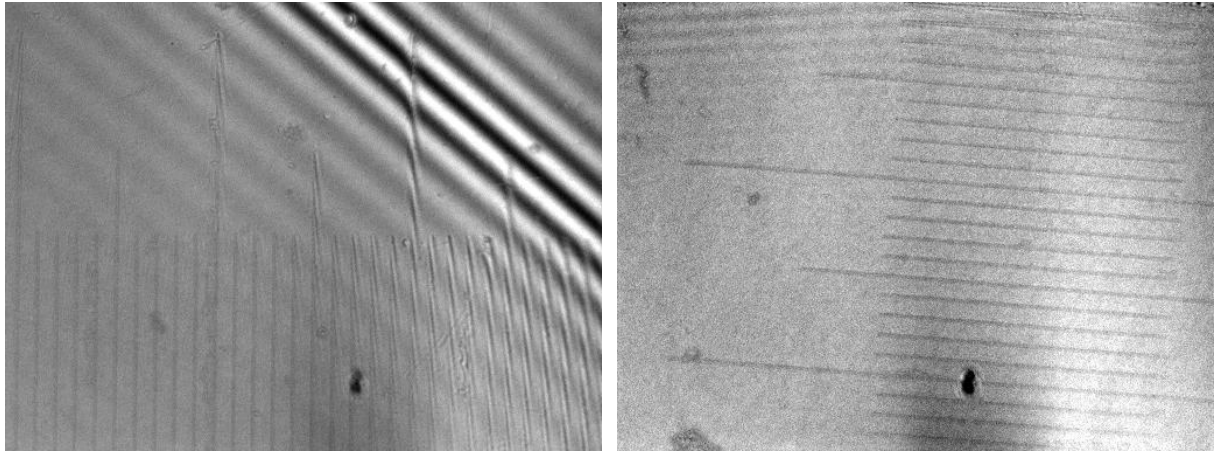


Fig. V-21 : Images d'une mire graduée tous les $10\ \mu\text{m}$

La taille des images enregistrées correspond au champ maximum disponible par la caméra, dans notre cas, 1024×768 pixels. Les images enregistrées par notre OCT correspondent à un champ de **$300\ \mu\text{m}$ sur $230\ \mu\text{m}$** .

La caméra est utilisée dans son mode binning. Ainsi, plutôt que d'enregistrer l'intensité détectée par chaque pixel, ceux-ci sont regroupés par carrés de quatre pixels. Le nombre de pixels de l'image enregistrée est donc divisé par deux, la taille des images est donc 512×384 pixels. Ce mode permet de diminuer le bruit au niveau de la détection.

Une seconde série de mires est alors utilisée, afin de connaître l'échelle des images enregistrées. Sur ces mires sont présents des traits dont l'épaisseur est connue. Sur la Fig. V-22, un trait d'une épaisseur de $8\ \mu\text{m}$ est observé. En effectuant un zoom sur ce trait, il est possible d'en déduire l'échelle. Ainsi, avec notre dispositif, la caméra étant utilisé en mode binning, **un pixel** de l'image enregistrée est équivalent à **$0,6\ \mu\text{m}$** sur l'échantillon.

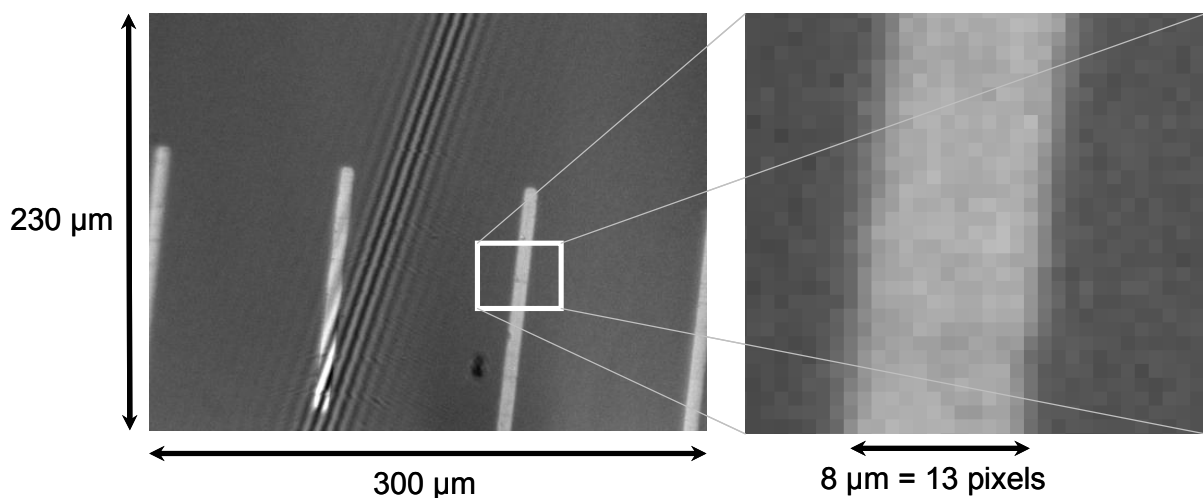


Fig. V-22 : Images d'une mire de microscope présentant des traits d'une largeur de $8\ \mu\text{m}$

D. Sensibilité

Pour connaître la dynamique de notre montage, il faut mesurer le rapport signal sur bruit. Pour cela, une lame de verre est utilisée. L'amplitude maximale de l'interférogramme enregistré est divisée par le signal moyen détecté en dehors de cet interférogramme, assimilé au bruit.

La sensibilité peut alors être améliorée en moyennant plusieurs images enregistrées successivement pour une même position de l'objectif. Cela permet ainsi d'une part d'évaluer la sensibilité de l'appareil et par ailleurs de déterminer une valeur optimale pour l'accumulation des images. En effet, au-delà de cette valeur seuil, la sensibilité atteint une valeur constante. La Fig. V-23 montre la sensibilité du montage en fonction du nombre d'images accumulées.

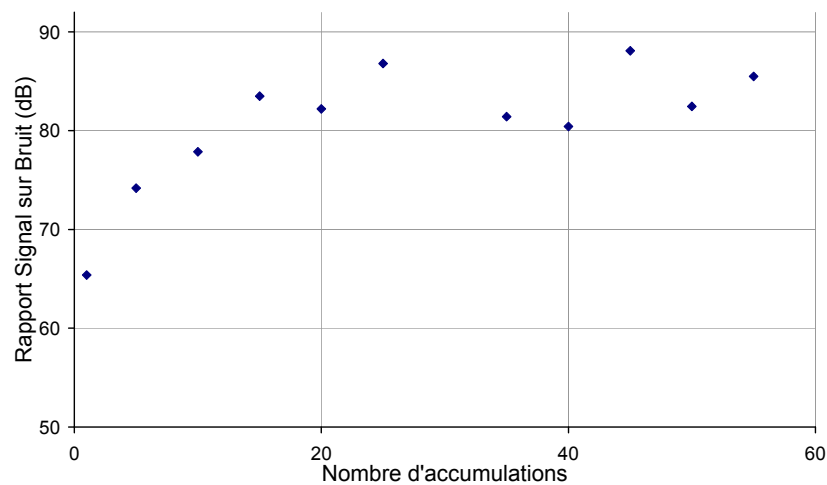


Fig. V-23 : Evolution de la sensibilité de l'OCT en fonction du nombre d'images accumulées lors de l'enregistrement

En augmentant le nombre d'images accumulées, le rapport signal sur bruit est largement amélioré. Ainsi, il convient d'utiliser ce moyennage des images pour toute mesure, notamment dans le cas des mesures dans les couches picturales où le contraste des interférogrammes diminue avec la profondeur. Pour une accumulation entre **30 et 40 images**, la sensibilité du montage est d'environ **85 dB**. Dans la pratique, les mesures se font avec ces valeurs d'accumulation car au-delà les temps de mesure deviennent particulièrement longs.

Les différentes sources de bruit dans les dispositifs d'OCT sont largement détaillées dans la littérature [Fercher, 2003;Leitgeb, 2003].

6. Acquisition

Les différents éléments de l'OCT sont pilotés par informatique. L'interface est réalisée avec le logiciel Labview. Elle permet d'assurer le dialogue entre le contrôleur qui commande le déplacement piézoélectrique de l'objectif, la caméra et le poste informatique.

Deux modes principaux de fonctionnement existent au niveau de l'interface. Le premier permet de faire des images en **temps réel**. Il est utile dans la phase de réglage. En effet, il permet de visualiser en temps réel l'intensité détectée par la caméra sous forme d'images. Dans ce mode, le piézoélectrique oscille entre deux positions qui correspondent à un

déphasage $\varphi = \pi$. Le déphasage s'exprime en fonction de la différence de marche Δ selon l'équation (8) :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta$$

Le faisceau fait un aller-retour dans chaque bras de l'interféromètre, donc un déplacement Δz au niveau de l'objectif se traduit par une variation du terme de phase dans l'air :

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta z \quad (18)$$

Pour un déphasage de π entre deux images successives, il est donc nécessaire de faire varier la position de $\Delta z = \frac{\lambda}{4}$. Dans notre cas, en considérant la longueur d'onde moyenne $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$, cela se traduit par un déplacement de 150 nm dans l'air. Les maxima (minima) deviennent ainsi minima (maxima). De plus, en dehors de la figure d'interférence, le détecteur reçoit également la lumière réfléchie sur l'échantillon et sur le micro-miroir. Ces intensités sont constantes et indépendantes des interférences, elles correspondent aux deux premiers termes de l'équation (13). Ces réflexions induisent un fond continu pour les images enregistrées. La différence entre deux images permet ainsi de soustraire ce fond et d'obtenir une figure d'interférence avec un contraste renforcé.

Ce mode temps réel permet de localiser la première interface entre l'air et l'échantillon puis les éventuels interfaces au sein du matériau. Il est ainsi possible d'évaluer le déplacement total souhaité lors d'une acquisition.

Le second mode permet de lancer une série de **mesures** et d'**enregistrer les images** en fonction de la profondeur dans l'échantillon. L'interface informatique permet de fixer les divers paramètres de cette mesure :

- ✓ le pas de déplacement du piézoélectrique entre deux mesures
- ✓ le nombre total de pas, ce qui correspond à la course totale réalisée entre la première et la dernière image
- ✓ le nombre d'images accumulées par la caméra pour chaque position, permettant de faire une moyenne et d'augmenter le rapport signal sur bruit (*voir paragraphe V.5.D.*)
- ✓ la taille de l'image enregistrée

A l'issue d'une série de mesures, les données sont stockées dans un fichier sous la forme d'une pile d'images.

A chaque position de l'objectif, une image est enregistrée. Cette image correspond à une position précise et connue de l'objectif, elle peut être assimilée à une coupe optique (dans le plan x - y) du matériau à une profondeur z fixée. La *Fig. V-24* présente un pile d'images enregistrées ainsi que l'une de ces images obtenue expérimentalement.

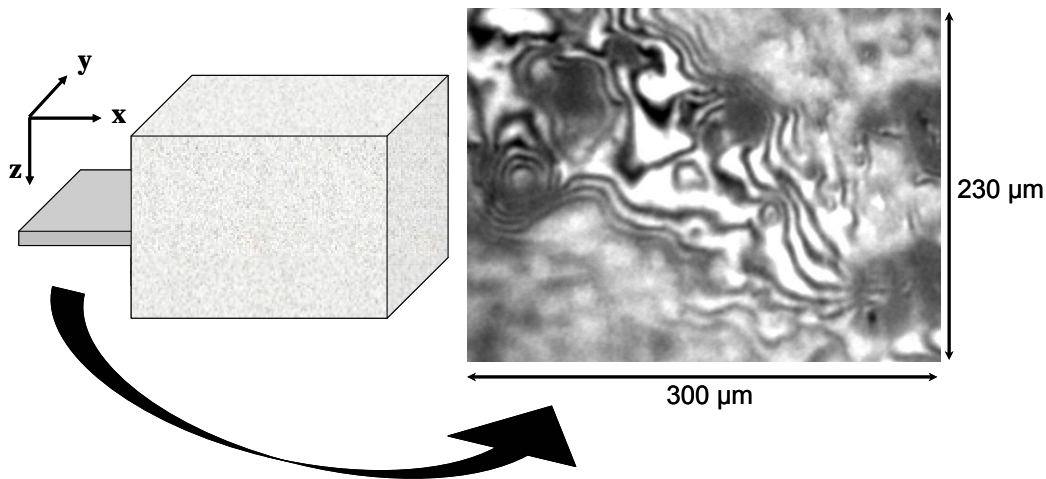


Fig. V-24 : Image enregistrée lors de mesures OCT

Sur cette figure, la figure d'interférence imagée vient d'une interface réfléchissante de l'échantillon. Il s'agit dans ce cas de l'interface entre l'air et la peinture. Les interférences peuvent être assimilées à des courbes de niveaux. En suivant une frange lumineuse (ou sombre), où les points sont d'intensité égale, il est possible de repérer les zones qui sont en phase. Cela signifie que les rayons lumineux ont parcouru le même trajet optique et donc que ces zones sont à la même altitude optique.

A partir d'une pile d'images, il est possible de repérer les interfaces et les éléments réfléchissants. Une figure d'interférence est observée dès qu'un élément (interface ou particules) réfléchit de la lumière qui peut alors interférer avec celle issue du miroir de référence (Fig. V-25). Toute réflexion correspond à un saut d'indice de réfraction à la surface ou au sein de l'échantillon. Comme le balayage se fait dans le sens de la profondeur (selon l'axe z), les interférogrammes s'observent également selon cette direction.

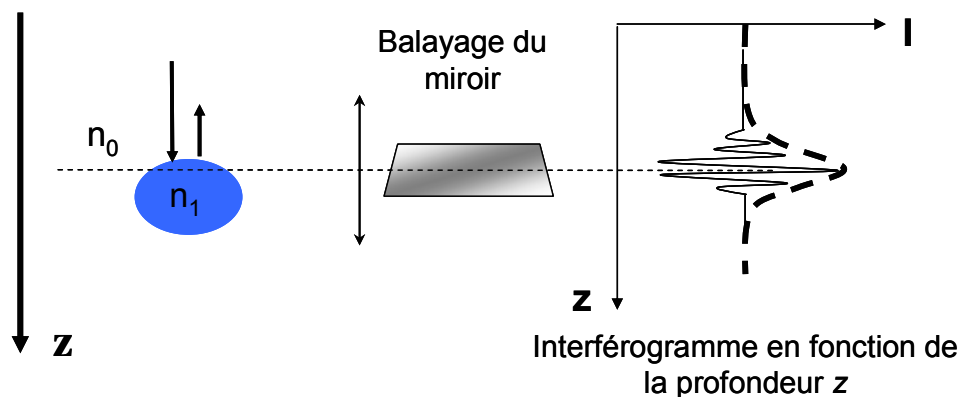


Fig. V-25 : Interférogramme réalisée par le balayage du miroir de référence

Afin d'observer et de localiser les interfaces il faut observer des coupes axiales de la pile d'images enregistrée précédemment. Il est alors possible de localiser les interfaces et les particules réfléchissantes dans le matériau étudié. La Fig. V-26 présente le principe d'une coupe axiale et la Fig. V-27 une coupe axiale obtenue à partir d'une pile d'images expérimentales.

Cette coupe axiale expérimentale permet de visualiser les interférogrammes enregistrés en fonction de la profondeur. La première interface entre l'air et la couche picturale apparaît nettement, avec des interférogrammes très contrastés. La seconde interface entre la couche

picturale et la lame de verre se traduit également par des interférogrammes qui sont moins contrastés. Par ailleurs, au sein de la couche picturale, il est possible d’observer quelques franges d’interférence, conséquence de la présence de pigments.

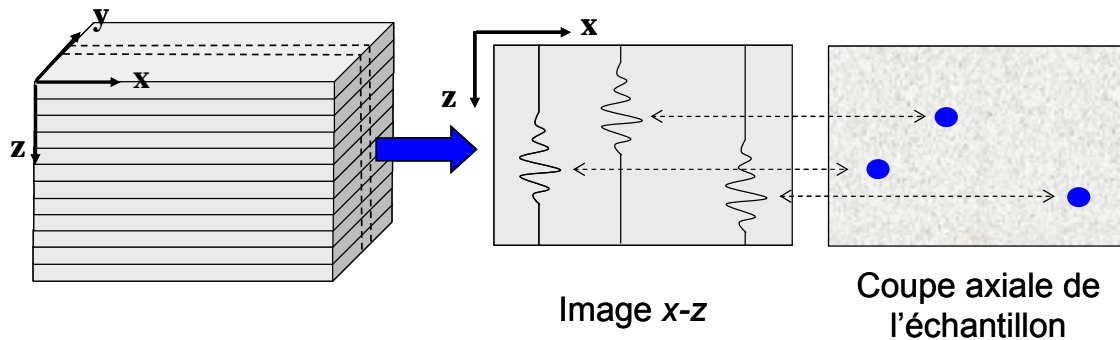


Fig. V-26 : Coupe axiale d’une pile d’image et d’un échantillon

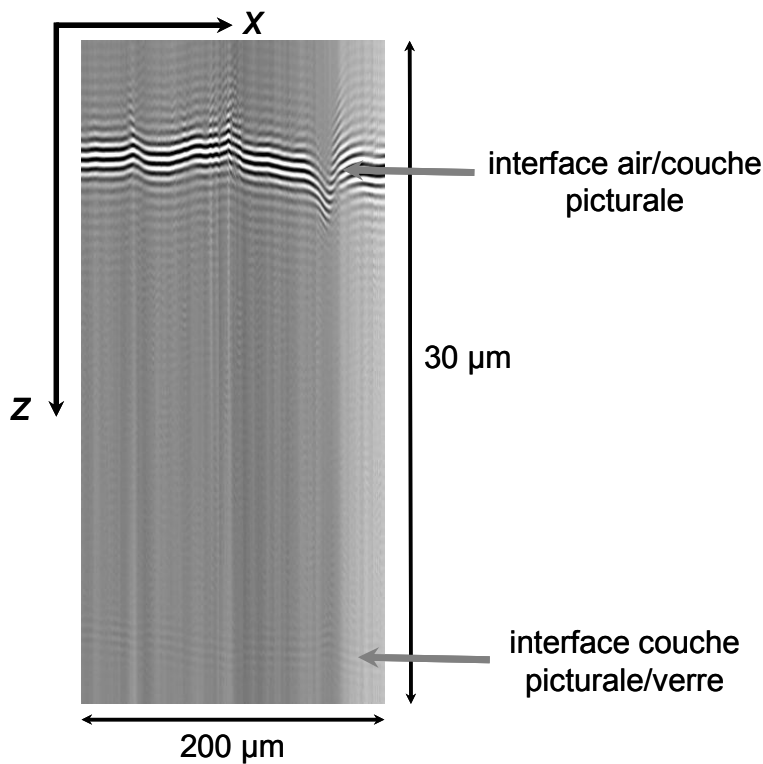


Fig. V-27 : Coupe axiale expérimentale d’une couche picturale de jaune de chrome déposée sur une lame de verre

Nous avons optimisé le système dans le but de réaliser ensuite de la spectroscopie à partir des données enregistrées. Le pas de déplacement de l’objectif est donc volontairement petit. Une acquisition sur une épaisseur avec un déplacement total de 60 μm prend ainsi un peu moins d’une heure. Toutefois, le dispositif peut être très facilement adapté pour réaliser uniquement de l’imagerie. Le temps d’acquisition peut ainsi être réduit à quelques minutes.

De telles piles d’images contiennent un grand nombre d’information. Lors d’une acquisition, les piles générées sont de l’ordre de 1000 à 2000 images et chacune fait 300 à 500 pixels de côté. Il s’agit désormais de traiter ces données, afin d’obtenir dans un premier temps une information spatiale tridimensionnelle, pour aboutir à la tomographie de l’échantillon, puis dans un second temps, une information spectrale correspondant aux pigments présents dans une couche picturale.

7. Imagerie

A. Principe

D'après la *Fig. V-25*, chaque interférogramme est dû à la présence d'une différence d'indice de réfraction dans le matériau. Il est ainsi possible de localiser les interfaces à partir de l'enveloppe de l'interférogramme. Dans le domaine de la microscopie interférométrique, de nombreux algorithmes permettant de réaliser de l'imagerie à partir des interférogrammes enregistrés existent [Benatmane, 2002]. Dans notre cas, la technique utilisée est celle développée par [Larkin, 1996].

Cette technique est basée sur un algorithme à cinq sauts. Considérons l'information enregistrée par un pixel. Cinq valeurs consécutives de l'interférogramme correspondants à cinq positions successives selon l'axe z sont prises en compte, soit I_1, \dots, I_5 . Elles doivent avoir un déphasage constant entre elles. Larkin a alors montré que, dans le cas où le déphasage constant est de $\frac{\pi}{2}$, l'amplitude du signal d'interférence M est relié aux intensités I_1, \dots, I_5 selon la relation suivante :

$$M^2 \propto (I_2 - I_4)^2 - (I_1 - I_3)(I_3 - I_5) \quad (19)$$

Cette relation présente l'avantage d'être extrêmement simple et nécessite très peu de calcul. Il est également possible d'obtenir une relation entre l'amplitude et les intensités pour un déphasage différent de $\frac{\pi}{2}$, seulement celle-ci est plus complexe. Une fois l'amplitude calculée pour les cinq premières valeurs du pixel, l'opération est renouvelée en se décalant d'un pas, pour les cinq valeurs successives de l'intensité enregistrée I_2, \dots, I_6 . Il est possible ainsi d'obtenir l'enveloppe d'un interférogramme. La *Fig. V-28* illustre le résultat obtenu pour un interférogramme issu d'une lame de microscope auquel la valeur moyenne a été soustraite.

Le déphasage doit être constant et égal à $\frac{\pi}{2}$ pour pouvoir appliquer cet algorithme de reconstruction. D'après l'équation (18), le pas de déplacement réalisé par le piézoélectrique entre l'acquisition de deux images doit être de l'ordre de 75 nm.

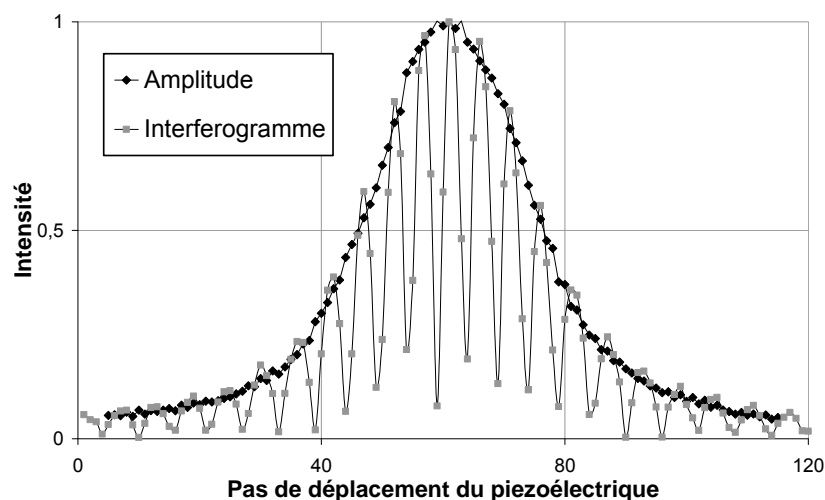


Fig. V-28 : Interférogramme et son enveloppe obtenue avec l'algorithme de Larkin

Sur cette figure, l'interférogramme est représenté, ainsi que son amplitude calculée à partir de l'algorithme de Larkin. Cet algorithme permet bien de retrouver l'enveloppe de l'interférogramme et de localiser les interfaces au sein de l'échantillon. La position exacte d'une interface est donnée par la position du maximum de l'enveloppe.

