

Modélisation de la couleur de la peau et sa représentation dans les œuvres d'art

Caroline Magnain

▶ To cite this version:

Caroline Magnain. Modélisation de la couleur de la peau et sa représentation dans les œuvres d'art. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00430428

HAL Id: tel-00430428 https://theses.hal.science/tel-00430428v1

Submitted on 6 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





École doctorale 389: la physique, de la particule à la matière condensée

Modélisation de la couleur de la peau et

sa représentation dans les œuvres d'art

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 15 Octobre 2009

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

(spécialité Matière et Rayonnement)

par

Caroline Magnain

Composition du jury

Rapporteurs: Libero Zuppiroli

Carole Deumié

Examinateurs : Rémi Carminati

Anne-Marie Cazabat

Luca Pezzati Michel Blay Mady Elias

Jean-Marc Frigerio

Remerciements

Et voilà le résultat final de trois ans d'étude et de recherche qui m'ont passionnée tant au niveau scientifique, que culturel et humain. Pour cela, je tiens à remercier beaucoup de personnes et espère n'en oublier aucune.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, Mady Elias et Jean-Marc Frigerio, pour leur encadrement, leur présence et toutes les discussions. Ces trois années passées avec eux ne se sont pas résumées à la physique mais ont été bien plus riches. Je me rappellerai toujours de la Scala de Milan.

Je remercie les membres de mon Jury : Libero Zuppiroli et Carole Deumié pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, Anne-Marie Cazabat pour avoir présidé ce jury (ainsi que pour sa présence en tant que directrice de mon école doctorale à mes débuts), Rémi Carminati, Michel Blay et Luca Pezzati pour avoir fait partie de ce jury.

Je remercie Claudine Noguera et Bernard Perrin, directeurs de l'Institut des NanoSciences de Paris, pour leur accueil au sein du laboratoire durant plus de trois ans. Merci aussi à toute l'équipe "Nanostructures et Optique" dont je faisais partie pour leur soutien et tout simplement leur présence au quotidien.

Je tiens à remercier les personnes m'ayant apportée leur aide lors des études que j'ai entreprises. Tout d'abord, Jean-Pierre Brazs pour m'avoir accueillie dans son atelier parisien lors de la réalisation de mes échantillons de peintures qui n'auraient certainement pas été aussi exploitables si j'avais dû les faire moi-même. Chacune de mes visites était enrichissante et passionnante. Merci à Michelle Jacquet et Mélanie Escudier pour leur aide lors des mesures à l'atelier d'optique cristalline, à Françoise Vienot du Muséum National d'Histoire Naturelle pour m'avoir permis d'effectuer des mesures au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, ainsi qu'à Marine Gay et Sylvain Guilbaud, stagiaires au sein du groupe "Optique et Art", pour leurs contributions.

Cette thèse a aussi été remplie de rencontres humaines, à commencer par les personnes travaillant dans les deux instituts situés sur le site de Boucicaut. Les discussions autour des repas, des pauses café, des barbecues ou au détour d'un couloir favorisent la curiosité scientifique mais rendent aussi la vie au sein du laboratoire intéressante. Je ne m'aventurerai pas à citer tout le monde, car je risquerai d'en oublier. Cependant, je tiens à remercier tout particulièrement Carlos Barthou et Paul Benalloul pour les discussions, qu'elles soient scientifiques ou non, autour d'une tasse de thé. Que de bons souvenirs et de rires. Je veux aussi remercier tous les doctorants, quelque soit l'institut, pour leur soutien, leurs encouragements et les soirées "bowling-restaurant" qui ont permis de mieux nous connaître. Parmi ces doctorants, je tiens à remercier spécialement Céline, qui a toujours été là pour moi, Nicolas et Zaelle pour m'avoir supportée lors de nos

pauses, surtout vers la fin de ma thèse, Gäel pour son accueil lors de mon arrivée dans le groupe, Antoine pour m'avoir aidée et David pour m'avoir toujours poussée (il comprendra).

Cette thèse m'a ouvert sur le monde de l'art et ses acteurs (artistes, conservateurs, restaurateurs...). Les échanges avec ce monde ont été captivants. Et pour cela je tiens à remercier Claudia Sindaco et Claire Gonnier, qui ont réalisé des échantillons pour moi, Odile Cortet pour son accueil au centre de restauration des ateliers Flore, ainsi que Alain Bourgeois, Bernard Metzger et Lionel Thenadey pour l'opportunité qu'ils m'ont donnée de travailler sur des œuvres du Musée des Beaux Arts de Dijon et du Fond Régional d'Art Contemporain.