Pour réaliser une tomographie d'un échantillon, ces opérations sont réalisées pour chaque pixel d'une image et une image tridimensionnelle de l'échantillon est ainsi obtenue. Nous présentons dans le paragraphe suivant, les images réalisées pour différents échantillons.

B. Quelques images

A partir de l'amplitude des interférogrammes, l'image tomographique d'un échantillon peut être reconstituée. Nous présentons dans ce paragraphe différentes images, afin de montrer l'intérêt de l'imagerie tridimensionnelle pour l'étude des œuvres d'art et la pertinence des informations apportées par ces images.

Le signal enregistré provient des photons réfléchis dans le milieu. Or, la vitesse de propagation de la lumière dépend directement de l'indice de réfraction du milieu. Pour obtenir les grandeurs caractéristiques réelles des objets observés, il faut donc prendre en compte l'indice du milieu pour corriger les valeurs de déplacement de l'objectif enregistrées. L'indice de réfraction du liant vinylique, le Caparol, utilisé pour préparer les échantillons est de l'ordre de 1,5. Ainsi pour une épaisseur mesurée h_{OCT} d'une couche picturale, l'épaisseur réelle $h_{réelle}$ est donnée par la relation :

$$h_{réelle} = \frac{h_{OCT}}{1,5}$$

Par ailleurs, l'influence de l'indice de réfraction du milieu traversé par la lumière en OCT est directement visible sur les images obtenues. Pour illustrer ce phénomène, la Fig. V-29 montre l'image en fausses couleurs obtenue par OCT d'une lame de verre dont une partie est recouverte par du Caparol ne contenant aucun pigment. Il s'agit donc d'un milieu transparent et non diffusant dont l'indice de réfraction est de 1,5.

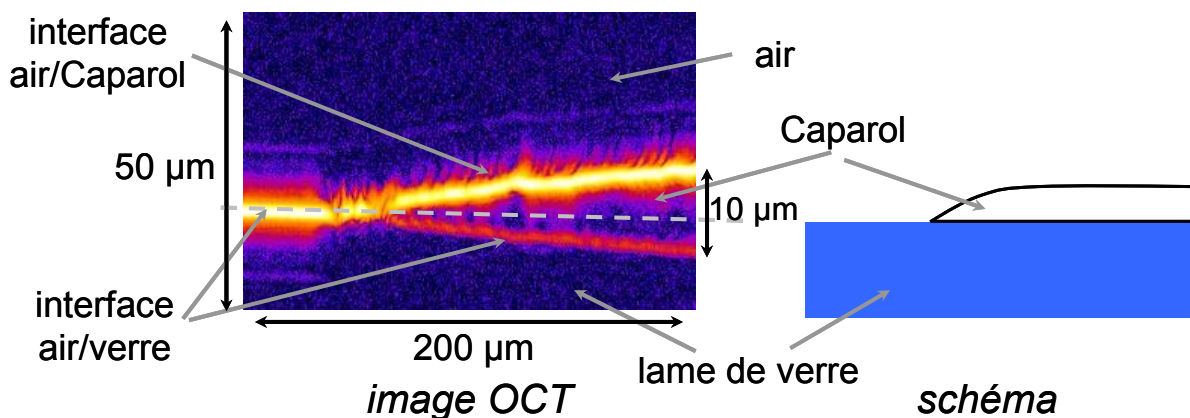


Fig. V-29 : Image OCT en fausses couleurs pour du Caparol sans pigment déposé sur une lame de verre

La lame de verre, plane, est visible sur la partie gauche de l'image par la réflexion de la lumière sur l'interface air/verre. Sur la partie droite, deux interfaces sont nettement visibles, la première en partant du haut de l'image correspond à l'interface air/Caparol et la seconde à

l'interface Caparol/verre. La présence d'un milieu d'indice de réfraction plus élevé au-dessus de la lame de verre entraîne un temps de propagation de la lumière plus élevée pour atteindre l'interface. Cela se traduit par une différence de chemin optique plus grande et une interface Caparol/verre qui apparaît d'autant plus profonde en imagerie que l'épaisseur de Caparol traversée par la lumière est importante, d'où l'illusion que la lame de verre sous le liant n'est pas plane.

Couche picturale sur une lame de microscope

Le premier échantillon est une couche picturale composée de bleu outremer clair (Sennelier) préparé dans du Caparol. La préparation est peu chargée en pigments, sa concentration volumique pigmentaire est de l'ordre de quelques pourcents. Elle est déposée sur une lame de microscope. L'avantage d'avoir une peinture très diluée est de pouvoir isoler les pigments et de permettre à la lumière de traverser l'échantillon. Il est alors possible d'observer le fond grâce à l'interface entre la peinture et la lame de microscope. La Fig. V-30 présente une coupe verticale de cet échantillon en fausses couleurs.

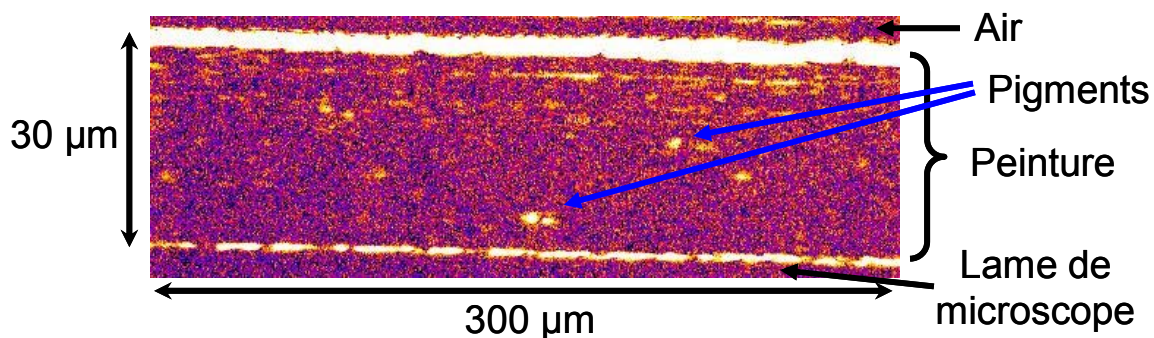


Fig. V-30 : Coupe verticale d'une peinture de bleu outremer clair sur une lame de microscope, image en fausses couleurs

En haut de l'image, l'interface entre l'air et la peinture est parfaitement visible. La fine tranche au-dessus de cette interface correspond à l'air au-dessus de l'échantillon. La zone centrale de l'image, entre les deux interfaces qui apparaissent nettement, correspond à la couche picturale. Au sein de celle-ci, il est possible de repérer quelques pigments. Une deuxième interface est ensuite observable entre la peinture et la lame de microscope. Le bas de l'image correspond à la lame de microscope. Les limites de la couche picturale sont bien visibles, de même que les pigments présents en son sein.

Certains photons traversent donc la totalité de la couche picturale et cette image permet d'évaluer l'épaisseur de cette couche, à partir du déplacement de l'objectif et en tenant compte de l'indice de réfraction du milieu. Dans ce cas, l'épaisseur physique de la couche picturale est de 30 µm.

En fait, pour chaque mesure, toute une série de coupes verticales est obtenue. Leur nombre dépend de la taille de l'image enregistrée lors des mesures. Il est alors possible de reconstruire une vue tridimensionnelle de l'échantillon étudié. La Fig. V-31 présente une vue en trois dimensions de l'échantillon précédent de bleu outremer clair sur une lame de microscope.

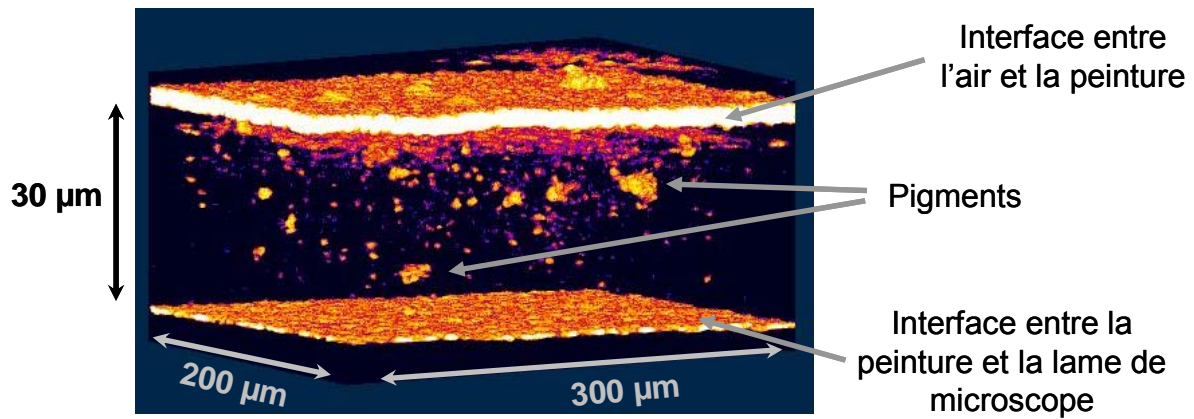


Fig. V-31 : Image 3D d'une couche de bleu outremer sur une lame de microscope, image en fausses couleurs

Sur cette vue tridimensionnelle, la stratigraphie est identique à la coupe verticale précédente. Les pigments se distinguent bien car assez dilués dans la couche picturale.

Couches picturales stratifiées sur une lame de microscope

Les échantillons présentés ici sont composés de deux couches picturales stratifiées déposées sur une lame de microscope. Chaque couche est une préparation composée d'un pigment différent dans du Caparol. La Fig. V-32 montre une coupe verticale d'une couche de bleu outremer sur du vert émeraude.

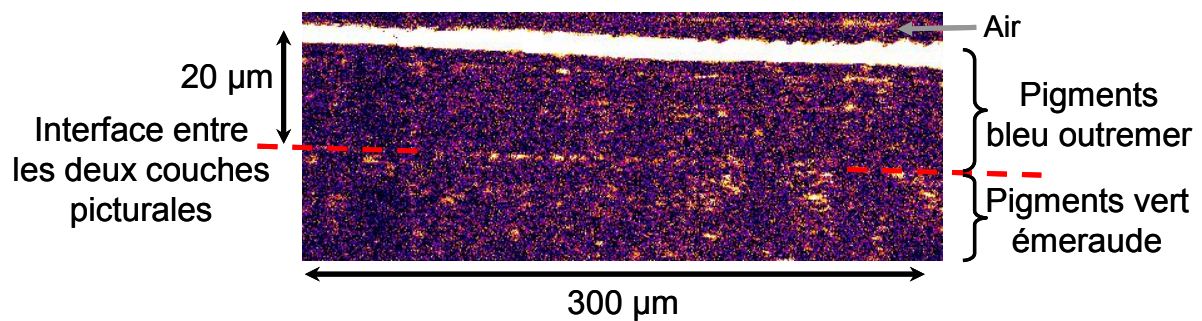


Fig. V-32 : Coupe verticale d'une peinture composée de bleu outremer sur du vert émeraude, image en fausses couleurs

Sur cette coupe verticale, l'interface entre les deux couches picturales apparaît très faiblement. Les pigments de chacune des couches sont visibles sur toute la profondeur de l'image. L'imagerie de pigments à 40 µm de profondeur est donc réalisable pour des couches picturales très faiblement concentrées.

La Fig. V-33 présente une vue en 3D de ce même échantillon. La distinction entre les deux couches se fait facilement sur cette vue tridimensionnelle. La couche inférieure apparaît plus concentrée en pigments ou, en tout cas, les pigments de cette couche réfléchissent davantage la lumière.

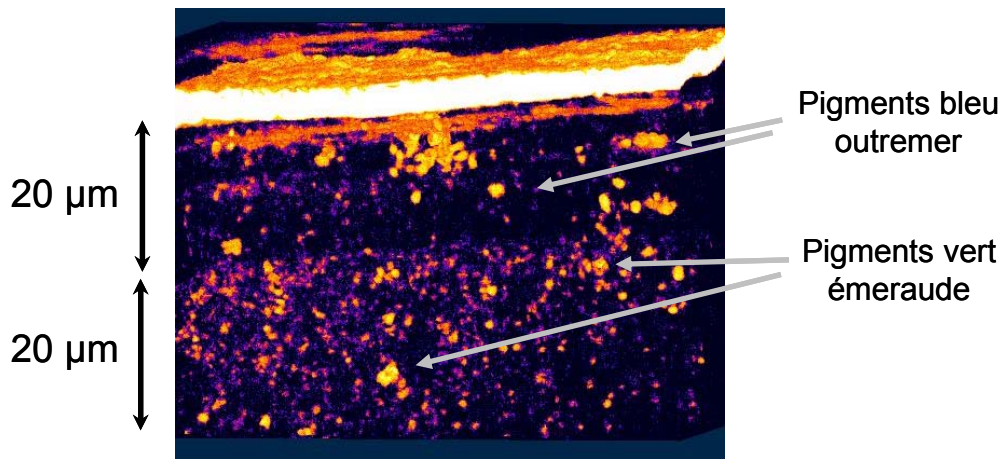


Fig. V-33 : Image 3D d'une couche de bleu outremer sur du vert émeraude, image en fausses couleurs

Ces images tridimensionnelles des couches picturales stratifiées sont à comparer avec celles obtenues par microtomographie à rayonnement Synchrotron présentées au début de ce chapitre.

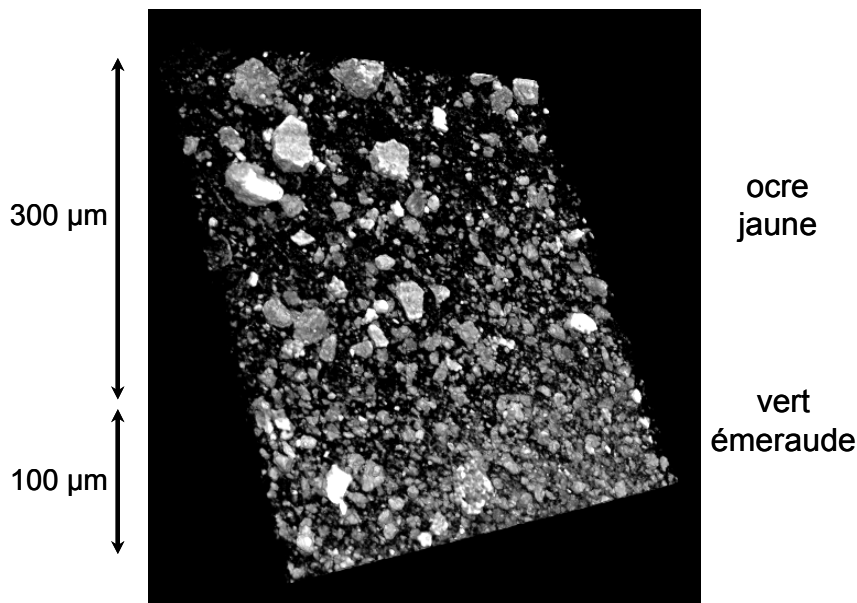


Fig. V-34 : Image 3D d'absorption X à rayonnement Synchrotron d'ocre jaune sur du vert émeraude

La microtomographie au rayon X permet une imagerie tridimensionnelle avec une excellente résolution et pour des échantillons très absorbants et très concentrés. Néanmoins, son utilisation est très contraignante. Outre l'utilisation d'une source Synchrotron, les échantillons mesurés sont de dimensions très petites (2 mm x 2 mm), nécessitant un découpage des échantillons de taille supérieure. Cette technique permet d'obtenir une très bonne résolution dans le cadre de l'imagerie, de l'ordre de 0,7 μm dans le cadre des mesures réalisées, et ne présente pas de limitation au niveau de la profondeur de pénétration. L'OCT permet également d'obtenir des images tridimensionnelles d'une résolution moins performante, de l'ordre de 2 μm. Par ailleurs, les échantillons doivent toutefois être faiblement concentrés et les images obtenues sont limitées par l'absorption de la lumière

visible par l'échantillon. L'utilisation de l'OCT est malgré tout plus favorable à l'étude des œuvres d'art. En effet, les mesures ne sont pas contraintes par taille maximale de l'échantillon et surtout le dispositif est moins coûteux et beaucoup plus accessible.

La comparaison des images obtenues selon les deux techniques montre dans les deux cas la répartition aléatoire des pigments et la variété des tailles et des formes.

Les images obtenues par OCT pour une couche de vert émeraude et une couche de jaune de chrome clair sont également présentées sur la Fig. V-35 pour une coupe verticale et la Fig. V-36 pour une vue 3D de cet échantillon.

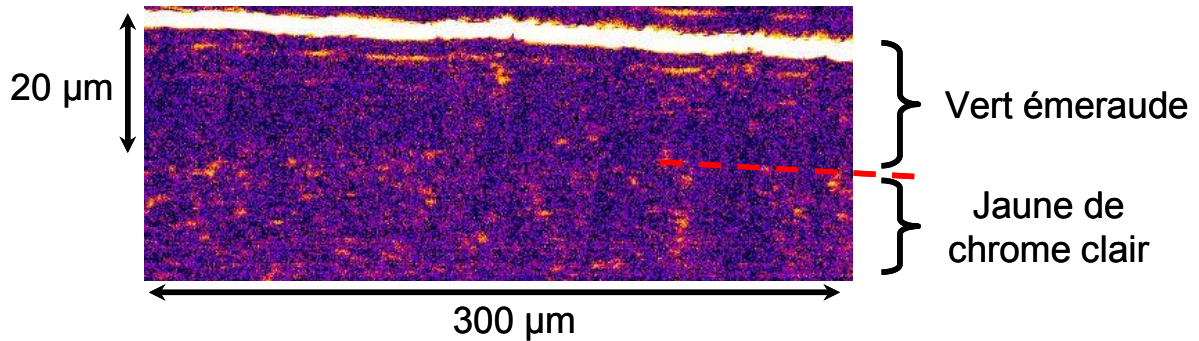


Fig. V-35 : Coupe verticale d'une couche picturale de vert émeraude sur du jaune de chrome clair, image en fausses couleurs

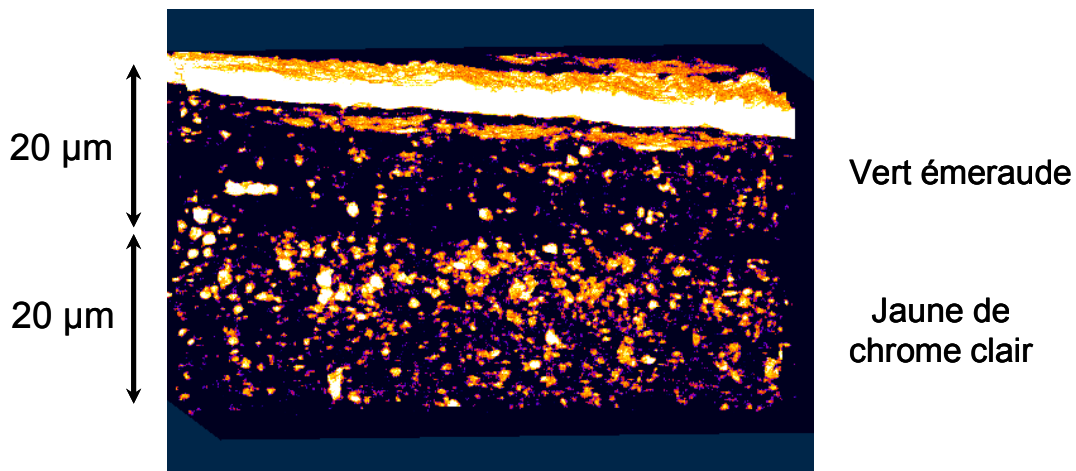


Fig. V-36 : Image 3D d'une couche de vert émeraude sur du jaune de chrome clair, image en fausses couleurs

Présence d'un vernis sur une peinture

La présence d'un vernis sur une couche picturale fait l'objet de nombreuses études. En effet, c'est la première couche rencontrée lors de la restauration d'une œuvre d'art et donc son identification est très utile [Thoury, 2007], notamment pour le choix du solvant à utiliser dans le cadre d'une restauration. Optiquement, la présence du vernis se traduit par un aspect brillant de la surface. Différentes études ont montré l'influence du vernis sur la modification de l'aspect visuel d'une peinture [Elias, 2004; Elias, 2004; Simonot, 2004]. Cette influence est la conséquence de la modification de l'état de surface due à la présence du vernis [Elias, 2006]. Nous ne présentons dans ce paragraphe simplement que quelques images montrant le

rôle du vernis sur une couche picturale. Le lecteur intéressé par ce sujet se reportera à la bibliographie et en particulier à la thèse de [Thoury, 2006].

La Fig. V-37 présente une coupe verticale d'un échantillon de peinture vert émeraude à l'huile sur laquelle est déposée une couche de vernis.

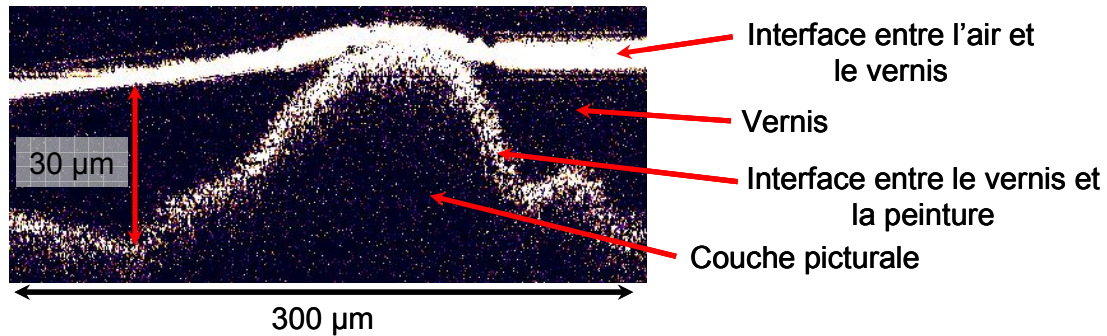


Fig. V-37 : Coupe verticale d'une couche de vernis sur une couche de vert émeraude, image en fausses couleurs

Sur cette coupe verticale, l'effet de lissage de la couche picturale dû à la couche de vernis apparaît nettement. Par ailleurs, ce type d'image permet d'évaluer l'épaisseur d'un vernis. Sur l'échantillon étudié, à l'endroit où le vernis est le plus épais, celui-ci a une épaisseur d'environ 30 µm. La Fig. V-38 représente plusieurs vues d'une reconstruction en 3D de cet échantillon.

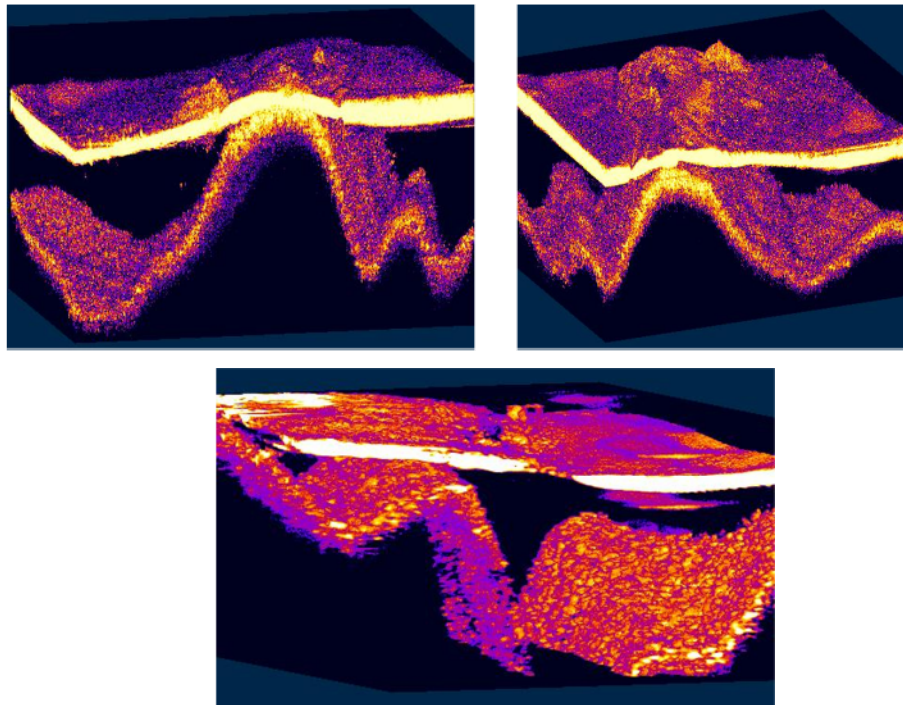


Fig. V-38 : Images 3D d'une couche de vernis sur une peinture vert émeraude, images en fausses couleurs

Le lissage du vernis est largement mis en évidence sur ces vues tridimensionnelles. Par ailleurs, l'évaluation de l'épaisseur d'un vernis par OCT est possible sur une grande profondeur. En effet, le vernis absorbe peu la lumière et donc l'interface entre le vernis et la peinture reste détectable même avec de grandes épaisseurs du vernis.

8. Information spectrale

L'enveloppe d'un interférogramme permet de localiser une interface et donc de reconstruire une image tomographique tridimensionnelle de l'échantillon. Pour obtenir une information spectrale l'idée est de s'intéresser à l'ensemble de l'information portée par la figure d'interférence. Il est alors possible d'obtenir simultanément à partir d'un interférogramme une information spatiale à partir de son enveloppe et une information spectrale, comme nous allons le montrer.

La perspective d'aboutir à des spectres à partir de mesures réalisées avec l'OCT est apparue avec l'essor de cette technique [Kulkarni, 1996;Fuji, 1997]. En effet, l'OCT est basée sur l'utilisation d'une source à large bande spectrale et il est donc possible d'avoir une information spectrale sur ce domaine. Cette version de la tomographie optique cohérente est parfois baptisée SOCT (Spectroscopic Optical Coherence Tomography). Les spectres sont obtenus par transformée de Fourier des interférogrammes [Leitgeb, 2000;Morgner, 2000]. Cette technique est utilisée pour renforcer le contraste des images obtenues sur des échantillons biologiques lorsque les constituants ont des réponses différentes dans le domaine spectral utilisé. Un colorant peut également être injecté dans l'échantillon biologique et l'utilisation d'une information spectrale permet de renforcer le contraste des images obtenues [Adler, 2004;Xu, 2004;Xu, 2006]. La réalisation de spectres a également été effectuée sur des colorants [Hermann, 2004;Laubscher, 2004] ou sur des échantillons composés d'hémoglobine (les spectres de l'oxy-hémoglobine et de la désoxy-hémoglobine sont distincts entre 600 et 1000 nm) [Faber, 2003]. Tous ces échantillons étudiés sont très faiblement diffusants, c'est le phénomène d'absorption qui domine. Notre but est donc de nous intéresser aux matériaux diffusants, telles les couches picturales.

A. Principe

Pour comprendre comment les données issues de l'OCT peuvent être utilisées, il est nécessaire de revenir à leur expression mathématique. L'utilisation d'un interférogramme pour obtenir une information spectrale est utilisée en spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR). Elle consiste à enregistrer le signal d'interférence à la sortie d'un interféromètre de Michelson où l'échantillon d'étude a été placé. Le spectre est alors calculé en réalisant une transformée de Fourier de l'interférogramme [Françon, 1966;Thorne, 1999].

Dans le cadre de mesures réalisées en OCT, la mise en équation de la réponse de l'échantillon et du miroir, puis la méthode qui permet de déterminer la réponse spectrale est décrite avec précision dans la littérature [Kulkarni, 1996;Fuji, 1997;Schmitt, 1998;Fercher, 2003]. Nous reprenons dans ce paragraphe les principales étapes du raisonnement.

Si aucun échantillon n'est placé dans l'interféromètre, un miroir se trouvant dans chaque bras, le champ électrique enregistré à la sortie de l'interféromètre correspond à la fonction d'autocorrélation du champ électrique E de la source lumineuse :

$$\Gamma_{source}(\tau) = \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle \quad (20)$$

où $\langle \quad \rangle$ représente la moyenne temporelle du champ électrique

Si un échantillon est placé dans un bras, le terme d'interférence s'écrit alors :

$$\Gamma_{1-2}(\tau) = \langle E_1^*(t)E_2(t+\tau) \rangle \quad (21)$$

$\Gamma_{1-2}(\tau)$ est appelé fonction d'intercorrélation des champs électriques E_1 et E_2 provenant chacun de l'un des bras de l'interféromètre. L'intensité de l'interférogramme s'écrit alors :

$$I_{\text{interférogramme}} = 2\Re[\Gamma_{1-2}(\tau)] \quad (22)$$

Cette intensité correspond uniquement au terme d'interférence. A ce dernier, doivent être ajoutées les intensités constantes I_1 et I_2 .

Le champ électrique émergent de l'échantillon E' est la réponse de l'échantillon à un champ électrique incident E .

$$E'(t) = \int_{-\infty}^{-\infty} h(t-t')E(t') dt' \quad (23)$$

avec h : réponse de l'échantillon

La réponse de l'échantillon $h(t)$ est dans ce cas une réponse temporelle. Elle est reliée à la réponse en fonction de la profondeur par l'intermédiaire de la vitesse de propagation de la lumière dans l'échantillon. Le temps de propagation dans l'échantillon s'exprime par :

$$t = \frac{2z n}{c} \quad (24)$$

avec z : profondeur dans l'échantillon

n : indice de réfraction du milieu

c : vitesse de la lumière

La fonction h correspond à la réflectivité locale de l'échantillon.

Le champ électrique E' s'exprime ainsi comme la convolution entre le champ électrique incident et la réponse de l'échantillon. [Fuji, 1997] montre alors que l'intensité de l'interférogramme, exprimée dans l'équation (22) s'écrit alors comme la convolution de la fonction d'autocorrélation de la source et de la réponse de l'échantillon :

$$I_{\text{interférogramme}} = 2\Re[\Gamma_{1-2}(\tau)] = 2\Re[\Gamma_{\text{source}}(\tau) \otimes h(\tau)] \quad (25)$$

Par transformation de Fourier, l'égalité précédente s'exprime alors dans le domaine fréquentiel :

$$S_{1-2}(\nu) = S_{\text{source}}(\nu)H(\nu) \quad (26)$$

La transformée de Fourier correspondant à la fonction d'autocorrélation de la source s'exprime par :

$$S_{\text{source}}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_{\text{source}}(\tau) e^{2i\pi\nu\tau} d\tau \quad (27)$$

Cette relation, également connue sous le nom de théorème de Wiener-Khinchine, permet de définir la densité spectrale de puissance de la source [Mandel, 1995] à partir de la transformée de Fourier de sa fonction d'autocorrélation.

De même, $S_{1-2}(\nu)$ est la densité spectrale de puissance résultant de la combinaison entre la source et la lumière émergent de l'échantillon. Quant à $H(\nu)$, elle est considérée comme la fonction de transfert de l'échantillon. D'après [Fercher, 2003], le spectre issu de l'interférogramme de l'échantillon $R(\nu)$ est alors relié à la fonction de transfert par :

$$R(\nu) = |H(\nu)|^2 \quad (28)$$

D'après les équations (26) et (28) il est finalement possible d'exprimer le spectre issu de l'interférogramme :

$$R(\nu) = \frac{|TF[\Gamma_{1-2}(\tau)]|^2}{|TF[\Gamma_{source}(\tau)]|^2}$$

Nous constatons qu'à partir d'un interférogramme issu d'une interface dans le milieu étudié et enregistré par OCT, il est possible d'obtenir une information spectrale. Une transformée de Fourier permet en effet de calculer la densité spectrale de puissance d'un signal. En prenant soin de normaliser la densité spectrale de puissance obtenue pour un échantillon par celle de la source, il est possible de calculer ses caractéristiques spectrales. Désormais, il faut mettre en œuvre cette analyse pour obtenir cette information spectrale à partir de nos données expérimentales.

B. La transformée de Fourier et son application

L'obtention de l'information spectrale à partir d'un interférogramme est basée sur la transformée de Fourier (TF). Sa définition est donnée dans le cas général, puis son utilisation et sa mise en œuvre pour le traitement numérique des données est explicitée ainsi que les contraintes liées à celui-ci.

La **transformée de Fourier** $F(\nu)$ d'une fonction $f(t)$ est définie par l'intégrale suivante :

$$F(\nu) = TF\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{2i\pi\nu t} dt \quad (29)$$

Si la fonction $f(t)$ est une fonction du temps t , sa transformée de Fourier est alors exprimée comme une fonction de la fréquence ν . Grâce à cette transformée, en connaissant la variation temporelle de la fonction f , il est possible de connaître sa composition fréquentielle. Autrement dit, cette transformée permet de passer du domaine temporel au domaine fréquentiel.

Cette transformation permet également de relier d'autres domaines. En particulier, dans le cas des spectromètres par transformée de Fourier, les mesures obtenues en fonction des coordonnées spatiales z , qui sont des longueurs [m], sont liées aux nombres d'onde σ , qui s'expriment en inverse de la longueur [m^{-1}]. Dans la suite du raisonnement, les variables temporelle t et fréquentielle ν sont remplacées par les coordonnées spatiales z et les nombres d'onde σ . La transformée de Fourier s'exprime alors par :

$$F(\sigma) = TF\{f(z)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)e^{2i\pi\sigma z} dz \quad (30)$$

A toute transformée de Fourier est liée une transformée inverse¹² :

$$f(z) = TF^{-1}\{F(\sigma)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma)e^{-2i\pi\sigma z} d\sigma \quad (31)$$

Le nombre d'onde correspond à l'inverse d'une longueur d'onde, en utilisant le changement de variable $\sigma = \frac{1}{\lambda}$.

Toutefois, il faut noter que cette expression mathématique de la transformée de Fourier n'est pas utilisable directement pour le traitement numérique des données. Les données sont d'une part collectées sur une distance limitée et il est donc impossible de réaliser une intégration sur le domaine $[-\infty, +\infty]$. D'autre part, le signal recueilli n'est pas continu mais échantillonné. En effet, chaque acquisition est réalisée pour une position donnée de l'objectif, puis ce dernier est déplacé pour une nouvelle acquisition. L'influence de ces deux facteurs est donc étudiée afin d'optimiser au mieux l'acquisition des données et leur traitement numérique.

➤ Influence des bornes d'intégration finies

Lors de la mesure, en présence d'une interface au sein de l'échantillon, l'interférogramme est enregistré sur une distance finie. Aucun appareil de mesure ne permet de réaliser des enregistrements de données sur le domaine $[-\infty, +\infty]$. Cette limitation s'exprime par la multiplication de la fonction originale par une fonction rectangle R_L .

$$F_L(\sigma) = \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} f(z)e^{2i\pi\sigma z} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)R_L(z)e^{2i\pi\sigma z} dz \quad (32)$$

$$\text{avec } R_L(z) = \begin{cases} 1 & \text{si } -\frac{L}{2} \leq z \leq +\frac{L}{2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

D'après ses propriétés, la transformée de Fourier d'un produit de deux fonctions est un produit de convolution des transformées de Fourier.

$$F_L(\sigma) = TF\{f(z)R_L(z)\} = F(\sigma) * \tilde{R}_L(\sigma)$$

$$\text{avec } \tilde{R}_L(\sigma) = TF\{R_L(z)\}$$

Lors du calcul du spectre $F(\sigma)$, chaque valeur obtenue est convoluée par la fonction $\tilde{R}_L(\sigma)$ issue de la taille de l'interférogramme sur lequel la transformée de Fourier est réalisée. Dans le cas d'une fonction rectangle, comme la fonction $R_L(z)$, sa transformée de Fourier est alors un sinus cardinal.

¹² La normalisation et les signes entre la transformée de Fourier et sa transformée inverse peuvent varier selon leurs définitions.

Ainsi chaque composante spectrale est convoluée par cette fonction qui possède une largeur à mi-hauteur égale à $\frac{1}{L}$. Cette largeur à mi-hauteur détermine la résolution spectrale obtenue sur la fonction $F(\sigma)$. La taille de la fenêtre d'intégration va déterminer la résolution spectrale $\delta\sigma$ en nombres d'onde ou $\delta\lambda$ en longueurs d'onde selon la relation suivante :

$$\delta\sigma = \delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{\delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{L} \quad (33)$$

La résolution spectrale $\delta\lambda$ est donc dépendante de la longueur d'onde :

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L} \quad (34)$$

Il paraît évident que plus la fenêtre d'intégration est grande, meilleure est la résolution spectrale du spectre calculé. Dans le traitement des données, chaque interférogramme peut ainsi être complété par des valeurs nulles à chaque extrémité afin d'augmenter la taille de cette fenêtre sans modifier l'information portée par l'interférogramme. Cet ajout est sans effet sur les caractéristiques spectrales obtenues mais permet une meilleure résolution spectrale. En outre, le recours à une fonction d'apodisation permet d'éviter d'avoir des sauts de valeurs aux extrémités des interférogrammes au moment d'effectuer la transformée de Fourier.

➤ Influence de l'échantillonnage

Lors de l'acquisition d'une série de mesures, pour chaque position du capteur piezoélectrique une image est enregistrée. Les interférogrammes ne sont donc pas des fonctions continues $f(z)$ de l'épaisseur, mais des fonctions échantillonnées par le déplacement de l'objectif. Le pas d'échantillonnage est noté Δz . Le fait de discrétiser la fonction $f(z)$ revient à la multiplier par une fonction « peigne ». Cette fonction peigne de Dirac est définie comme une suite de distribution de Dirac séparées par une distance Δz :

$$P_{\Delta z}(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(z - n\Delta z) \quad (35)$$

La transformée de Fourier de cette fonction « peigne » est également une fonction peigne :

$$TF\{P_{\Delta z}(z)\} = \Pi_{\frac{1}{\Delta z}}(\sigma) = \frac{1}{\Delta z} \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta\left(\sigma - \frac{n}{\Delta z}\right) \quad (36)$$

Le pas de cette nouvelle fonction peigne est désormais égal à $\frac{1}{\Delta z}$. Cette multiplication de la fonction $f(z)$, qui correspond à l'interférogramme enregistré expérimentalement, se traduit dans le domaine spectral par une convolution de la fonction $F(\sigma)$ par cette dernière fonction peigne.

L'échantillonnage des données se traduit numériquement par le passage de la somme continue présente dans la définition de la transformée de Fourier à une somme discrète :

$$F_{\Delta z}(\sigma) = TF\{f(z)P_{\Delta z}(z)\} = \sum_{-\infty}^{+\infty} f(n\Delta z)e^{2i\pi\sigma n\Delta z} \quad (37)$$

Après avoir étudié séparément les influences de la taille de la fenêtre d'intégration et du pas d'échantillonnage, il est désormais possible d'écrire la transformée de Fourier discrète, telle qu'elle est utilisée pour le traitement numérique des interférogrammes.

➤ *Transformée de Fourier discrète*

Chaque interférogramme obtenu expérimentalement est caractérisé par sa largeur (nombre total de points) et par son pas d'échantillonnage. Soit la fonction f échantillonnée sur N valeurs, il est alors possible d'obtenir N valeurs pour sa transformée de Fourier selon la relation :

$$F(k\Delta\sigma) = \sum_{n=0}^{N-1} f(n\Delta z)e^{2i\pi nk/N} \quad (38)$$

avec k et n des entiers qui peuvent prendre toutes les valeurs entre 0 et $N-1$

L'intervalle d'échantillonnage dans le domaine spectral en nombre d'onde $\Delta\sigma$ est lié au pas de l'interférogramme Δz .

$$\Delta\sigma = \frac{1}{N\Delta z} \quad (39)$$

Le calcul de la transformée de Fourier discrète est alors réalisé selon l'algorithme de la transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform FFT) qui permet de limiter le nombre d'opérations réalisées et aboutit ainsi à un gain au niveau du temps de calcul.

Le calcul de la transformée de Fourier des interférogrammes enregistrés par OCT est programmé en Java et utilisé avec le logiciel de traitement d'image ImageJ.

➤ *Quelques valeurs numériques*

Quelques ordres de grandeur des données numériques obtenues par transformée de Fourier des interférogrammes enregistrés avec notre dispositif sont donnés ici.

Dans le cas d'un déplacement de 30 nm du piézoélectrique entre deux mesures, la distance entre deux mesures est alors de 60 nm, puisque le faisceau effectue un aller-retour dans chaque bras. L'interférogramme enregistré est ainsi échantillonné avec un pas $\Delta z = 60 \text{ nm}$.

Par ailleurs dans le calcul de la transformée de Fourier rapide, la taille de la fenêtre d'intégration est de 2048 points. Cette taille dans le domaine spatial, est donc de :

$$L = 2048 \times 60 = 122880 \text{ nm}$$

D'après l'équation (34), il est possible d'en déduire la résolution spectrale $\delta\lambda$ qui dépend de la longueur d'onde. Celle-ci est de 1,7 nm à 450 nm et de 4,6 nm à 750 nm. Cette résolution satisfait largement les conditions permettant une discrimination des pigments à partir de leurs spectres.

9. Premiers résultats de spectroscopie par OCT

A. Mesures sur une lame de verre

a) Réponse spectrale du montage

Il s'agit de déterminer la réponse spectrale du montage. Elle permet de connaître le domaine spectral de sensibilité de l'OCT. Les choix des différents éléments, principalement la source et le détecteur, sont motivés pour que la sensibilité du montage soit centrée sur le domaine du visible puisque notre objectif est d'obtenir des spectres issus des pigments. La réponse spectrale du montage est le résultat de la convolution entre le spectre d'émission de la source et la sensibilité de la caméra CCD, utilisée pour la détection.

Expérimentalement, la mesure se fait sur une lame de verre dont le spectre de réflexion est constant sur l'ensemble des longueurs d'onde du domaine visible, en supposant que la dispersion du verre est négligeable dans ce domaine de longueurs d'onde. La Fig. V-39 présente schématiquement le principe permettant d'obtenir un spectre à partir d'un interférogramme enregistré sur la lame de microscope.

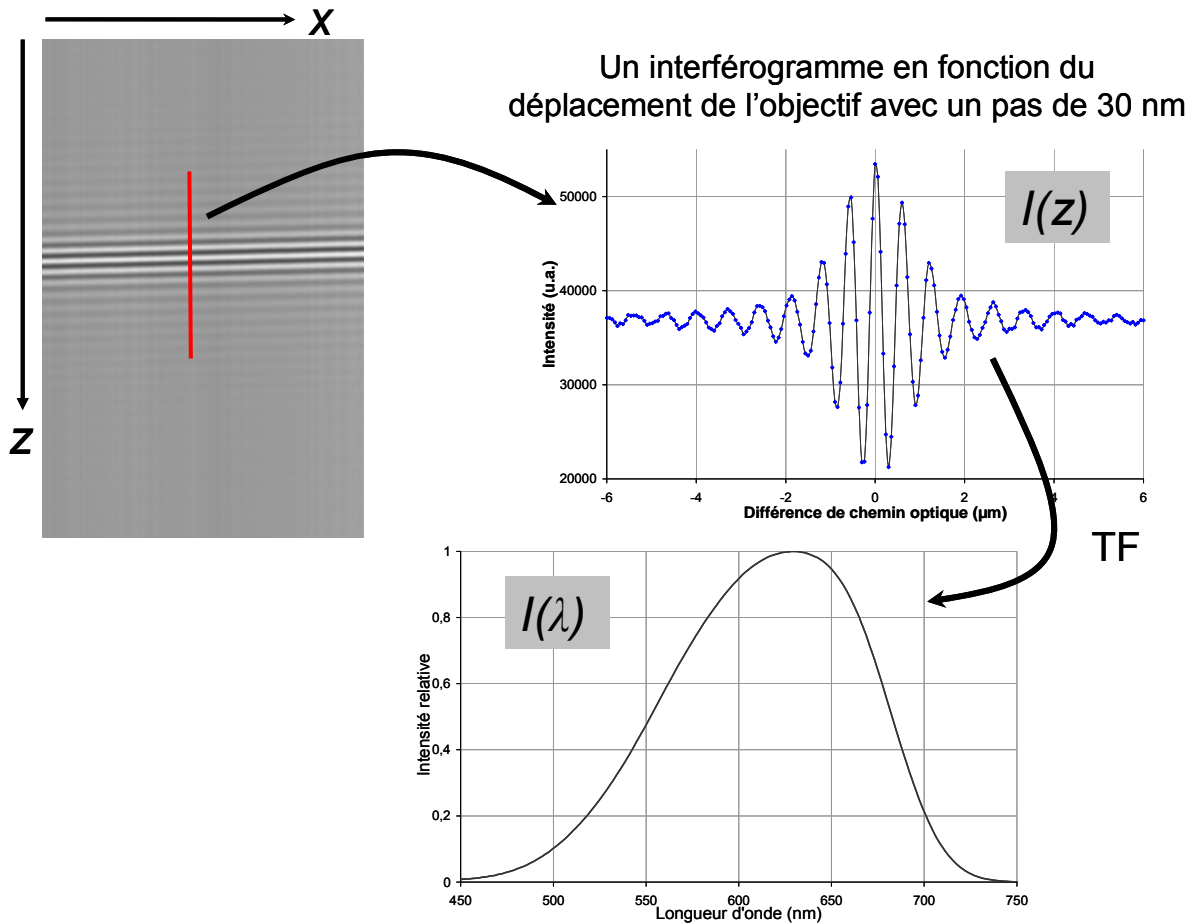


Fig. V-39 : Interférogramme enregistré sur une lame de verre et spectre calculé par transformée de Fourier

Les ordonnées de l'interférogramme correspondent aux valeurs enregistrées par la caméra CCD, comprises entre 0 et 65535. Une fois la transformée de Fourier de l'interférogramme réalisée, le spectre obtenu est normalisé telle que la valeur maximale soit égale à 1.

Le spectre issu de la réflexion sur une lame de verre est centré autour de 630 nm et possède une largeur à mi-hauteur d'environ 140 nm. Ce spectre correspond à la réponse spectrale de notre montage, puisque la réflexion à la surface de la lame de verre est constante dans le domaine visible, en supposant que la dispersion du verre est négligeable sur le domaine spectral étudié. Cette sensibilité spectrale est principalement limitée par les spectres de la source lumineuse et la réponse de la caméra (Fig. V-19). L'OCT est donc sensible dans le domaine visible sur une largeur spectrale importante.

b) Homogénéité sur le champ de mesure

La réponse spectrale de l'appareil doit être identique quelle que soit la position des interférogrammes sur l'image. Il faut notamment s'assurer qu'il n'y ait pas d'aberration chromatique. Pour effectuer cette vérification, les spectres sont calculés en différents points des images enregistrées. La Fig. V-40 présente quatre spectres calculés à partir des interférogrammes issus de quatre régions différentes des images enregistrées.

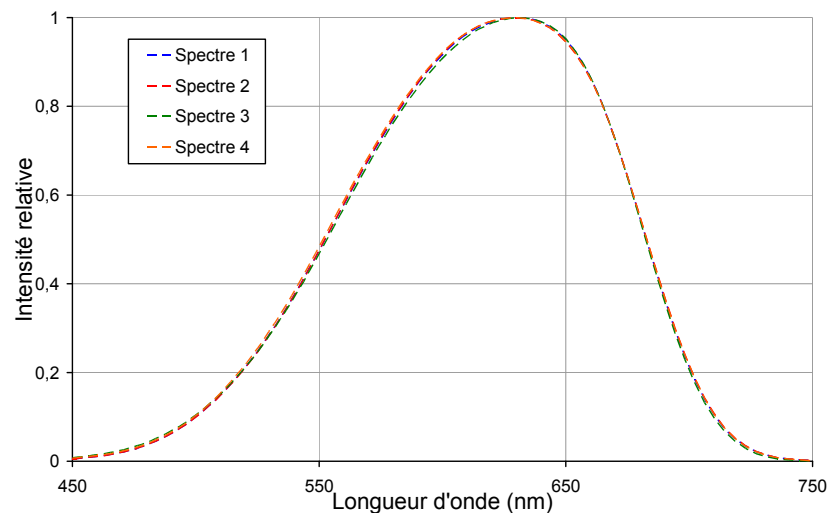


Fig. V-40 : Spectres d'une lame de verre obtenus en quatre points différents du champ de l'image

La réponse spectrale est donc homogène sur le champ imagé par le montage. Les spectres peuvent donc être calculés en tout point de l'image sans influence sur les caractéristiques spectrales obtenues.

c) Influence de l'intensité de la lampe

La source de lumière est une lampe halogène. Or, le spectre d'une source thermique évolue en fonction de l'intensité. Il s'agit du rayonnement d'un corps noir, ainsi avec l'augmentation de l'intensité, le filament est plus chaud et sa couleur apparente passe progressivement du jaune au blanc. L'influence de l'intensité de la source sur le spectre est mesurée sur notre montage.

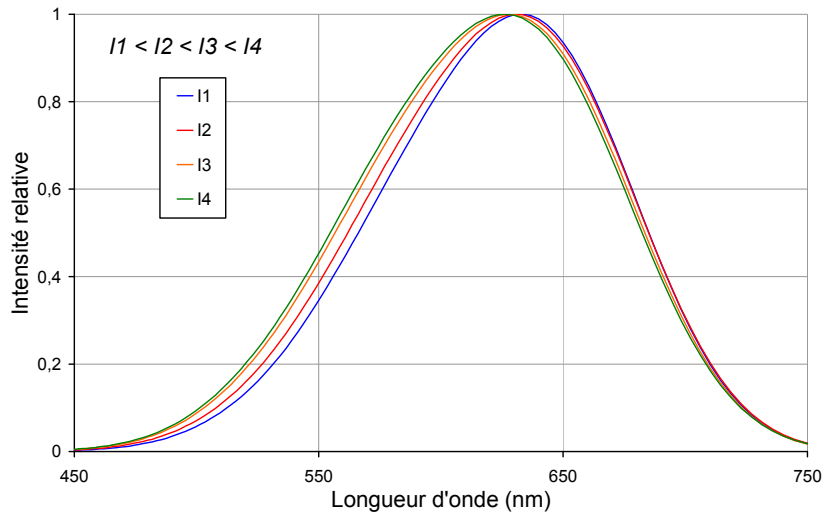
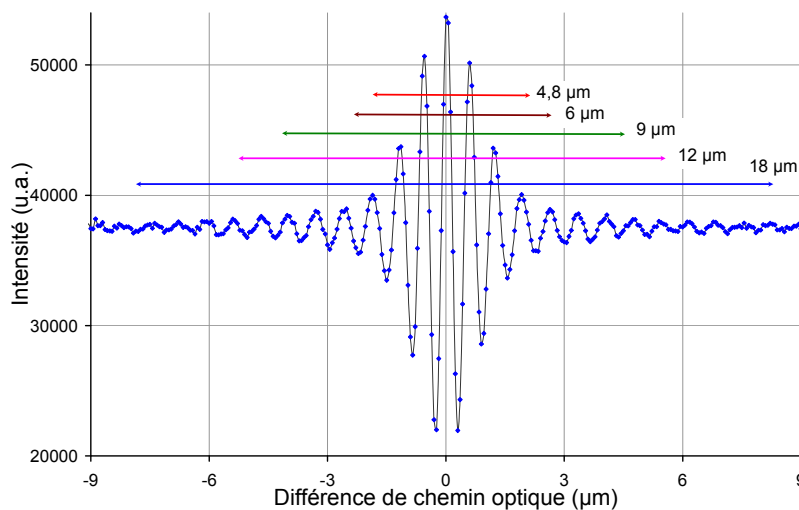


Fig. V-41 : Evolution du spectre en fonction de l'intensité de la lampe

L'intensité, et donc la température, de la source varie d'une valeur faible (*I1* sur la figure) au maximum possible avant que le détecteur ne sature (*I4*). Comme le montre la Fig. V-41, la variation de la longueur d'onde du maximum du spectre est d'environ 10 nm. La dépendance est fonction de l'intensité de la lampe reste faible sans être négligeable. La normalisation du spectre obtenu pour un échantillon par le spectre obtenu pour une lame de verre ou un miroir est donc indispensable afin de prendre en compte l'intensité incidente lors d'une mesure.

d) Influence de la largeur de l'interférogramme

Avant de passer à l'étude des échantillons, il faut souligner l'importance de deux facteurs sur les spectres calculés par transformée de Fourier des interférogrammes enregistrés par OCT. Le premier facteur est l'influence de la largeur de l'interférogramme pris en compte lors du calcul de la TF. Plusieurs TF avec des largeurs différentes sont réalisées et la Fig. V-42 illustre les résultats obtenus.



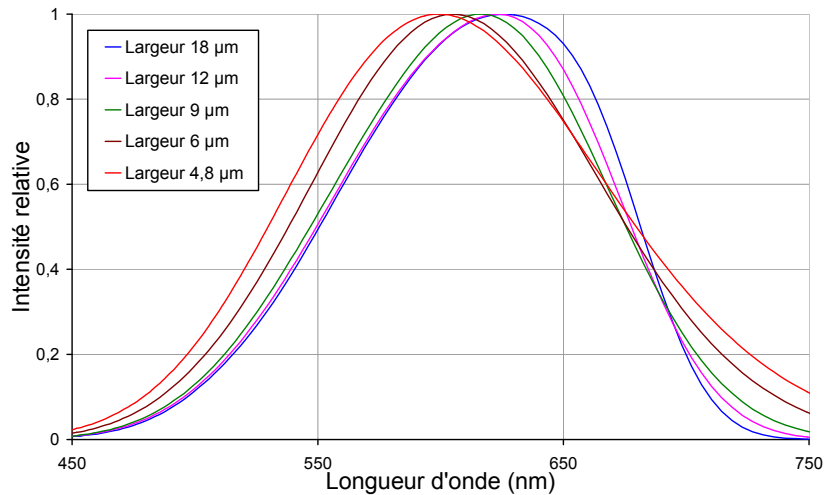


Fig. V-42 : Spectres obtenus à partir de différentes largeurs pour les interférogrammes lors du calcul de la TF

L'allure des spectres et la longueur d'onde du maximum varient en fonction de la largeur de l'interférogramme pris en compte pour le calcul de la TF. Le décalage de la longueur d'onde du maximum du spectre est de l'ordre de 30 nm. En réduisant la largeur de la fenêtre sur laquelle est effectuée le calcul de la TF, une partie de l'information contenue dans l'interférogramme est perdue. Cela se traduit pas un décalage de la longueur d'onde du maximum et un changement de la forme du spectre. Plus la largeur de l'interférogramme est faible, plus le spectre obtenu est large. En effet, lors du calcul d'une TF, plus la fenêtre est petite, moins la précision spectrale est importante. Cela se traduit ici par un élargissement du spectre calculé.

Le spectre le plus fidèle de la réponse spectrale du montage est celui calculé sur la totalité de l'interférogramme. Il s'agit donc du spectre le plus étroit et centré autour de 630 nm, en bleu sur la Fig. V-42.

Ce décalage de la longueur d'onde centrale du spectre, ainsi que la déformation de la forme du spectre en fonction de la largeur de l'interférogramme prise en compte, pose quelques difficultés dans le cas des matériaux diffusants. En effet, dans un matériau complexe, les interférogrammes sont parfois très proches. Il est donc nécessaire de ne pas prendre des largeurs trop importantes pour éviter un recouvrement des signaux d'interférence. Par ailleurs, avec la profondeur, les interférogrammes sont davantage bruités et leur largeur diminue. Or, une limitation de la taille de l'interférogramme va jouer sur la réponse spectrale obtenue après TF. Ce paramètre de la largeur de l'interférogramme joue un rôle très important sur les réponses spectrales calculées.

e) Influence de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon

Pour obtenir un contraste maximum au niveau de la figure d'interférence, l'interface constituant l'échantillon doit être normale au faisceau incident. Cette condition idéale se traduit expérimentalement par une teinte uniforme au niveau du détecteur, le chemin optique étant identique sur l'ensemble du champ de vue du détecteur. L'intérêt est porté dans cette partie aux spectres obtenus sur une lame de verre lorsqu'elle n'est pas dans cette position

parfaitement normale au faisceau incident. Des mesures sont effectuées pour différents angles entre la lame de verre et la normale au faisceau incident.

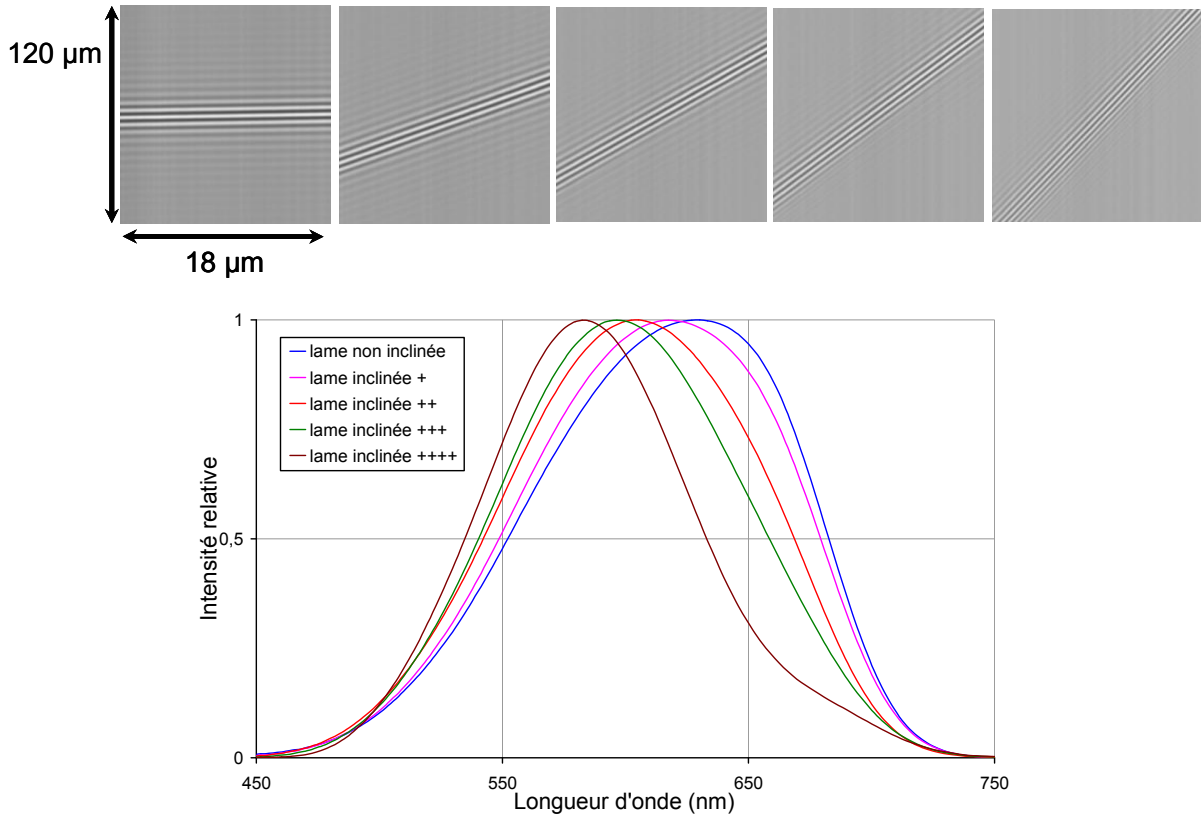


Fig. V-43 : Interférogrammes enregistrés et spectres obtenus pour différentes inclinaisons d'une lame de verre par rapport à la normale au faisceau incident

Le calcul du spectre issu d'une lame de verre présentant différentes inclinaisons montre un changement du spectre en fonction de l'angle que fait la lame de verre avec la normale au faisceau incident. En effet, plus la lame de verre est inclinée plus le maximum du spectre est décalé vers les basses longueurs d'onde. Par ailleurs, la forme du spectre évolue également en fonction de l'angle.

Ce résultat est très important pour la suite de ce travail, car cela signifie qu'il faut s'assurer que l'échantillon soit parfaitement normal au faisceau incident lors d'une mesure, afin de ne pas avoir de biais dans le spectre calculé. Si l'interface est inclinée par rapport à la normale au faisceau incident, cela entraîne des décalages spectraux.

B. Filtre coloré: validation de la spectroscopie par OCT

Après avoir indiqué quelques critères importants dans l'obtention d'un spectre, il s'agit désormais de valider les spectres obtenus selon cette méthode avec l'OCT. La mesure est donc effectuée sur un filtre dont le spectre de transmission est mesuré par ailleurs par un spectromètre. Le but est alors d'obtenir un spectre identique par OCT. La mesure est effectuée sur un filtre (filtre BG36 de Schott) qui possède un spectre très caractéristique avec de fortes variations spectrales dans le domaine de sensibilité de l'OCT.

Le spectre de transmission de ce filtre est mesuré avec le spectromètre Cary 5 dans le domaine de sensibilité de l'OCT, entre 450 et 750 nm (Fig. V-44).

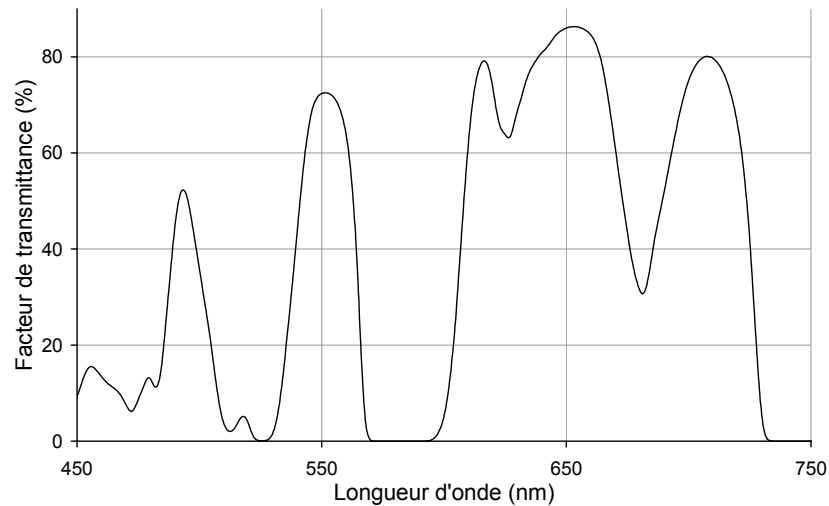


Fig. V-44 : Spectre de transmission du filtre Schott BG36 entre 450 et 750 nm

Le spectre de ce filtre est relativement complexe. Avec l'OCT, il s'agit donc d'enregistrer l'interférogramme issu d'une lame de verre lorsque le filtre est placé à la sortie de la lampe, puis de calculer le spectre correspondant. Une seconde mesure est effectuée sur la lame de verre sans le filtre, afin de normaliser le faisceau obtenu par la réponse spectrale de l'appareil.

La comparaison entre le spectre issu d'une mesure OCT (spectre obtenu avec le filtre normalisé par la réponse spectrale de l'OCT) et celui mesuré par le spectromètre est réalisée sur la Fig. V-45.

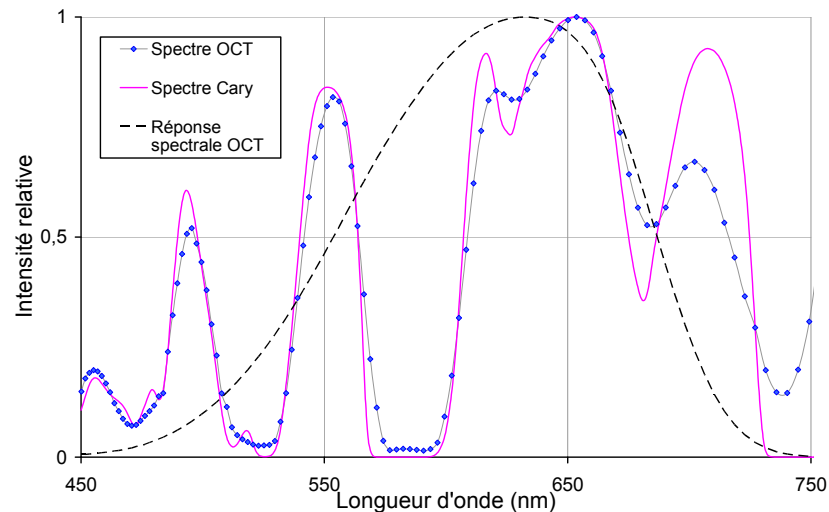


Fig. V-45 : Réponse spectrale du filtre Schott BG36 mesurée à l'aide du Cary et de l'OCT

Les deux spectres sont relativement proches. Les maxima et les minima correspondent sensiblement aux mêmes longueurs d'onde. Un décalage est toutefois observé aux longueurs d'onde les plus élevées, au-delà de 700 nm. La chute brutale de la sensibilité de l'appareil est sans doute la cause de la moins bonne résolution du pic qui se trouve à 710 nm. Cette comparaison valide dans une première étape la méthode de spectroscopie permettant d'obtenir une information spectrale à partir des interférogrammes enregistrés par OCT mais uniquement dans une gamme spectrale comprise entre 450 et 700 nm.

Dans le paragraphe précédent, l'importance de la largeur de l'interférogramme sur lequel est effectuée la transformée de Fourier a été soulignée. Lorsque le filtre est placé à la sortie de la source lumineuse, l'interférogramme obtenu par réflexion sur une lame de verre est particulièrement large. L'un de ces interférogramme est représenté sur la Fig. V-46.

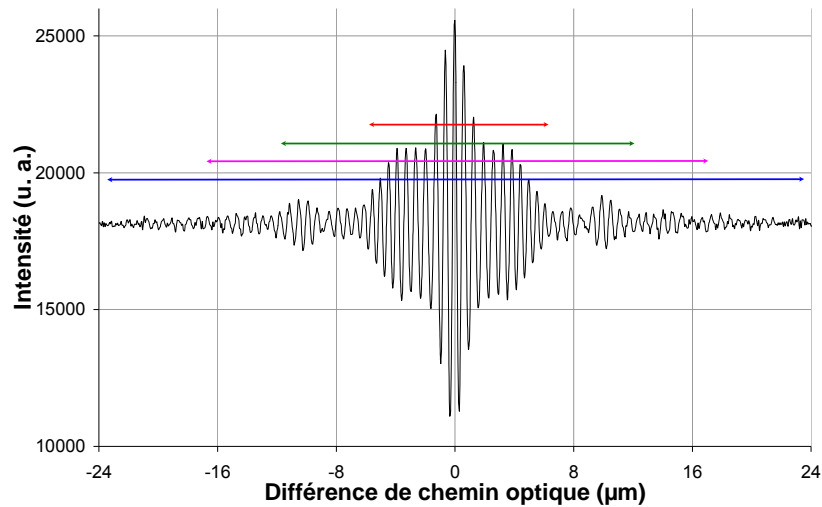


Fig. V-46 : Interférogramme enregistrée sur une lame de verre avec l'utilisation du filtre Schott BG36

Outre la largeur de l'interférogramme (environ 50 μm au niveau de la différence de chemin optique), sa structure complexe peut être notée. La TF est réalisée sur différentes largeurs de l'interférogramme indiquées sur la figure précédente. Les spectres obtenus autour du pic à 650 nm sont présentés sur la Fig. V-47.

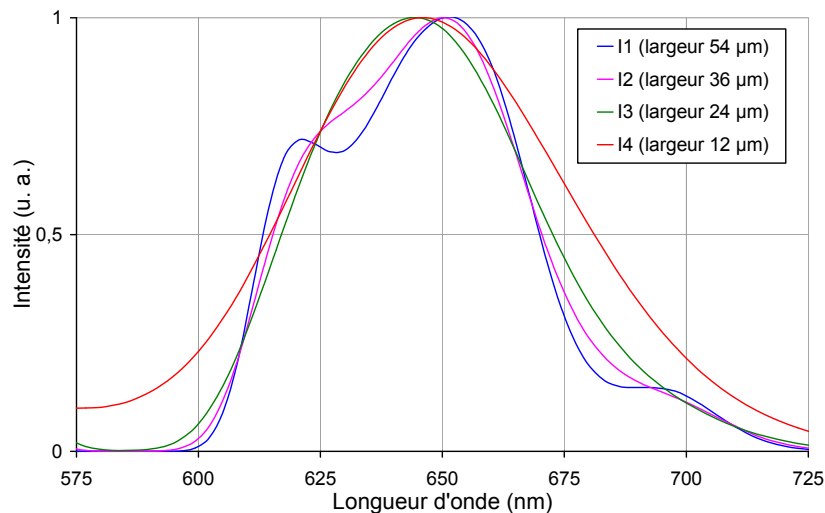


Fig. V-47 : Spectres obtenus pour le filtre pour différentes largeurs d'interférogramme utilisées lors du calcul de la TF

L'allure du spectre évolue en fonction de la largeur de l'interférogramme pris en compte pour la TF. Les largeurs indiquées sur la figure correspondent à la différence de chemin optique centrée sur la position de l'intensité maximale de l'interférogramme. Quand cette largeur diminue, le pic à 620 nm devient moins résolu pour disparaître complètement quand la largeur devient trop faible. Ainsi dès que la fenêtre d'intégration sur laquelle est calculée la TF est réduite (*spectre I2*) les pics secondaires à 620 et 690 nm ne sont plus résolus. Pour une fenêtre d'intégration très petite, la forme du spectre obtenu ne ressemble plus qu'à une

enveloppe qui ne se rapproche que grossièrement de la forme initiale. Par ailleurs, lorsque la largeur diminue, la longueur d'onde du maximum se décale légèrement, une différence d'environ 10 nm est observée. Afin d'obtenir un spectre correct, il est donc indispensable d'utiliser la largeur maximale de l'interférogramme.

En prenant toutes les précautions sur la largeur de l'interférogramme, nous retrouvons le spectre de transmission du filtre étudié, mesuré par ailleurs à l'aide d'un spectromètre.

La taille de la fenêtre qui est utilisée pour sélectionner l'interférogramme est donc un paramètre important qui influe sur l'information spectrale obtenue après transformée de Fourier. Dès que l'interférogramme est tronqué, l'information spectrale se dégrade fortement. Cela peut se traduire au niveau de la forme du spectre et/ou par un décalage au niveau des longueurs d'onde.

C. Matériau homogène absorbant

Le principe mis en oeuvre pour réaliser de la spectroscopie ayant été validé, des mesures sont réalisées sur un matériau absorbant mais non diffusant. L'échantillon est un film d'une épaisseur d'environ 5 μm déposé directement sur une lame de verre. Il s'agit d'un matériau homogène absorbant qui ne comporte aucun centre diffuseur. Ce colorant rouge est sélectionné pour ses variations spectrales dans le domaine de sensibilité de l'OCT. Le spectre de transmission est mesuré avec le spectromètre Cary 5.

Afin de tenir compte de la réponse spectrale de l'OCT et d'effectuer la normalisation des spectres calculés, la mesure a été réalisée sur une zone où les deux interfaces air/verre et film/verre sont visibles. A partir d'une même mesure, il est possible de calculer simultanément la réponse spectrale de l'OCT et l'absorption due au film après sa traversée par la lumière. Les images et les spectres obtenus sur cet échantillon sont présentés sur la *Fig. V-48*.

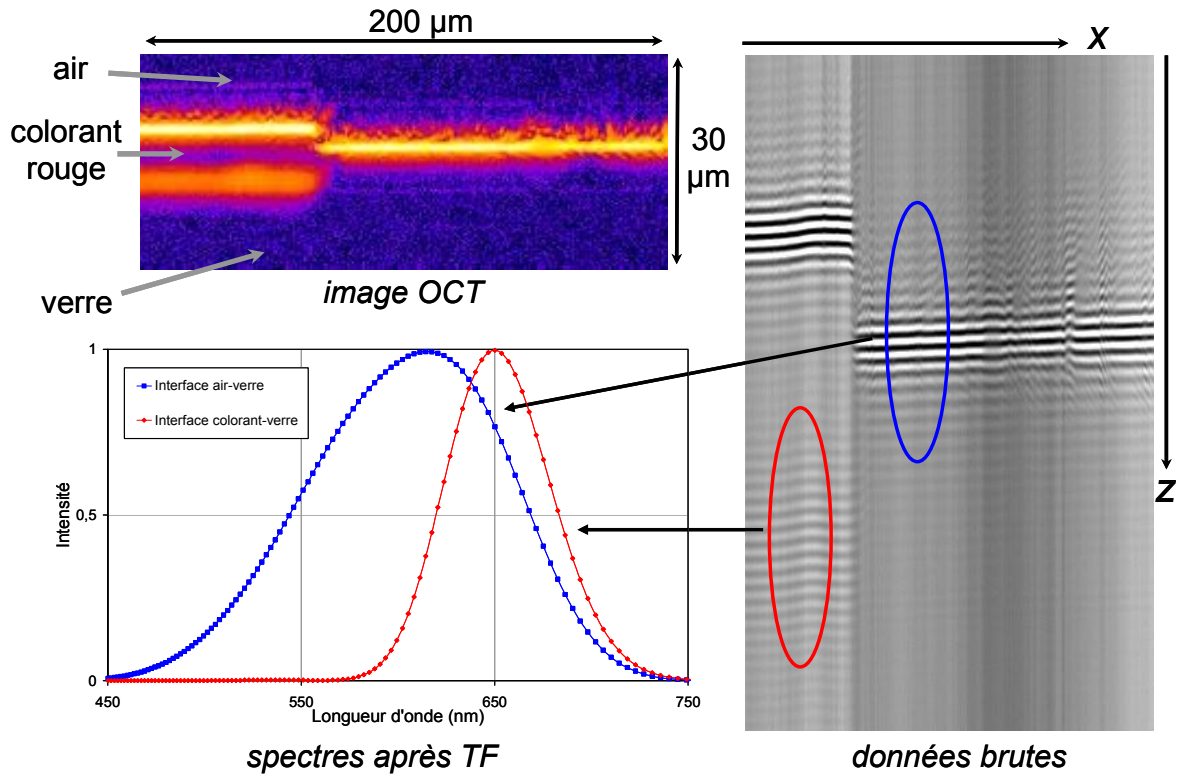


Fig. V-48 : Données OCT et spectres normalisés de la lame de verre et du fond du dépôt absorbant rouge

Les interférogrammes issus des différentes interfaces apparaissent clairement sur les données brutes collectées par OCT présentées selon une coupe axiale. L'interférogramme qui vient de l'interface entre colorant et le verre est beaucoup moins contrasté, traduisant une faible différence d'indice de réfraction entre le colorant (indice inconnu) et le verre (indice 1,5). Les spectres calculés sont normalisés à 1. Le spectre issu de l'interface entre le colorant et le verre, par comparaison avec celui issu de l'interface entre l'air et le verre, montre clairement l'absorption aux plus basses longueurs d'onde et la transmission de la lumière au-delà de 600 nm. Les intensités des deux spectres deviennent nulles et coïncident à 750 nm car c'est la limite de la réponse spectrale du montage. Le spectre calculé à partir de la lumière réfléchiée par l'interface entre le colorant et le verre traduit les propriétés de transmission du colorant. En effet, les photons détectés par l'OCT effectuent un aller-retour dans le milieu absorbant constitué par le film et sont donc en partie absorbés à certaines longueurs d'onde.

Le spectre du fond est alors normalisé par la réponse spectrale de l'OCT et ce spectre peut être comparé au spectre de transmission mesuré par le spectromètre (Fig. V-49). La lumière enregistrée en OCT a traversé deux fois l'épaisseur du film, la comparaison est donc effectuée avec la transmission mesurée avec le Cary élevée au carré. Les spectres présentés sont normalisés à 1.

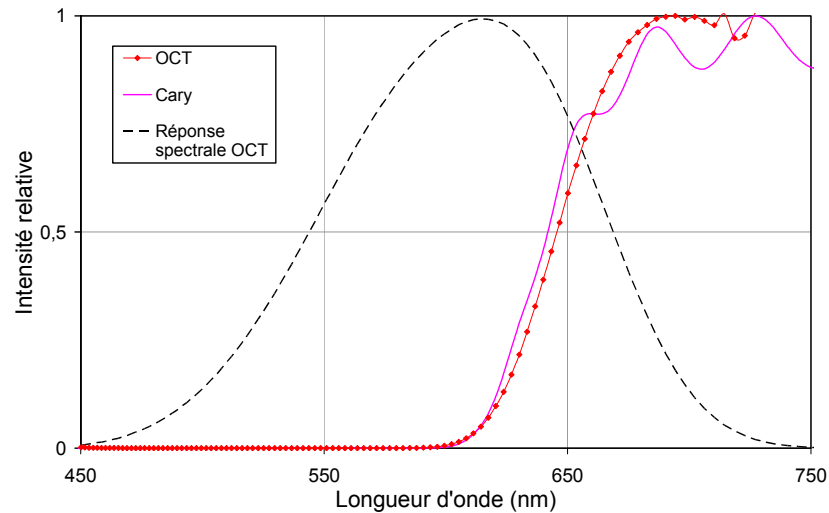


Fig. V-49 : Spectre normalisés de transmission mesurés au Cary et avec l'OCT

Les deux spectres sont similaires, l'OCT permet donc bien de retrouver les caractéristiques spectrales du film absorbant. Par contre, les oscillations présentes aux longueurs d'onde les plus élevées n'apparaissent pas sur le spectre OCT, sans doute à cause de la faible sensibilité du montage dans ce domaine spectral. Cette dégradation de la résolution spectrale au-delà de 700 nm a également été constatée sur les résultats obtenus pour le filtre Schott BG36 dans le paragraphe précédent.

Dans le cas d'un matériau absorbant, l'OCT permet ainsi d'obtenir une information spectrale. Pour cela, il est nécessaire que le matériau possède une interface réfléchissante. La lumière effectue alors un aller-retour à travers ce milieu absorbant et à partir de cet interférogramme issu de l'interface il est possible d'en déduire les propriétés spectrales de transmission du milieu traversé.

D. Milieu diffusant: les couches picturales

Une couche picturale est un matériau complexe constitué d'un médium, le liant, dans lequel sont dispersés des centres diffuseurs, les pigments. Dans le paragraphe traitant de l'application de l'OCT à l'imagerie, des images de couches picturales ont été présentées. La résolution obtenue avec notre montage permet d'accéder facilement à l'imagerie des centres diffuseurs. En effet, chaque centre diffuseur rétro-réfléchit la lumière donnant ainsi lieu à un interférogramme enregistré par le détecteur. Pour aller au-delà de l'imagerie, la méthode de spectroscopie par OCT développée dans ce travail est appliquée aux pigments. Les premiers résultats obtenus sont présentés, ainsi que les interrogations soulevées par cette méthode de spectroscopie par OCT réalisée sur de tels matériaux diffusants.

La première idée a été de travailler sur des pigments en poudre non dispersés dans un liant. Ces pigments sont déposés sur une lame de verre. L'environnement des pigments étant l'air, la différence d'indice de réfraction entre l'air et les pigments est plus élevée que dans le cas de pigments dispersés dans un liant. L'objectif est ainsi d'augmenter le signal enregistré et donc le contraste des interférogrammes.

Expérimentalement, quelques grains de pigment sont dispersés sur une lame de microscope. L'attention est portée sur le dépôt d'une très faible quantité de pigments. En effet, le but est d'enregistrer les interférogrammes issus de centres diffuseurs dispersés et isolés afin de pouvoir ensuite calculer les spectres relatifs à ces pigments. Toutefois, expérimentalement, cette condition s'avère difficile à réaliser. En effet, les pigments se retrouvent généralement sous forme d'agrégats, ce qui conduit à des interférogrammes multiples qui se recouvrent (Fig. V-50). Pour les quelques pigments qui sont isolés, la lame de verre présente sous le pigment donne lieu à un interférogramme qui recouvre également celui du pigment (Fig. V-51).

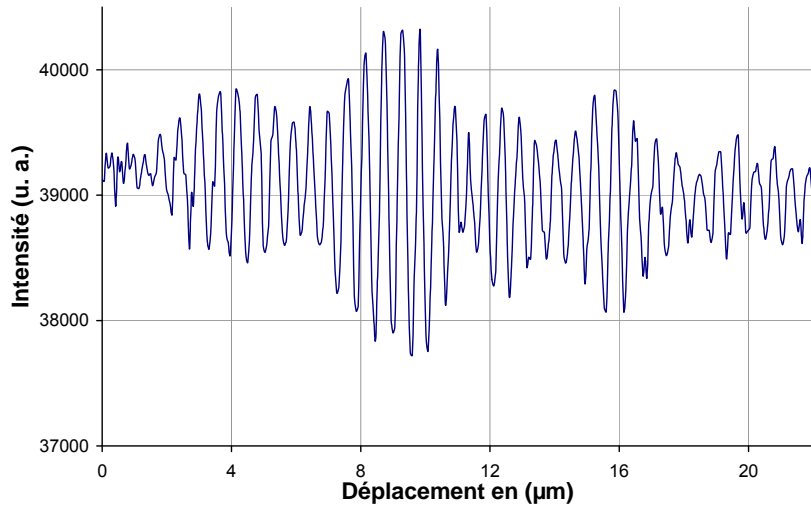


Fig. V-50 : Interférogramme multiple dans le cas d'un agrégat de pigments

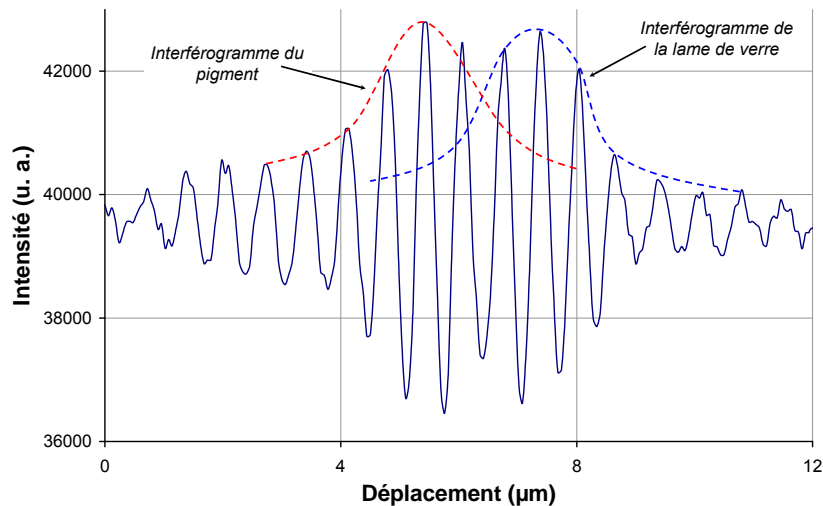


Fig. V-51 : Recouvrement des interférogrammes dus à un pigment et à une lame de verre

Les deux exemples de recouvrement d'interférogrammes montre qu'il est impossible d'effectuer une transformée de Fourier sur ces données afin d'obtenir une information spectrale. L'utilisation des pigments en poudre pour tester l'obtention d'un spectre d'un pigment est donc abandonnée au profit des pigments liés. En effet, dispersés, les pigments peuvent certes s'agréger mais il est possible de repérer les pigments isolés afin de travailler directement sur ces interférogrammes.

Trois échantillons sont préparés à partir de vert émeraude (Kremer), de bleu outremer clair (Sennelier) et de jaune de chrome clair (Sennelier). Les couches picturales, constituées d'un seul type de pigment dispersé dans du Caparol, sont très faiblement concentrées et sont étalées sur une lame de microscope. Les informations recueillies sur ce type d'échantillon sont très volumineuses (2000 images de 300 pixels par 300 pixels) et il est donc relativement délicat d'isoler les interférogrammes issus des pigments seuls. Notre approche consiste donc à repérer les pigments dans la couche picturale à partir de l'imagerie et d'effectuer le calcul du spectre directement sur les interférogrammes qui sont les plus contrastés. Le calcul est ainsi effectué pour quelques interférogrammes sur chaque échantillon. Les spectres obtenus pour chaque couche picturale sont présentés sur les *Fig. V-52 (a), (b) et (c)*.

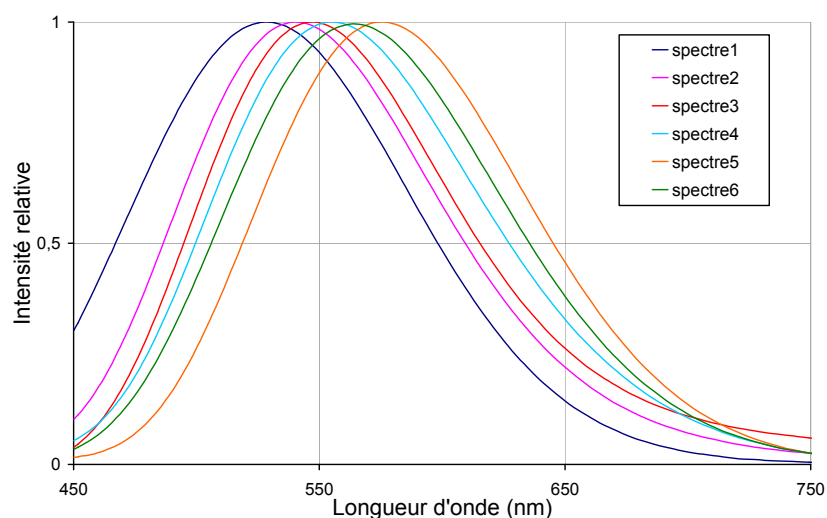


Fig. V-52 (a) : Spectres des pigments jaune de chrome par OCT

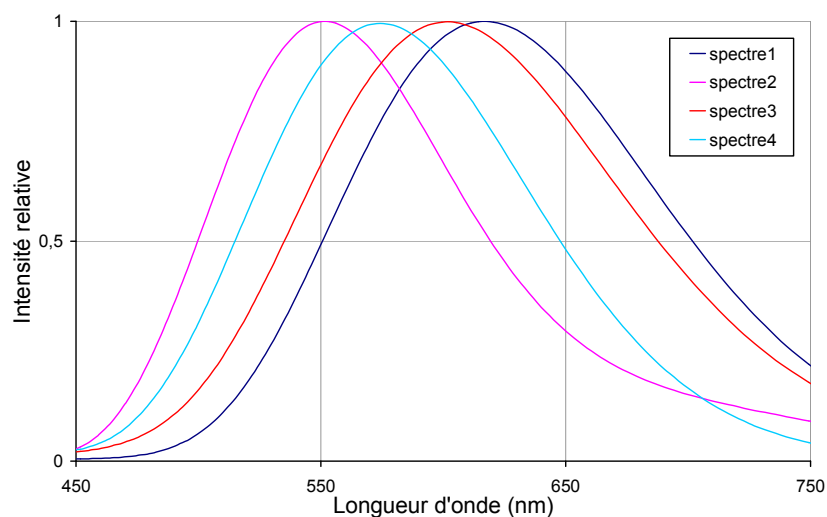


Fig. V-52 (b): Spectres des pigments vert émeraude par OCT

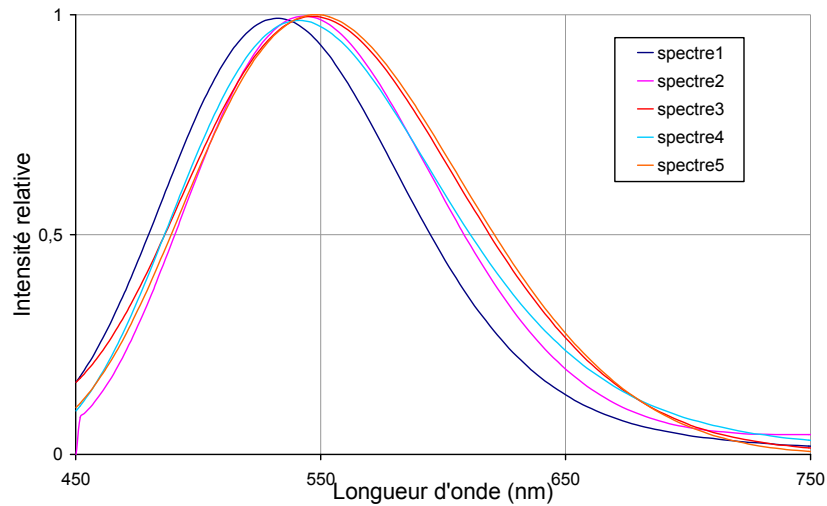


Fig. VI-52 (c) : Spectres des pigments bleu outremer par OCT

Les spectres obtenus pour les pigments de jaune de chrome et de vert émeraude présentent de grandes différences entre eux. Ainsi, il est difficile de déterminer quel spectre parmi ceux présentés sur les trois figures précédentes est représentatif de chaque pigment. La comparaison entre les spectres issus des différents pigments est d'autant plus délicate.

Une observation approfondie des interférogrammes au sein d'une couche picturale est alors nécessaire pour comprendre quelles sont les difficultés qui s'opposent à l'obtention d'une information spectrale fiable des pigments. Quatre interférogrammes sont présentés sur la Fig. V-53 tel qu'ils sont enregistrés lors d'une mesure.

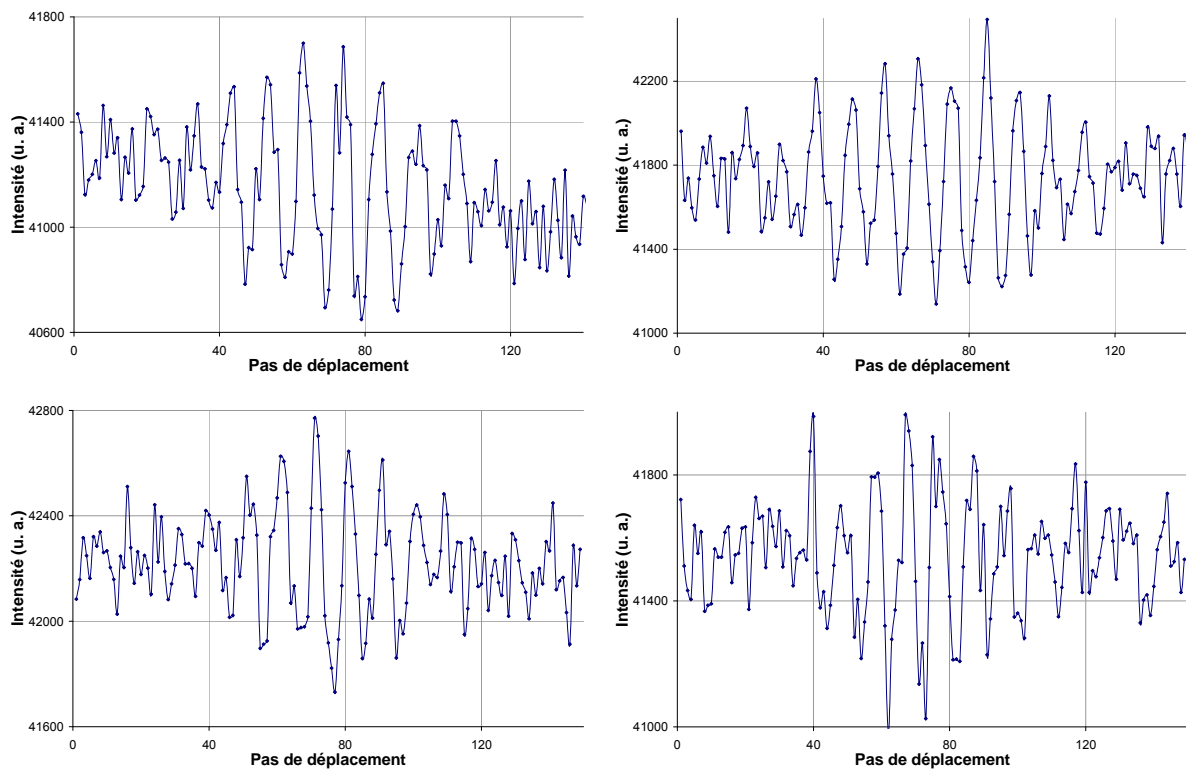


Fig. V-53 : Interférogrammes issus des pigments vert émeraude dispersés dans une couche picturale

Ces interférogrammes ont des allures très différentes et ils sont tous éloignés des interférogrammes avec une enveloppe gaussienne enregistrés sur des surfaces régulières comme une lame de verre. L'axe des ordonnées donne l'intensité telle qu'elle est enregistrée par la caméra CCD. Le contraste de ces interférogrammes est très faible, compris entre 1,2 et 1,6 %. Ces valeurs sont à comparer aux contrastes constatés pour la réflexion sur une lame de verre, environ 40 %, et pour les interférogrammes enregistrés pour le fond du filtre coloré rouge du paragraphe précédent, environ 4,2 %. Le contraste très faible obtenu pour les pigments a comme conséquence un bruit non négligeable qui déforme fortement ces interférogrammes.

La difficulté d'obtenir une information spectrale fiable et reproductible sur les pigments est réelle. Il paraît donc important de recenser les différents facteurs qui peuvent influencer les spectres obtenus par OCT :

- Le faible contraste constaté sur les interférogrammes enregistrés joue sans doute un rôle sur l'information spectrale obtenue après traitement. Le bruit devient en effet non négligeable et influence sans doute le résultat final.
- Une autre conséquence du faible contraste est la largeur plus petite des interférogrammes. Or, il a été montré qu'en réduisant la largeur d'un interférogramme, l'information spectrale obtenue après TF est modifiée. Les spectres des pigments sont donc dépendants du faible signal recueilli lorsqu'ils sont dispersés dans un liant.
- L'inclinaison de l'interface lors d'une mesure a également des conséquences sur le spectre calculé. Les pigments ont des surfaces rugueuses et aléatoires, ainsi, il est possible que les spectres soient influencés par la forme complexe des pigments et l'éventuelle inclinaison de la surface sur laquelle se réfléchit la lumière.

Ces facteurs qui peuvent influencer l'information spectrale enregistrée sur les pigments sont autant de perspectives à étudier pour améliorer le traitement du signal pour l'étude des pigments par OCT. Parmi les pistes à explorer pour améliorer ces résultats, on peut citer l'intérêt d'effectuer un débruitage des interférogrammes avant la réalisation de la transformée de Fourier. D'autre part, il peut être utile de déterminer certains critères, comme le contraste ou la largeur de l'interférogramme, afin de sélectionner les interférogrammes les plus pertinents et d'obtenir ainsi une information spectrale plus représentative.

Lors d'une mesure OCT sur un matériau hétérogène constitué de centres diffuseurs, tels les pigments, l'origine physique de l'interaction entre la lumière et un centre diffuseur est inconnue. De plus, les pigments sont des particules diffusantes de tailles et de formes aléatoires, ce qui rend d'autant plus complexe cette interaction. Plutôt que de travailler directement sur un matériau aussi complexe, il peut être intéressant de faire des mesures sur des matériaux écolés, comme les billes de latex calibrées. Ainsi, en considérant une série d'échantillons constitués de billes parfaitement sphériques, dont le rayon est parfaitement connu et varie d'un échantillon à l'autre, les mesures peuvent permettre de comprendre le rôle de différents paramètres. L'une des questions est de savoir si les spectres obtenus sont identiques au centre de la bille et sur ses bords, car les angles d'incidence sont distincts.

Ensuite, il sera sans doute possible de revenir sur des couches picturales en ayant une meilleure compréhension des interférogrammes enregistrés et du type d'information qu'il est possible d'en tirer.

Conclusion

Une étude expérimentale des couches picturales stratifiées a permis d'avoir une meilleure connaissance du matériau étudié. La microtomographie à rayonnement Synchrotron, effectuée à l'ESRF dans le cadre de cette thèse, est une technique qui permet de réaliser des cartographies tridimensionnelles d'absorption X. Dans le cadre de l'étude des couches picturales, les pigments sont généralement composés d'éléments lourds qui absorbent ce rayonnement. Il est alors possible d'obtenir des images 3D d'échantillons de peinture où les pigments, dispersés dans la couche picturale, sont imagés avec une excellente résolution, inférieure au micromètre. Ces images ont été comparées avec succès à celles obtenues par le système de tomographie optique cohérente développé pendant cette thèse et présentée dans la seconde partie du chapitre.

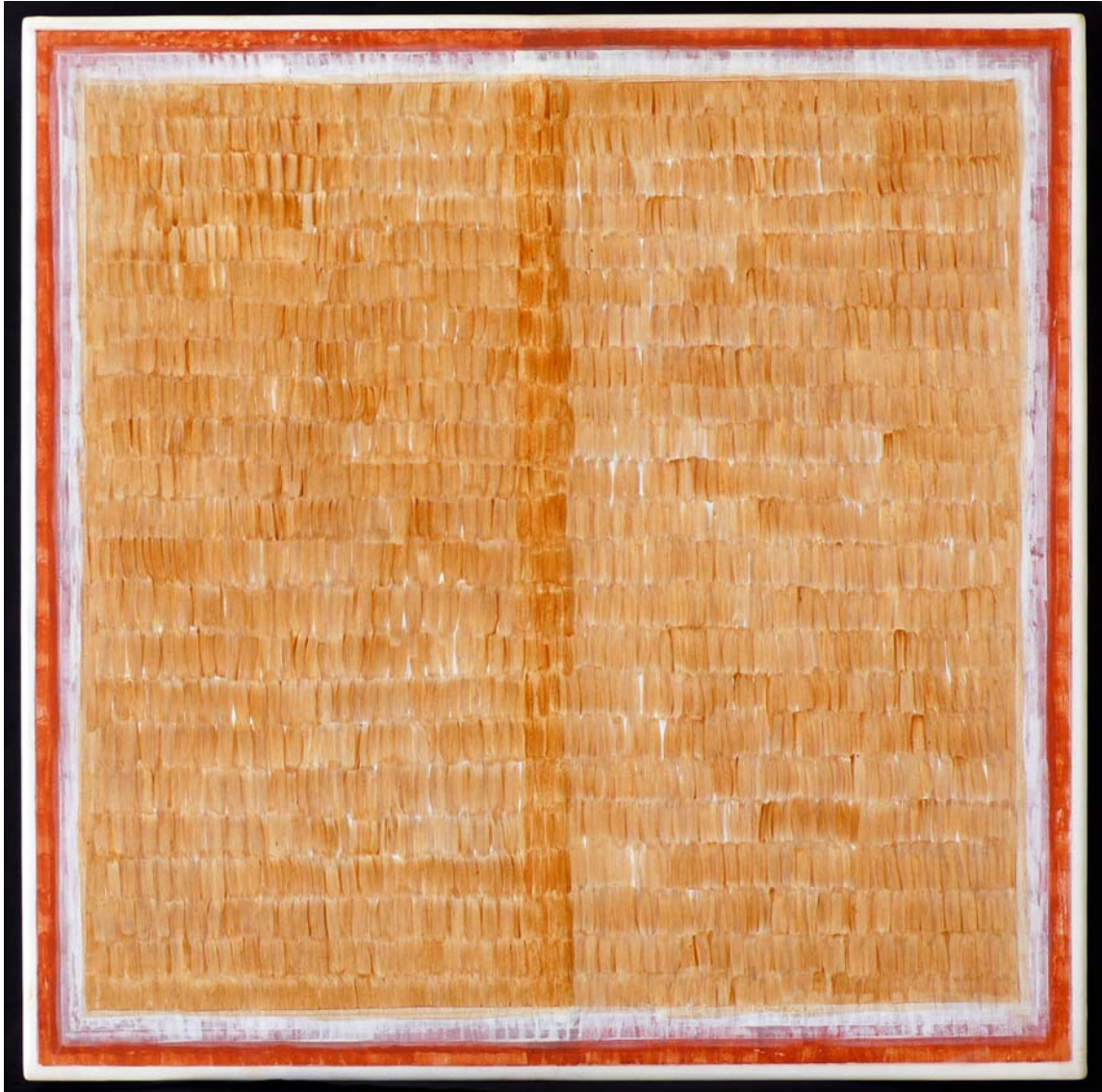
La tomographie optique cohérente (OCT) est une technique d'imagerie qui bénéficie d'un large engouement dans le domaine biomédical. Depuis quelques années, l'intérêt pour l'OCT dans le cadre de l'étude des œuvres d'art est également conséquent. En effet, cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles sans contact et de manière non destructives pour des matériaux semi-transparents, sans limite de taille pour l'objet étudié. Ce travail a donc consisté à développer un appareil OCT pour l'étude des couches picturales. Pour cela nous avons privilégié le domaine spectral du visible dans le but d'étudier la réponse spectrale des pigments et, à terme, de les discriminer. L'OCT enregistre les figures d'interférence en fonction de la profondeur. Un traitement du signal adapté permet de recueillir l'enveloppe des interférogrammes et localise ainsi les interfaces réfléchissantes au sein de l'échantillon étudié. L'appareil mis au point présente une excellente résolution spatiale d'environ 2 micromètres, qui compte parmi les meilleures des dispositifs actuellement utilisés pour l'étude des œuvres d'art. Il est alors possible de réaliser des images tridimensionnelles de couches picturales stratifiées. Son intérêt pour évaluer l'épaisseur d'une couche de vernis ou une couche picturale relativement transparente, comme un glaci, est également réel.

Puis, dans un second temps, nous avons cherché à obtenir une information spectrale à partir des données enregistrées. Le principe est d'utiliser la totalité de l'information contenue dans les interférogrammes en effectuant une transformée de Fourier. Le principe de cette démarche a été validé sur un filtre présentant une signature spectrale caractéristique. Des tests ont ensuite permis de montrer que les caractéristiques spectrales d'un milieu homogène absorbant et non diffusant, tel un colorant, peuvent également être retrouvées. La comparaison entre le spectre obtenu par OCT et le spectre de transmission mesurée par un spectromètre présente une très bonne corrélation. Enfin, l'application à des milieux diffusants tels que les couches picturales présente quelques difficultés. En effet, les interférogrammes enregistrés sur des pigments dispersés dans une couche picturale sont peu contrastés ce qui rend délicat le calcul des spectres. Un certain nombre de précautions à prendre ont été recensées pour améliorer l'information spectrale obtenue sur ce type d'échantillon.

Ce travail de spectroscopie par OCT (SOCT) doit être poursuivi afin de comprendre l'origine physique du signal qui est enregistré lors d'une acquisition et afin d'améliorer le traitement de données pour aboutir à des résultats complémentaires. Une étude approfondie et systématique d'échantillons composés de billes de latex sphériques calibrées, de rayons différents, serait riche en information et permettrait sans doute de mieux comprendre quel type d'information est enregistré par OCT et quelles peuvent être les influences de la forme et du rayon. Par ailleurs, le traitement des données doit être amélioré. Une acquisition donne lieu à un volume de données conséquent, il faut alors arriver à sélectionner les interférogrammes

pertinents et éventuellement effectuer un premier traitement avec d'effectuer la transformée de Fourier permettant d'accéder à l'information spectrale.

L'OCT est donc une technique prometteuse pour l'étude des œuvres d'art. Ses nombreuses applications pour un diagnostic sans contact et non destructif sont encore à déterminer. La détermination de l'épaisseur des couches de vernis et de peinture est aujourd'hui possible avec une précision d'environ deux micromètres. La reconnaissance des composants des couches picturales stratifiées est une autre application très attrayante. L'OCT permet en effet la localisation des pigments, avec une connaissance précise de la profondeur. L'objectif est d'étudier la réponse spectrale des pigments puis de les identifier par comparaison avec une base de données de spectres de référence. Il sera alors possible d'obtenir une stratigraphie d'une œuvre, épaisseur et composition pigmentaire de chaque couche, dans les limites de pénétration de la lumière, par une méthode sans contact et non destructive.



© Jean Pierre Brazs

Finitions : glacis composé d'un mélange de plusieurs terres naturelles
lié avec un médium huile-résine
Première couche de glacis

CONCLUSION

Ce travail de thèse, centré sur les couches picturales composées de mélanges de pigments ou stratifiées, a permis d'accéder à une meilleure connaissance de ces matériaux par la modélisation de leur aspect visuel et à des techniques d'identification dont le champ d'application a été étendu.

La modélisation de l'aspect visuel des couches picturales stratifiées, à partir de l'équation de transfert radiatif résolue par la méthode de la fonction auxiliaire (AFM), a été validée par une comparaison avec des mesures spectrométriques sur des échantillons préparés par un artiste contemporain selon des techniques traditionnelles. Cette modélisation a été réalisée pour toutes les configurations d'éclairage et d'observation. L'évolution de l'aspect visuel selon différents paramètres (influence de l'angle d'observation, influence de l'épaisseur de la couche supérieure) a ainsi pu être développée. Nous avons développé la modélisation de l'aspect visuel des matériaux diffusants dans des couches picturales stratifiées, toutefois son intérêt dépasse celui des œuvres d'art, puisqu'elle peut s'appliquer à des domaines comme les peintures industrielles ou la cosmétique.

La connaissance des propriétés optiques des pigments s'est avérée indispensable. La comparaison entre différentes méthodes de détermination de leurs coefficients d'absorption et de diffusion a permis la mise au point d'un protocole pertinent et facile à mettre en œuvre. Une base de données de ces coefficients a ainsi pu être construite pour une quinzaine de pigment de référence.

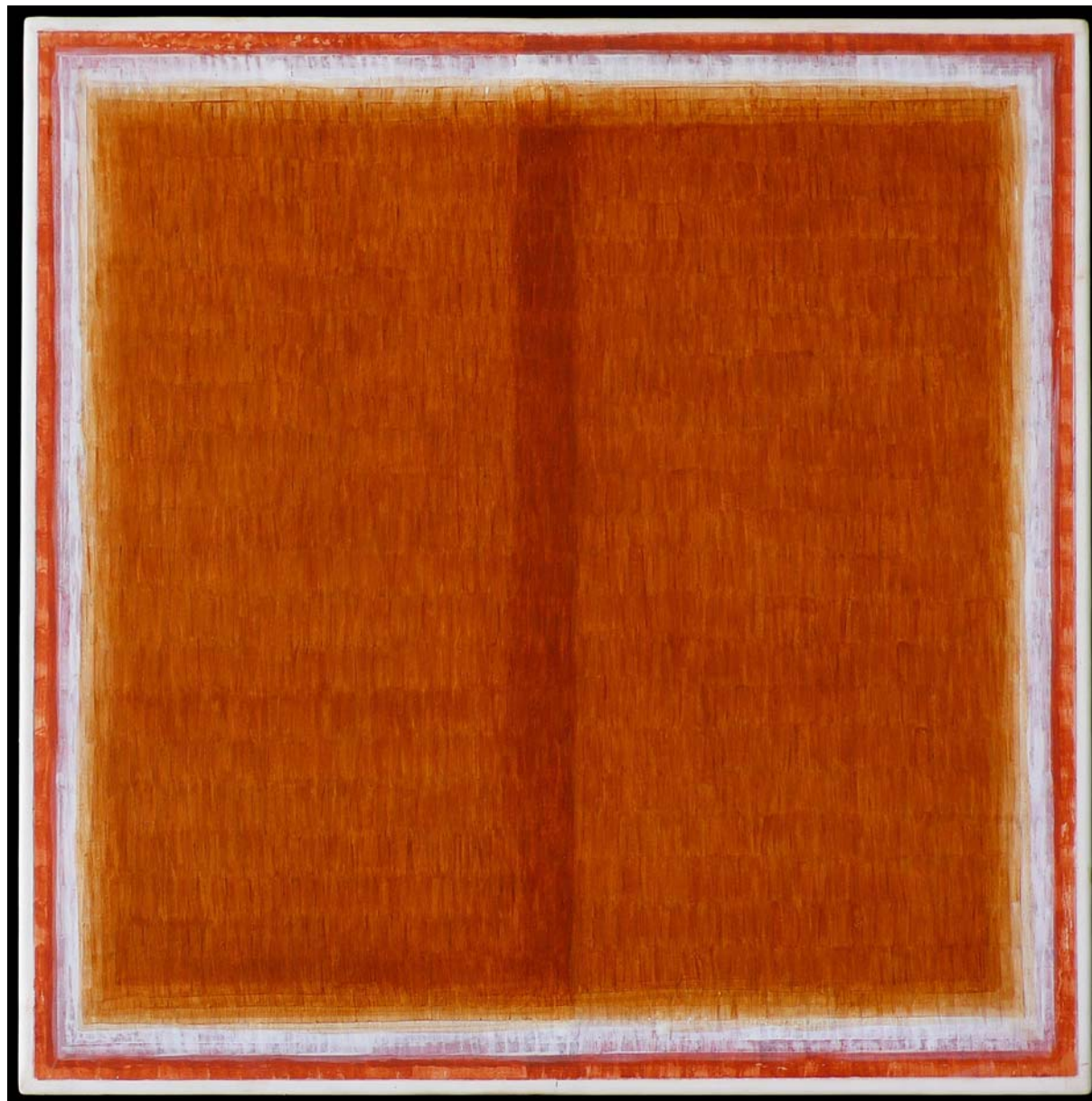
La reconnaissance des composants d'un mélange de pigments a alors pu être développée. En complément de l'identification, déjà opérationnelle, des pigments et des colorants utilisés seuls (par spectrométrie de réflexion diffuse) et des vernis (par spectrométrie de fluorescence UV), il est désormais possible d'identifier les composants d'un mélange pigmentaire. Cette reconnaissance s'effectue à partir du même appareil portable, permettant des analyses sans contact et non destructives. C'est une information supplémentaire, précieuse pour toutes les personnes travaillant sur les œuvres d'art.

Le développement d'un dispositif de tomographie optique cohérente (OCT) répond également à un besoin d'obtenir davantage d'informations sur les œuvres par des méthodes sans contact et non destructives. Nous avons donc construit un dispositif optique d'OCT au laboratoire en l'adaptant au domaine visible afin d'envisager une discrimination spectrale des pigments de chaque couche. L'OCT permet de faire de l'imagerie tridimensionnelle des matériaux semi-transparents. Notre appareil produit actuellement des images d'une résolution de 2 micromètres, ce qui en fait un appareil performant dans le milieu de l'imagerie des œuvres d'art par OCT. Afin de s'assurer de la pertinence des images obtenues, des images de mirotomographie à rayonnement Synchrotron ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble). Une analyse spectrale, couplée à l'imagerie obtenue par OCT, a également été développée. Cette approche a été validée sur des milieux absorbants et non diffusants, tels les colorants, par comparaison avec des mesures des spectres de transmittance. Dans le cadre des matériaux diffusants, il s'avère que le problème est plus complexe. Nous avons ainsi pu mettre en exergue plusieurs paramètres influençant les spectres calculés : l'influence de la source lumineuse, la largeur de l'interférogramme pris en compte, l'inclinaison de la surface analysée par rapport au faisceau incident. Ces facteurs rendent les résultats obtenus sur les pigments encore incertains aujourd'hui.

A l'issue de ce travail, nous indiquons quelques pistes qui nous semblent particulièrement intéressantes dans le cadre de la poursuite de ces thématiques de recherche. Nous avons mis au point et validé la méthode d'identification des constituants d'un mélange de pigments, toutefois, nous n'avons pas eu l'occasion de l'appliquer à un cas concret. L'analyse appliquée à une œuvre d'art est donc la prochaine étape de cette méthode. Par ailleurs, cette reconnaissance sera d'autant plus pertinente que la base de données des coefficients d'absorption et de diffusion sera étendue. Il paraît ainsi indispensable d'étoffer cette base de données à partir du protocole mis au point dans ce travail. Enfin, la reconnaissance proposée ici repose sur de nombreuses hypothèses. Nous pensons que l'utilisation de la méthode de la fonction auxiliaire (AFM) pour calculer le spectre de réflexion diffuse, adaptée à la configuration de rétro-diffusion de l'appareil de mesure utilisé, le GOSPEL, doit apporter une amélioration dans la reconnaissance.

Par ailleurs, le développement de l'OCT pour l'étude des œuvres d'art présente des résultats extrêmement encourageants au niveau de l'imagerie tridimensionnelle des couches picturales stratifiées. Il est désormais possible de déterminer l'épaisseur d'un vernis ou d'une couche picturale. Le principe de la spectroscopie par OCT étant validé, il est indispensable d'améliorer le traitement des données afin d'accéder à une information spectrale fiable et reproductible issue des pigments. De plus, cette technique soulève de nombreux questionnements sur la nature physique des spectres obtenus dans le cas des matériaux diffusants, ces interrogations méritent d'être éclaircies. En effet, une meilleure compréhension des phénomènes physiques enregistrés peut permettre d'améliorer la technique ou le traitement des données. Dans le cadre d'une analyse appliquée aux œuvres d'art, le développement d'un OCT portable doit également être envisagé. Lorsque les difficultés rencontrées à ce jour seront écartées, une base de données des réponses spectrales des pigments enregistrées par OCT pourra être dressée. Par comparaison, l'identification sans contact et non destructive des pigments dans les couches picturales stratifiées sera alors possible et pourra être appliquée aux œuvres d'art.

L'OCT est une technique optique prometteuse dont les applications dans le cadre de l'analyse des œuvres d'art sont encore largement à explorer. Cette technique sera sans doute très présente dans les prochaines années pour étudier les objets d'art.



© Jean Pierre Brazs

Finitions : glacis composé d'un mélange de plusieurs terres naturelles
lié avec un médium huile-résine

Troisième couche de glacis

Jean Pierre BRAZS
« Terre »
protocoles de formes : 2005-2007

ANNEXE

Exemples d'application de la spectrométrie à la restauration et à la conservation des œuvres d'art

Le groupe « *Optique et Art* » développe au sein de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) des outils et des méthodes au service d'une meilleure connaissance des matériaux de l'art. Ce travail se fait en étroite collaboration avec les restaurateurs. Le but est en effet de répondre, dans la mesure du possible, à leurs interrogations, de dresser un diagnostic ou de valider des protocoles de conservation et/ou de restauration par des mesures physiques. Le GOSPEL est ainsi un outil maintenant opérationnel depuis plusieurs années (voir la description de l'appareil à la fin du *chapitre I*). Cet appareil est portable et permet d'enregistrer des spectres de réflexion diffuse sur les œuvres d'art. Ces mesures sont sans contact et non destructives. Un programme informatique, par comparaison avec une base de données de spectres de réflexion diffuse de pigments de référence, permet alors une identification des pigments présents dans la zone étudiée. Elle n'est donc possible que s'il n'y a qu'un seul type de pigment dans la couche picturale. Récemment, un prototype plus complet a été développé. Un éclairage ultraviolet a été ajouté, il est alors désormais possible d'enregistrer des spectres de fluorescence UV du ou des vernis présents sur une peinture et d'envisager leur éventuelle identification par comparaison avec une base de données de fluorescence de vernis.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la mise en place d'une base de données de coefficients d'absorption et de diffusion puis le développement d'un programme d'identification des composants d'un mélange de pigments s'avèrent être des outils très utiles à la restauration (*chapitre III*). Cette reconnaissance est en effet complémentaire de celle réalisable jusqu'à présent. Par ailleurs, la tomographie optique cohérente (OCT) est une technique qui ouvre de nombreuses perspectives dans l'étude des œuvres d'art. Les mesures sont également sans contact et non destructives. Il est alors possible d'obtenir des images tridimensionnelles des couches picturales stratifiées, d'évaluer l'épaisseur d'un vernis ou d'une couche picturale très faiblement concentrée en pigments comme un glacis. La réalisation de la spectroscopie par OCT, en vue d'identifier des pigments, a également été développée (*chapitre V*). Ainsi, ce travail de thèse participe à une meilleure connaissance des matériaux au service de la restauration. Les outils développés permettent des mesures sans contact et non destructives, ce qui permet de participer au diagnostic indispensable avant toute intervention et sans aucun prélèvement sur l'œuvre d'art.

Si le but de ces travaux est de développer des outils au service de la restauration, il est alors indispensable d'être en contact avec les professionnels qui travaillent au quotidien sur les œuvres d'art. Il ne s'agit pas du tout d'opposer deux métiers mais bien au contraire de montrer l'intérêt d'une collaboration entre le scientifique et le restaurateur.

Au cours de ce travail, j'ai eu la chance de travailler avec trois restauratrices dans le cadre de leurs mémoires respectifs pour l'obtention de leur diplôme. La présentation qui est

faite dans cette annexe est volontairement très partielle. Elle occulte en particulier les problématiques et les solutions propres à la restauration, non pas par désintérêt mais parce que ce n'est pas le sujet de ce travail. Pour chaque étude, la problématique dans laquelle s'inscrit le travail est brièvement décrite, puis les mesures effectuées au laboratoire et les réponses qu'elles ont permis d'apporter sont présentées. Le but est d'illustrer de quelle manière le scientifique, physicien dans notre cas, est amené à travailler avec le restaurateur et vice-versa.

Le lecteur intéressé par les travaux de restauration présentés dans cette annexe se reportera aux mémoires cités qui décrivent l'ensemble des problématiques et des aspects du travail du restaurateur : histoire de l'art, constat d'état d'une œuvre, propositions de restauration, réponses technologiques dans le cadre de la restauration, restauration et propositions de conservation préventive.

« Christ au jardin des Oliviers » : mise au point d'une technique de dévernissage

Lydiane Chomienne

Cette étude, couplée à la restauration de l'œuvre, a été réalisée par Lydiane Chomienne dans le cadre de son mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de restaurateur du patrimoine de l'Institut National du Patrimoine (INP) en septembre 2005 [**Chomienne, 2005**]. Les mesures de réflexion diffuse de différents échantillons-éprouvettes ont permis de valider un protocole de dévernissage original mis au point par la restauratrice, appliqué ensuite sur l'œuvre.

Le « *Christ au jardin des Oliviers* » est une pièce de la collection du musée de l'Eucharistie de Paray-le-Monial. Cette œuvre anonyme et non signée attribuée à l'école italienne de la fin du XV^{ème} siècle est une détrempe sur toile. Elle était dans un état relativement dégradé au début de ce travail comme en témoigne la photographie de la *Figure 1*. L'œuvre a entre autre subi une inondation en 1995.

La détrempe sur toile est une technique caractéristique de cette époque. Il s'agit d'œuvres réalisées sur un tissu relativement fin. Si leur production fut importante, du fait de leur fragilité, peu d'exemples subsistent de nos jours.

La première couche est un encollage de la toile avec un matériau protéinique. Ensuite, ce type d'œuvre ne présente pas de couche de préparation, l'artiste peint directement sur la toile, c'est pourquoi la trame de tissu apparaît très nettement à certains endroits. Ces œuvres n'étaient généralement pas vernies et présentaient donc un aspect mat, lumineux et poreux.



© INP, Lydiane Chomienne

Figure 1 : « Christ au jardin des Oliviers », Italie, XV^{ème} siècle, avant restauration

L'aspect de l'œuvre témoigne de plusieurs couches superficielles, sans doute dues à des interventions successives de restauration depuis le XIX^{ème} siècle. La dernière couche est une couche de vernis épaisse, sans doute déposée lors d'une restauration récente. Ce vernis est sans doute à base d'une résine naturelle, mastic ou dammar. Il présente un chanci généralisé sur l'ensemble de l'œuvre. Ce terme traduit une dégradation d'un vernis qui correspond à un réseau de microfissurations très dense. Visuellement, cela se traduit sur la peinture par une opacification et un blanchiment, qui s'observent très facilement sur cette œuvre. L'une des étapes principales de ce travail de restauration résidait dans la dérestauration partielle de l'œuvre, par un dévernissage, afin de retrouver l'aspect original.

Etant donnée la fragilité de l'œuvre, la restauratrice a mis au point un dispositif de compresse afin d'ôter le vernis de la surface de l'œuvre sans action mécanique, ni abrasion. Cette technique permet de préserver au maximum la couche picturale fragilisée. Le protocole a été testé sur des échantillons-éprovettes d'une composition proche de la peinture originale.

Cette série d'échantillons était constituée de la couche picturale seule (témoin), d'une zone vernie (verniss à base de résine mastic) et d'une zone dévernissée selon la technique de compresse mise au point par la restauratrice. L'exemple des échantillons préparés à partir de

cinabre (Kremer) est présenté sur la *Figure 2*. Des échantillons constitués de smalt, d'un mélange de blanc de plomb et de vermillon et d'une terre d'ombre ont également été préparés. Les spectres de réflexion diffuse enregistrés avec le GOSPEL en configuration de rétrodiffusion sur les éprouvettes constitués de cinabre sont présentés sur la *Figure 3*.



Figure 2 : Echantillons de cinabre (Kremer) sur lesquels est testé le protocole de dévernissage par compresse

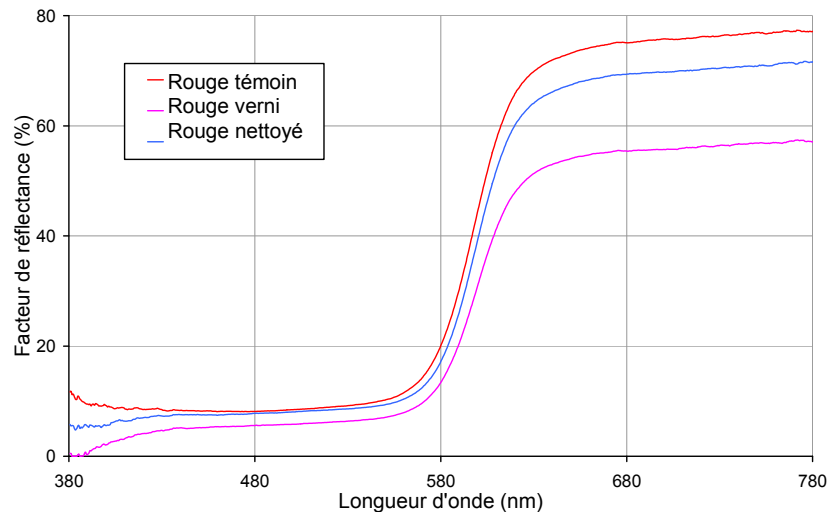


Figure 3 : Spectres de réflexion diffuse des échantillons (témoin, verni et déverni)

On peut constater que le spectre de la zone vernie, par rapport à la zone témoin, possède les mêmes caractéristiques spectrales mais avec un facteur de réflectance inférieur quelle que soit la longueur d'onde. La transformation entre les deux spectres est une homothétie, ce qui traduit bien la présence d'un vernis [Dupuis, 2002] et l'absorption de la lumière par celui-ci. Le spectre de la zone dévernie est intermédiaire entre les deux spectres précédents. Cela signifie, qu'une partie du vernis a effectivement été enlevée mais pas la totalité. Toutefois, les caractéristiques spectrales de la zone dévernie sont identiques à celles de la zone témoin. Cela signifie que le protocole de dévernissage mis en œuvre par la restauratrice n'a pas altéré la couche picturale. Le dévernissage ne crée donc pas d'altération de la couche picturale, il peut donc être appliqué à l'œuvre d'art.

Une appréciation visuelle du dévernissage complète ces résultats et permet de juger que le protocole de dévernissage est satisfaisant. La couleur de la zone dévernie est en effet très proche de la zone témoin.

Après cette validation scientifique et sensorielle, la technique de compresse a finalement été utilisée à l'échelle de la composition (95 x 84 cm), permettant un dévernissage homogène sur l'ensemble de l'œuvre. Deux compresses successives ont ainsi été appliquées. Le résultat est satisfaisant, comme en témoigne la *Figure 4*.



© INP, Lydiane Chomienne

Figure 4 : « Christ au jardin des Oliviers » en cours de restauration, avant et après dévernissage par la technique de compresse

La restauration de l'œuvre ne s'est bien évidemment pas arrêtée à cette étape de dévernissage. De nombreuses interventions ont suivi afin d'enlever certains repeints, de refixer les éléments fragilisés, de consolider l'œuvre, d'intervenir au niveau des déchirures, de réintégrer les lacunes et finalement de remonter l'œuvre. La *Figure 5* est une photo de l'œuvre à l'issue de ce travail de restauration.



© INP, Lydiane Chomienne

Figure 5 : « Christ au jardin des Oliviers », Italie, XV^{ème} siècle, après restauration

Cette étude a été l'occasion d'accompagner la restauratrice dans la mise au point d'une technique de dévernissage. Des mesures de réflexion diffuse sur des échantillons ont permis de valider le protocole de dévernissage par compresses. En effet, si l'observation des échantillons-érouvettes validait le protocole de dévernissage, des mesures de spectres de réflexion diffuse ont permis de montrer que la couche picturale n'était pas altérée par le solvant.

La décoloration de la laque de garance : les Indiennes d'Avignon

Sandrine Chastel

Ce travail a été réalisé par Sandrine Chastel dans le cadre de son mémoire pour l'obtention du diplôme supérieur en Conservation – Restauration d'œuvres peintes de l'Ecole Supérieure d'Art d'Avignon en décembre 2006 [Chastel, 2006]. La collaboration entre le milieu scientifique et celui de la restauration a permis, dans le cadre de cette étude, de confirmer l'utilisation d'un même type de pigment sur plusieurs dessins préparatoires, de faire une identification de ces pigments et d'étudier le processus de décoloration de certaines laques présentes sur les Indiennes.

La garance désigne une plante dont les principes actifs colorants se trouvent dans les racines. Cette plante, qui contient plus d'une vingtaine de colorants lorsqu'elle est arrivée à maturité, est connue depuis l'Antiquité pour son pouvoir tinctorial. Toutefois, elle doit son succès à sa réintroduction en Provence par Jean Althen au XVIII^{ème} siècle. Ce n'est qu'au début du XIX^{ème} siècle qu'elle connut son réel essor. L'exploitation de la garance dans le Vaucluse atteignit une production de 25000 tonnes en 1870, engendrant ainsi une réelle activité économique. Mais, la synthèse chimique de l'alizarine, l'un des colorants présents dans la garance, en 1868, a entraîné un effondrement de la production et le déclin de cette industrie.

Les couleurs obtenues à partir de la garance sont très variables. En effet, les colorants présents dans les racines de la plante produisent toute une gamme du jaune au rouge avec des nuances plus ou moins foncées en passant des bruns et des roses. Ces couleurs dépendent de l'âge des racines, de la nature du sol puis des recettes de préparation des laques.

La décoloration de la laque de garance est un phénomène constaté sur de nombreuses œuvres d'art. Par exemple, les tableaux de Van Gogh des années 1885 ont connu cette mésaventure de la décoloration de la laque rouge utilisée par l'artiste. Or, Van Gogh était très influencé par les travaux de Chevreul sur la complémentarité des couleurs et donc le choix des couleurs relevaient d'une intention très précise. Ainsi, l'exemple du tableau *Deux fillettes* illustre cette décoloration (Figure 6). Renoir a également pu constater de son vivant l'effet de la décoloration des laques, notamment dans le tableau *Bal du Moulin de la Galette, Montmartre* (Figure 7). Lors d'une de ses visites au musée du Louvre, il s'en étonna devant son propre tableau « *Le tableau n'est pas de moi, je l'avais peint rose, il est bleu.* ».



Figure 6 : *Deux fillettes*, Van Gogh (1890)



Figure 7 : Bal du moulin de la Galette, Montmartre, Renoir (1816)

Ce travail porte sur la décoloration de la laque de garance, utilisée pour la réalisation des Indiennes d'Avignon. Ces tissus provençaux, doivent leur nom aux toiles de coton peintes à la fin du XVI^{ème} siècle aux Indes. La fabrication des toiles imprimées ou « indiennes » fut introduite en 1677 à Avignon. Les indiennes connurent un grand succès dû à leurs motifs et à leurs couleurs qui leur procuraient un aspect exotique. Cette industrie disparut en 1870 avec la guerre. Toutefois, leur réutilisation en tant que tissu provençal, notamment au niveau des motifs, date du XX^{ème} siècle.

Les origines de la décoloration de la garance dans les peintures, les dessins ou les textiles ne sont pas connues avec précision et sont sans doute multiples. La nature de la laque de garance, son origine ou sa fabrication peuvent être mises en cause. L'exposition à la lumière est également l'un des facteurs, sans doute liée aux ultraviolets. D'autres facteurs comme la chaleur ou l'humidité ne sont pas à exclure.

Dans le cadre de ce mémoire, l'utilisation du GOSPEL, a permis d'étudier les dessins préparatoires et quelques échantillons d'indiennes. Ils proviennent tous de la collection du Palais du Roure d'Avignon.

Dans un premier temps, des poudres de garance provenant de cette collection (Figure 8), dont la nature est plus ou moins connue sont mesurées, afin de constituer une base de données de spectres de réflexion diffuse de ces laques de garance.



Figure 8 : Pigments entrés dans la base de données : laque de garance, carmin de garance, alizarine de garance et « E... » de garance (étiquette illisible)

Les dessins préparatoires

Ces dessins, réalisés sur papier par les dessinateurs, étaient ensuite reproduits sur des planches en bois afin de réaliser l'impression des tissus. Plusieurs dessins préparatoires sont étudiés. Le but est de déterminer la nature des pigments utilisés dans ces dessins. Ainsi, par exemple, les spectres de réflexion diffuse de trois zones rouges de trois dessins préparatoires distincts ont été mesurés. Les spectres sont présentés sur la Figure 10. Les similitudes entre ces trois spectres expérimentaux nous permettent d'en déduire que ces couches picturales sont composées du même type de pigment.



© Sandrine Chastel

Figure 9 : Dessins préparatoires, échantillons BM27, BM51 et S159

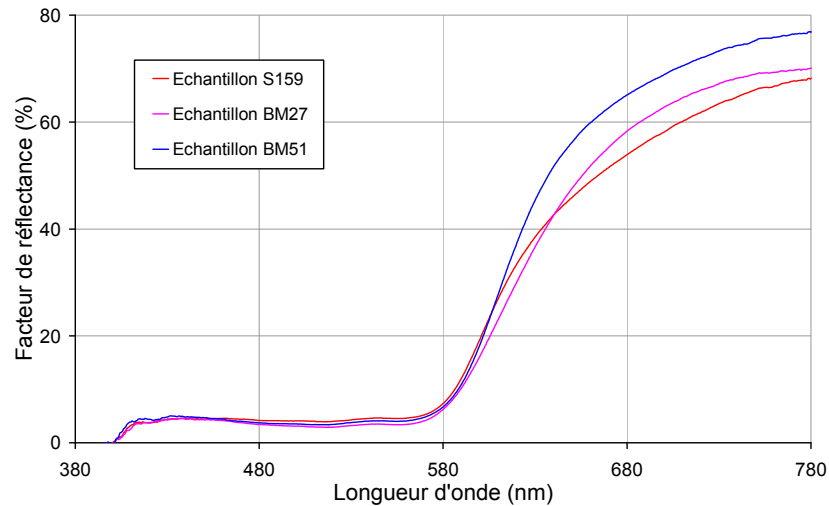


Figure 10 : Spectres de réflexion diffuse issus de zones rouges de trois dessins préparatoires

En utilisant la base de données constituée des poudres de garance, le programme d'identification est utilisé. Parmi les résultats proposés, on peut supposer que la couche picturale est composée d'alizarine. En effet, les caractéristiques spectrales de ce pigment sont très proches du spectre inconnu.

Les échantillons d'indiennes

Parmi les indiennes analysées, la Figure 11 correspond à deux détails d'indiennes. Celles-ci sont identiques mais elles ont été conservées dans des lieux différents, l'un protégé de la lumière extérieure et pas l'autre. Cela se traduit par des altérations distinctes. Le phénomène de décoloration s'observe très bien sur ces indiennes au niveau des zones teintes en rouge, en bleu et en jaune. Evidemment l'aspect esthétique de l'ensemble est influencé par cette modification de la couleur.



© Sandrine Chastel

Figure 11 : Deux détails d'indiennes, les zones mesurées avec le GOSPEL sont indiquées

Les spectres de réflexion diffuse des zones décolorées et non décolorées (ou moins décolorées) sont alors enregistrés. La figure 12 présente les spectres de réflexion diffuse des indiennes en différents points. Deux familles de spectres apparaissent. Celles-ci coïncident

par ailleurs avec l'observation visuelle des zones décolorées et non décolorées. Les zones non décolorées possèdent des spectres de réflexion diffuse qui présentent une rupture de pente autour de 580 nm, caractéristique de la couleur rouge. Au contraire, les zones décolorées ont des spectres réguliers, sans rupture de pente. La décoloration est ainsi visible sur les spectres de réflexion diffuse enregistrés sur les indiennes.

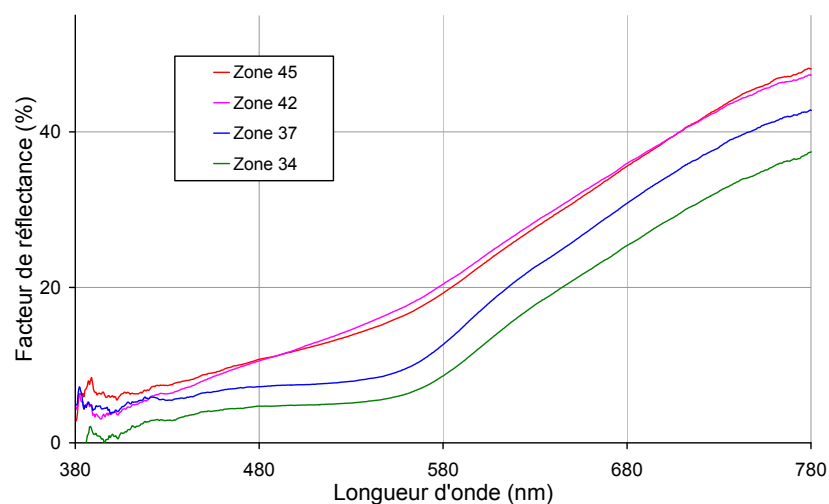


Figure 12 : Spectres de réflexion diffuse de différentes zones de tissus d'indiennes décolorés ou non

Cette étude a permis de montrer que plusieurs dessins préparatoires avaient été réalisés à partir des mêmes pigments. De plus, une base de données de poudres de garance a été constituée à partir de laques de garance originales. Il a alors été possible d'émettre plusieurs hypothèses quant aux constituants des couches picturales présentes dans ces dessins préparatoires.

Anish Kapoor : une approche scientifique des pigments

Aurélia Catrin

Ce travail a été réalisé par Aurélia Catrin dans le cadre de son mémoire pour l'obtention du diplôme supérieur en Conservation – Restauration d'œuvres peintes de l'Ecole Supérieure d'Art d'Avignon en décembre 2006 [Catrin, 2006]. L'étude d'une œuvre d'art contemporaine réalisée avec des pigments en poudre soulève de nombreuses questions de conservation et de restauration. Cette collaboration a permis de participer à la constitution d'une carte d'identité scientifique des pigments, afin de documenter l'œuvre. De telles informations peuvent être précieuses dans le cadre de ré-installations de l'œuvre.

Les œuvres d'Anish Kapoor datant d'une période entre 1980 et 1984 présentent principalement des volumes dont la surface est recouverte de pigments en poudre (*Figure 13*). Des formes géométriques, souvent simples et épurées, sont recouvertes par un seul type de pigment. Certaines de ces formes monochromes donnent l'impression de sortir du sol, tels des icebergs, lorsqu'elles sont souvent entourées d'auréoles de pigments. Ses œuvres sont caractérisées par des couleurs pures, vives qui donnent envie au spectateur de toucher les objets constituant l'œuvre. Le pigment se trouve littéralement au centre de l'œuvre d'art.



© Aurélia Catrin

Figure 13 : Full, Anish Kapoor (1983)

Ces œuvres posent de nombreuses interrogations chez le conservateur-restaurateur, car elles sont fragiles et sensibles à la poussière. Par ailleurs, ce type d'installation a vocation à changer de lieu d'exposition, de même qu'une peinture de chevalet est présentée en différents lieux. Une ré-installation est soumise dans le cas des œuvres d'Anish Kapoor à un protocole parfaitement défini. La question des matériaux utilisés reste posée car les pigments utilisés lors d'une exposition peuvent être empoussiérés. Par ailleurs, il existe une perte de matière inévitable lors du démontage d'une installation.

Deux attitudes peuvent être envisageables face à la question du renouvellement des pigments utilisés. La première consiste à considérer que la patine du temps fait intégralement partie de l'œuvre, les pigments d'origine doivent être conservés et utiliser d'une installation

sur l'autre. La seconde approche privilégie l'apparence de l'œuvre, telle que l'a conçue l'artiste à l'origine. La valeur esthétique de l'installation impose alors de recourir à de nouveaux pigments d'une teinte aussi proche que possible de celle des originaux. Sans trancher entre ces deux positions, l'intérêt de documenter l'œuvre avec une analyse scientifique des matériaux est précieux.

Un important travail de documentation a été mené sur l'œuvre « *1000 Names* ». Afin de réaliser une documentation scientifique des matériaux constitutifs de l'œuvre, des analyses de spectrométrie infrarouge et de spectrométrie de fluorescence X pas dispersion d'énergie des pigments ont permis de connaître la nature chimique de ces matériaux. Une étude granulométrique a complété cette connaissance des pigments. Enfin, nous avons réalisé des mesures de spectres de réflexion diffuse de ces pigments en poudre (*Figure 15*).

Ces mesures de réflexion diffuse ont un double intérêt. Dans le cadre de la documentation de l'œuvre, c'est une information supplémentaire, d'autant plus importante que le travail sur la couleur est au centre de l'œuvre de l'artiste. Ces spectres, ainsi que les coordonnées colorimétriques sont donc intégrés dans le dossier scientifique de l'œuvre.



© Aurélia Catrin

Figure 14 : 1000 Names, Anish Kapoor (1982)

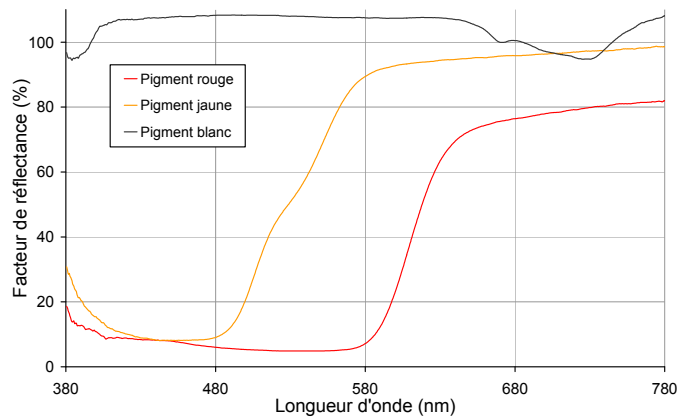


Figure 15 : Spectres de réflexion diffuse des pigments présents dans l'œuvre « 1000 Names »

En vue d'une ré-installation ces mesures sont précieuses car, malheureusement, la nature exacte des pigments utilisés initialement par l'artiste est inconnue. De plus, l'appellation des pigments par les pigmentiers n'est pas toujours non plus une information fiable, puisqu'il arrive qu'un même nom donne des pigments de couleurs différentes en fonction de la provenance. Le conservateur-restaurateur en charge de la ré-installation de l'œuvre va pouvoir recourir à ces spectres pour utiliser de nouveaux pigments dont les propriétés optiques sont les plus proches possibles des pigments originaux, afin de respecter l'intention de l'artiste. Des mesures de spectres de réflexion diffuse de plusieurs pigments en poudre ont été réalisées afin de sélectionner les pigments qui pourraient être utilisés pour une ré-installation. Les Figure 16 et Figure 17 présentent les spectres de réflexion diffuse des pigments qui ont été comparés aux pigments originaux dans le cas des pigments jaune et rouge. Les choix de la restauratrice se sont finalement portés sur le jaune de cadmium foncé substitut (Sennelier) pour remplacer le jaune et le vermillon (provenance inconnue) pour remplacer le rouge dans le cadre d'une ré-installation future de « 1000 Names ».

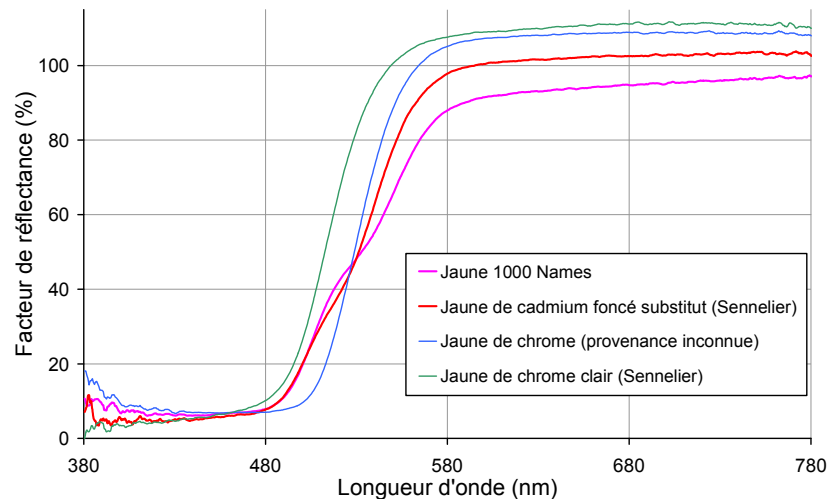


Figure 16 : Spectres de réflexion diffuse du pigment original jaune de « 1000 Names » comparés à d'autres pigments du commerce

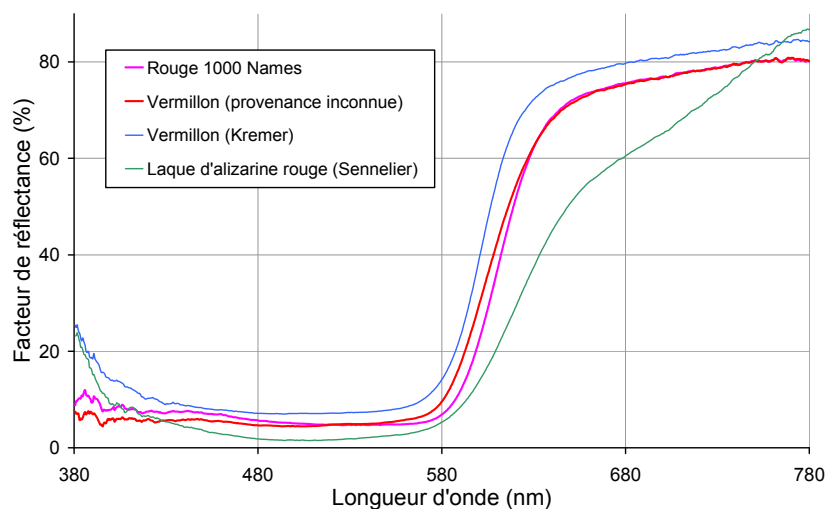


Figure 17 : Spectres de réflexion diffuse du pigment original rouge de « 1000 Names » comparés à d'autres pigments du commerce

Cette étude montre l'intérêt d'une documentation scientifique des matériaux présents dans une œuvre d'art contemporaine. Elle permet dans le cas présent une meilleure connaissance des pigments et surtout dans le cadre de ré-installations de l'œuvre de respecter l'intention de l'artiste, en sélectionnant de nouveaux pigments qui soient aussi proches que possible des pigments originaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [Adler, 2004] D. C. Adler, T. H. Ko, H. P. R., J. G. Fujimoto, "Optical coherence tomography contrast enhancement using spectroscopic analysis with spectral autocorrelation", *Optics Express* **12**, 5487-5501 (2004).
- [Amra, 1993] C. Amra, C. Grezes-Besset, L. Bruel, "Comparison of surface and bulk scattering in optical multilayers", *Applied Optics* **32**, 5492-5503 (1993).
- [Arecchi, 2006] T. Arecchi *et al.*, "A new tool for painting diagnostics: optical coherence tomography", *Optics and Spectroscopy* **101**, 23-26 (2006).
- [Arecchi, 2005] T. Arecchi *et al.*, *Optical coherence tomography for painting diagnostics*, SPIE, Ed., SPIE Optical methods for arts and archaeology, Munich, Allemagne (2005).
- [Baronti, 1998] S. Baronti, A. Casini, F. Lotti, S. Porciani, "Multispectral imaging system for the mapping of pigments in works of art by use of principal-component analysis", *Applied Optics* **37**, 1299-1309 (1998).
- [Beaurepaire, 1998] E. Beaurepaire, A. C. Boccara, M. Lebec, L. Blanchot, S.-J. H., "Full-filed optical coherence tomography", *Optics Letters* **23**, 244-246 (1998).
- [Benatmane, 2002] A. Benatmane, *Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi-conducteurs et optiques*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2002).
- [Bertani, 1990] D. Bertani *et al.*, "A scanning device for infrared reflectography", *Studies in Conservation* **35**, 113-116 (1990).
- [Bohren, 1983] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (John Wiley & Sons, 1983).
- [Born, 1959] M. Born, M. Wolf., 7th Edition 1999 (Cambridge University Press, 1959).
- [Bridgman, 1964] C. F. Bridgman, "The amazing patent on the radiography of paintings", *Studies in Conservation* **9**, 135-139 (1964).
- [Catrin, 2006] A. Catrin, *Poudres et pigments en art contemporain*, Thèse, Ecole Supérieure d'Art d'Avignon (2006).
- [Cennini, XVème siècle] C. Cennini, *Il libro dell'arte* (XVème siècle).
- [Chandrasekhar, 1950] S. Chandrasekhar, *Radiative transfer* (Dover, New York, 1950).
- [Chastel, 2006] S. Chastel, *Laque de garance: approche esthétique et technique*, Thèse, Ecole Supérieure d'Art d'Avignon (2006).

- [Chomienne, 2005] L. Chomienne, *Etude et restauration d'un "Christ au jardin des Oliviers" (Paray-le-Monial)*, Thèse, Institut National du Patrimoine (2005).
- [Cloetens, 1999] P. Cloetens, *Contribution to phase contrast imagig. Reconstruction and tomography with hard synchrotron radiation. Principles, implementation and application*, Thèse, Vrije Universiteit (1999).
- [Cotte, 2003] P. Cotte, M. Dupouy, *Crisatel high resolution multispectral system*, T. s. f. i. s. a. technology, Ed., PICS Conference, Rochester, USA (2003).
- [Da Silva, 2001] A. Da Silva, *Etude théorique et expérimentale de la diffusion de la lumière dans des milieux hétérogènes denses multicouches*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2001).
- [De Langlais, 1959] X. De Langlais, *La technique de la peinture à l'huile* (Flammarion, 1959).
- [Dresel, 1992] T. Dresel, G. Häusler, H. Venzke, "Three-dimensional sensing of rough surfaces by coherence radar", *Applied Optics* **31**, 919-925 (1992).
- [Dubois, 2004] A. Dubois *et al.*, "Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography", *Applied Optics* **43**, 2874-2883 (2004).
- [Dubois, 2002] A. Dubois, L. Vabre, C. Boccara, E. Beaurepaire, "High-resolution full-field optical coherence tomography with a Linnik microscope", *Applied Optics* **41**, 805-812 (2002).
- [Duncan, 1949] D. Duncan, "The colour of pigment mixtures", *Journal of Oil Colour Chemistry Association* **32**, 296-321 (1949).
- [Dunsby, 2003] C. Dunsby, P. M. W. French, "Techniques for depth-resolved imaging through turbid media including coherence-gated imaging", *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R207-R227 (2003).
- [Dupuis, 2002] G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot, "Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy", *Applied Spectroscopy* **56**, 1329-1336 (2002).
- [Elias, 2001] M. Elias, *Lumière collimatée et lumière diffuse*, A. d. l. E. d. p. d. Roussillon, Ed., "La couleur des matériaux" (2001).
- [Elias, 2006] M. Elias, R. de la Rie, J. K. Delaney, E. Charron, K. M. Morales, "Modification of the surface state of rough substrates by two different varnishes and influence on the reflected light", *Optics Communications* **266**, 586-591 (2006).
- [Elias, 2002] M. Elias, G. Elias, "New and fast calculation for incoherent multiple scattering", *Journal of the Optical Society of America A* **19**, 894-901 (2002).
- [Elias, 2004] M. Elias, G. Elias, "Radiative transfer in inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method", *Journal of the Optical Society of America A* **21**, 580-589 (2004).
- [Elias, 2006] M. Elias, J. Lafait, *La couleur Lumière, vision et matériaux* (Belin, 2006).

- [Elias, 2004] M. Elias, L. Simonot, "Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 1: Influence of the refractive indices without using the approximations of Saunderson correction - exact computation", *Optics Communications* **231**, 17-24 (2004).
- [Elias, 2006] M. Elias, L. Simonot, "Separation between the different fluxes scattered by art glazes: explanation of the special color saturation", *Applied Optics* **45**, 3163-3172 (2006).
- [Elias, 2001] M. Elias, L. Simonot, M. Menu, "Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer", *Optics Communications* **191**, 1-7 (2001).
- [Elias, 2004] M. Elias, L. Simonot, M. Thoury, J. M. Frigerio, "Bi-directional reflectance of a varnished painting: Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices, of the surface states and of the absorption of the varnish - experiments and simulations", *Optics Communications* **231**, 25-33 (2004).
- [Faber, 2003] D. J. Faber, E. G. Mik, A. M. C. G., T. G. van Leeuwen, "Light absorption of (oxy-)hemoglobin assessed by spectroscopic optical coherence tomography", *Optics Letters* **28**, 1436-1438 (2003).
- [Fercher, 2003] A. F. Fercher, W. Drexler, C. K. Hitzenberger, T. Lasser, "Optical coherence tomography - principles and applications", *Reports on Progress in Physics* **66**, 239-303 (2003).
- [Fercher, 1995] A. F. Fercher, C. K. Hitzenberger, G. Kamp, S. Y. El-Zaiat, "Measurement of intraocular distances by backscattering spectral interferometry", *Optics Communications* **117**, 43-48 (1995).
- [Fercher, 2000] A. F. Fercher *et al.*, "A thermal light source technique for optical coherence tomography", *Optics Communications* **185**, 57-64 (2000).
- [Françon, 1966] M. Françon, *Optical Interferometry* (Academic Press, New York and London, 1966).
- [Fuji, 1997] T. Fuji, M. Miyata, S. Kawato, T. Hattori, H. Nakatsuka, "Linear propagation of light investigated with a white-light Michelson interferometer", *Journal of the Optical Society of America B* **14**, 1074-1078 (1997).
- [Garay, 2005] H. Garay, O. Eterradossi, A. Benhassaine, "Should Melamed's spherical model of size-colour dependence in powders be adapted to non-spheric particles?", *Powder Technology* **156**, 8-18 (2005).
- [Garcia, 1990] P. Garcia, *Le métier du peintre* (Dessins & Tolra, 1990).
- [Gora, 2006] M. Gora, P. Targowski, A. Rycyk, J. Marczak, "Varnish ablation control by optical coherence tomography", *Laser chemistry Article ID 10647*, 7 pages (2006).
- [Grum, 1980] F. Grum, C. J. Bartleson, *Optical Radiation Measurement, Vol. 2* (Academic Press, New York, 1980).
- [Hammersley, 1964] J. M. Hammersley, D. C. Handscomb, *Monte Carlo methods* (London: Methuen/Chapman and Hall, 1964).

- [Hermann, 2004] B. Hermann *et al.*, "Precision of extracting absorption profiles from weakly scattering media with spectroscopic time-domain optical coherence tomography", *Optics Express* **12**, 1677-1687 (2004).
- [Huang, 1991] D. Huang *et al.*, "Optical coherence tomography", *Science* **254**, 1178-1181 (1991).
- [Hulst van de, 1981] H. C. Hulst van de, *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New York, 1981).
- [Kerker, 1969] M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation* (Academic Press, New York, 1969).
- [Kortüm, 1969] G. Kortüm, *Refelctance Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1969).
- [Krug, 2006] K. Krug *et al.*, "Visualization of pigment distributions in paintings using synchrotron K-edge imaging", *Applied Physics A* **83**, 247-251 (2006).
- [Kubelka, 1948] P. Kubelka, "New contribution to the optics of intensely light-scatterning materials. Part I", *Journal of the Optical Society of America* **38**, 448-457 (1948).
- [Kubelka, 1931] P. Kubelka, F. Munk, "Ein Betrag zur Optik des Farbanstriche", *Zeitschrift für technische Physik* **12**, 593-601 (1931).
- [Kulkarni, 1996] M. D. Kulkarni, J. A. Izatt, *Spectroscopic optical coherence tomography*, O. T. D. Series, Ed., Conference on Lasers and Electro Optics (1996).
- [Larkin, 1996] K. G. Larkin, "Efficient nonlinear algorithm for envelope detection in white light interferometry", *Journal of the Optical Society of America A* **13**, 832-843 (1996).
- [Latour, 2007] G. Latour, M. Elias, J. M. Frigerio, "Color modeling of stratified pictorial layers using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method", *Journal of the Optical Society of America A* **24**, 3045-3053 (2007).
- [Latour, 2007] G. Latour, J. Moreau, M. Elias, J. M. Frigerio, *Optical coherence tomography: non-destructive imaging and spectral information of pigments*, Optical Metrology, Optics for Arts, Architecture, and Archaeology, Munich, Allemagne (SPIE, 2007).
- [Laubscher, 2004] M. Laubscher, S. Bourquin, L. Froehly, B. Karamata, T. Lasser, "Spectroscopic optical coherence tomography based on wavelength demultiplexing and smart pixel array detection", *Optics Communications* **237**, 275-283 (2004).
- [Leitgeb, 2003] R. Leitgeb, C. K. Hitzenberger, A. F. Fercher, "Performance of Fourier domain vs. time domain optical coherence tomography", *Optics Express* **11**, 889-894 (2003).
- [Leitgeb, 2000] R. Leitgeb *et al.*, "Spectral measurement of absorption by spectroscopic frequency-domain optical coherence tomography", *Optics Letters* **25**, 820-822 (2000).

- [Levinson, 2004] R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, "Solar spectral optical properties of pigments - Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **89**, 319-349 (2004).
- [Liang, 2005] H. Liang *et al.*, "En-face optical coherence tomography - a novel application of non-invasive imaging to art conservation", *Optics Express* **13**, 6133-6144 (2005).
- [Liang, 2007] H. Liang *et al.*, *Optical coherence tomography for art conservation and archaeology*, Munich, Allemagne (SPIE, 2007).
- [Lichtenstein, 1989] J. Lichtenstein, *La couleur éloquente* (Flammarion, Paris, 1989).
- [Maheu, 1984] B. Maheu, J. N. Letoulouzan, G. Gouesbet, "Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters", *Applied Optics* **23**, 3353-3362 (1984).
- [Mandel, 1995] L. Mandel, E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics* (Cambridge University Press, 1995).
- [Martin, 1996] E. Martin, S. Bergeon, "Des bleus profonds chez les Primitifs italiens", *Techné* **4**, 74-89 (1996).
- [Mayerne, 1620] T. T. d. Mayerne, *Pictoria, Sculptoria & quae subalternarum artium* (Ed. fr. par Audin, Lyon, 1620).
- [Melamed, 1963] N. T. Melamed, "Optical Properties of Powders. Part I. Optical Absorption Coefficients and the Absolute Value of the Diffuse Reflectance. Part II. Properties of Luminescent Powders", *Journal of Applied Physics* **34**, 560-570 (1963).
- [Meyzonette, 2001] J.-L. Meyzonette, T. Lépine, *Bases de radiométrie optique* (Cépeduès-Editions, ed. 2ème édition, 2001).
- [Mie, 1908] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik* **25**, 377-445 (1908).
- [Molenaar, 1999] R. Molenaar, J. J. T. Bosch, J. R. Zijp, "Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination", *Applied Optics* **38**, 2068-2077 (1999).
- [Moreau, 2003] J. Moreau, V. Loriette, A. C. Boccara, "Full-field birefringence imaging by thermal-light polarization-sensitive optical coherence tomography I. Theory", *Applied Optics* **42**, 3800-3810 (2003).
- [Moreau, 2003] J. Moreau, V. Loriette, A. C. Boccara, "Full-field birefringence imaging by thermal-light polarization-sensitive optical coherence tomography. II. Instruments and results", *Applied Optics* **42**, 3811-3818 (2003).
- [Morgner, 2000] U. Morgner *et al.*, "Spectroscopic optical coherence tomography", *Optics Letters* **25**, 111-113 (2000).
- [Mudgett, 1971] P. S. Mudgett, L. W. Richards, "Multiple scattering calculations for technology", *Applied Optics* **10**, 1485-1502 (1971).
- [Niklasson, 1981] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials", *Applied Optics* **20**, 26-30 (1981).

- [Ogilvy, 1991] J. A. Ogilvy, *Theory of wave scattering from random rough surfaces* (Bristol, England Philadelphia, 1991).
- [Pastoureau, 2000] M. Pastoureau, *Bleu: histoire d'une couleur* (Ed du Seuil, Paris, 2000).
- [Perego, 2005] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre* (Belin, Paris, 2005).
- [Philips-Invernizzi, 2001] B. Philips-Invernizzi, D. Dupont, C. Cazé, "Bibliographical review for reflectance of difusing media", *Optical Engineering* **40**, 1082-1092 (2001).
- [Rolland du Roscoat, 2007] S. Rolland du Roscoat, *Contribution à la quantification 3D de réseaux fibreux par microtomographie au rayonnement synchrotron : applications aux papiers*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007).
- [Rolland du Roscoat, 2005] S. Rolland du Roscoat, J.-F. Bloch, X. Thibault, "Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper", *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, A78-A84 (2005).
- [Ryde, 1931] J. W. Ryde, "The scattering of light by turbid media - Part I", *Proceedings of the Royal Society of London* **131**, 451-464 (1931).
- [Salvo, 2003] L. Salvo *et al.*, "X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **200**, 273-286 (2003).
- [Saunderson, 1942] J. L. Saunderson, "Calculation of the color of pigmented plastics", *Journal of the Optical Society of America* **32**, 727-736 (1942).
- [Schmitt, 1998] J. M. Schmitt, S. H. Xiang, K. M. Yung, "Differential absorption imaging with optical coherence tomography", *Journal of the Optical Society of America A* **15**, 2288-2296 (1998).
- [Schreider, 1966] Y. A. Schreider, *The Monte Carlo method* (Pergamon Press, New York, 1966).
- [Schuster, 1905] A. Schuster, "Radiation through a foggy atmosphere", *Astrophysics Journal* **21**, 1-22 (1905).
- [Selb, 2002] J. Selb, *Source virtuelle acousto-optique pour l'imagerie des milieux diffusants*, Thèse, Université Paris XI (2002).
- [Simonot, 2002] L. Simonot, *Etude expérimentale et modélisation de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2002).
- [Simonot, 2004] L. Simonot, M. Elias, "Color change due to a varnish layer", *Color Research & Application* **29**, 196-204 (2004).
- [Simonot, 2003] L. Simonot, M. Elias, "Color change due to surface state modification", *Color Research & Application* **28**, 45-49 (2003).
- [Simonot, 2004] L. Simonot, M. Elias, E. Charron, "Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation", *Applied Optics* **43**, 2580-2587 (2004).

- [Simonot, 2006] L. Simonot, M. Hebert, R. D. Hersch, "Extension of the Williams-Clapper model to stacked nondiffusing colored coatings with different refractive indices", *Journal of the Optical Society of America A* **23**, 1432-1441 (2006).
- [Smith, 1997] S. Smith, J. Brady, "Susan - a new approach to low level image porcessing", *International Journal of Computer Vision* **23**, 112-133 (1997).
- [Stamnes, 1988] K. Stamnes, S. Chee Tsay, W. Wiscombe, K. Jayaweera, "Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emetting layer media", *Applied Optics* **27**, 2502-2509 (1988).
- [Targowski, 2006] P. Targowski *et al.*, "Optical coherence tomography for tracking cnavas deformation", *Laser chemistry Article ID 93658*, 8 pages (2006).
- [Targowski, 2006] P. Targowski, M. Gora, M. Wojtkowski, "Optical coherence tomography for artwork diagnostics", *Laser chemistry Article ID 35373*, 11 pages (2006).
- [Targowski, 2007] P. Targowski, J. Marczak, M. Gora, A. Rycyk, A. Kowalczyk, *Optical coherence tomography for varnish ablation monitoring*, Optical Metrology, Optics for Arts, Architecture, and Archaeology, Munich, Allemagne (SPIE, 2007).
- [Thorne, 1999] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics, principles and applications* (Springer-Verlag, 1999).
- [Thoury, 2006] M. Thoury, *Identification non-destructive des vernis des oeuvres d'art par fluorescence UV*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2006).
- [Thoury, 2007] M. Thoury, M. Elias, J. M. Frigerio, C. Barthou, "Non-destructive varnish identification by UV-fluorescence spectroscopy", *Applied Spectroscopy* **61** (2007).
- [Tomlins, 2005] P. H. Tomlins, R. K. Wang, "Theory, developments and applications of optical coherence tomography", *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 2519-2535 (2005).
- [Vabre, 2002] L. Vabre, A. Dubois, C. Boccara, "Thermal-light full-filed optical coherence tomography", *Optics Letters* **27**, 530-532 (2002).
- [Vargas, 1997] W. E. Vargas, G. A. Niklasson, "Generalized method for evaluating scattering parameters used in radiative transfer models", *Journal of the Optical Society of America A* **14**, 2243-2252 (1997).
- [West, 1994] R. West, D. Gibbs, L. Tsang, A. K. Fung, "Comparison between optical scattering experiments and the quasi-crystalline approximation for dense media", *Journal of the Optical Society of America A* **11**, 1854-1858 (1994).
- [Xu, 2006] C. Xu *et al.*, "Spectroscopic spectral-domain optical coherence tomography", *Optics Letters* **31**, 1079-1081 (2006).

-
- [Xu, 2004] C. Xu, J. Ye, L. Marks, S. A. Boppart, "Near-infrared dyes as contrast-enhancing agents for spectroscopic optical coherence tomography", *Optics Letters* **29**, 1647-1649 (2004).
- [Yang, 2004] L. Yang, B. Kruse, "Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application", *Journal of the Optical Society of America A* **21**, 1933-1941 (2004).
- [Yang, 2004] L. Yang, B. Kruse, S. J. Miklavcic, "Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media", *Journal of the Optical Society of America A* **21**, 1942-1952 (2004).
- [Yvel, 2003] C. Yvel, *Peindre à l'huile comme les maîtres* (Edisud, 2003).

RESUME

Une peinture est un matériau complexe composé de plusieurs couches picturales. Ce travail de recherche poursuit un double but : comprendre et modéliser l'aspect visuel d'un tel milieu stratifié et développer des outils non destructifs permettant d'identifier les différents constituants présents dans une œuvres d'art.

Une couche picturale est un système hétérogène composé de pigments, qui se comportent comme des centres diffuseurs, dispersés dans un liant. L'équation de transfert radiatif, résolue par la méthode de la fonction auxiliaire, nous permet de modéliser l'aspect visuel des couches picturales stratifiées. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les propriétés optiques des pigments caractérisés par leurs coefficients d'absorption et de diffusion. Dans ce but, un protocole pertinent et efficace a été élaboré pour en établir une base de données. La modélisation finale est enfin validée par comparaison avec des spectres expérimentaux de réflexion diffuse.

Par ailleurs, ce travail de recherche a porté sur l'identification non destructive et en temps réel des matériaux de l'art. La reconnaissance des pigments et des colorants à partir d'un appareil déjà opérationnel au laboratoire a été étendue à celle des constituants d'un mélange de pigments. De plus, la tomographie optique cohérente (OCT) permet d'envisager l'imagerie et l'identification non destructives des composants de couches picturales stratifiées. Nous avons donc développé au laboratoire une OCT adaptée au domaine visible afin de discriminer à terme les pigments en fonction de leur profondeur. Les images tridimensionnelles obtenues avec notre appareil ont été comparées avec succès à celles obtenues par microtomographie à rayonnement Synchrotron. L'analyse spectroscopique des résultats issus de l'OCT a été validée pour des matériaux absorbants et non diffusants, tels les colorants. Dans le cas des matériaux diffusants, comme les pigments, cette étude a permis d'identifier les critères pertinents pour réaliser des spectres fiables et discriminants.

Ce travail de thèse contribue ainsi à étendre la modélisation de la couleur des monocouches pigmentaires aux couches picturales stratifiées, ainsi qu'à élargir les possibilités d'identification par des méthodes optiques des matériaux de l'art des pigments et colorants individuels aux mélanges de pigments et aux couches picturales stratifiées.

A painting is a stratified medium, made of several pictorial layers. This research work aims at modelling the visual appearance of such diffusing media and at improving non destructive methods to identify the components used in works of art. The radiative transfer equation, solved by the auxiliary function method, allows the modelling of the visual appearance of these media. This modelling is validated by comparison with experimental diffuse reflectance spectra. The identification of pigments and dyes with a portable device has been extended to the recognition of the components of a pigment mixture. Moreover, the optical coherence tomography (OCT) developed during this work allows to image the pigments in pictorial layers and to obtain spectral information in order to identify their components.