Ma thèse, ce n'est pas seulement un sujet et un laboratoire mais c'est aussi des amis qui m'ont permis d'avancer. Tout d'abord, mes amis du magistère d'Orsay et les pièces rapportées qui m'ont vu évoluer dans mon orientation scientifique et ont toujours répondu présent : Jean-Philippe, Mathias, Maud, Emilie, Thibault, Jemil, Barbara, Nicolas, Benoit, Vincent, Marion, Alexandre, Romain, Sébastien et Yannick. Un merci tout particulier à Claire qui a toujours été là pour me distraire lorsque cela devenait plus difficile, pour me soutenir et m'encourager. Pour finir cette liste d'amis, je tiens à remercier Julien sans qui cette thèse ne sera pas ce qu'elle est. Nos discussions autour des cocktails et des bons diners (surtout "chez Gladines") m'ont fait avancer à grands pas, il a été d'un grand soutien et il a toujours eu les mots pour m'encourager. Un grand merci.

Pour finir, je remercie de tout mon cœur ma famille, ma mère Agnès, ma sœur Florence, Nicolas et Pascal, pour m'avoir toujours poussée et encouragée.

Table des matières

Introduction générale

2.3

2.3.1

2.3.2

2.3.3

2.4.1

2.4.2

2.4.3

Résolution

1

16

16

18

19

20

20

23

24

Méthode à N flux et méthode des ordonnées discrètes

Chapitre 3

Mise en place de la résolution numérique

Partie II Modélisation de la couleur de la peau

Chapi	Chapitre 1						
La pea	ıu						
1.1	L'épiderme						
1.2	Le derme						
1.3	L'hypoderme						
1.4	Spectres de réflexion diffuse de la peau						
Chapi	tre 2						
Propri	étés optiques des centres diffuseurs contenus dans la peau						
2.1	Centres diffuseurs sphériques : théorie de Mie						
	2.1.1 Les mélanosomes						
	2.1.2 Les cellules sanguines						
2.2	Centres diffuseurs non-sphériques						
	2.2.1 La kératine et le collagène						
	2.2.2 Les lipides						
2.3	Conclusions						
Chapi	tre 3						
Modèl	e optique de la peau						
3.1	Développement du modèle						
	3.1.1 Modèle à 5 couches						
	3.1.2 Modèle à 7 couches						
	3.1.3 Modèle à 22 couches						
3.2	Validation						
3.3	Conclusions						

Chapit Influer	re 4 ace des paramètres pertinents					
4.1	Épaisseur du derme	66				
4.2	Épaisseur de l'épiderme	67				
4.3	Saturation en oxygène du sang	68				
4.4	Concentration volumique de cellules sanguines	69				
4.5						
4.6	Conclusions	70 72				
Chapit Problè	re 5 me inverse					
5.1	Base de données	74				
5.2	Méthodes de résolution du problème inverse	74				
	5.2.1 Minimisation de l'écart-type	75				
	5.2.2 Minimisation de l'écart de couleur	77				
	5.2.3 Choix de la méthode	78				
5.3	Conclusions	80				
rtie III						
Chapit	re 1 rnations dans les œuvres d'art					
		0,				
1.1	Histoire de l'art des carnations	87				
1.2	Comparaison peau humaine / carnation en art	93				
	1.2.1 Aspect visuel (spectres)	94 95				
	1.2.3 Composition de la couche superficielle	96				

Chapitre 2 Étude expérimentale de l'influence du liant sur l'aspect visuel des peintures 2.2 a. b. c. 2.2.2 2.3 2.3.1 2.3.2 Principe a. b. 2.3.3 Cœfficients d'absorption et de diffusion des pigments dans différents a. b. Résultats 2.4.1 a. b. 2.4.2 2.4.3 2.4.4 Comparaison des résultats entre pigments et mélanges pigmentaires . 2.5 Conclusion générale et perspectives 145 Annexes Annexe A Théorie de Mie Annexe B

Espace Colorimétrique CIE-Lab 1976

Annexe C

Calculs pour la détermination des propriétés optiques des couches picturales

Annexe D

Publications

Bibliographie 183

vii

Introduction générale

Dans une démarche de compréhension de la diffusion de la lumière dans des milieux complexes, le groupe "Optique et Art" de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) a développé des outils théoriques pour traiter l'interaction lumière/matière dans les milieux diffusants stratifiés, modélisant les spectres de réflexion diffuse. Ceux-ci sont basés sur l'équation de transfert radiatif résolue par la méthode de la fonction auxiliaire. Ils prennent en compte la structure du milieu et les propriétés optiques (cœfficients d'absorption et de diffusion, ainsi que la fonction de phase) des centres diffuseurs. Le domaine d'application de ces outils théoriques est varié, astrophysique, océanographie et l'art par exemple. Cette thèse sur la couleur de la peau, réelle et peinte, a été l'occasion d'un travail multidisciplinaire, alliant optique, biologie et art.

La peau est un exemple de milieu naturellement diffusant stratifié, et donc un excellent sujet d'étude. Contrairement aux couches picturales, précédemment étudiées dans le groupe et où les centres diffuseurs sont supposés sphériques et isotropes, la modélisation de la couleur de la peau nécessite de prendre en compte la taille des centres diffuseurs présents à l'intérieur de celle-ci, variant de quelques nanomètres à quelques micromètres. De plus, l'interaction lumière/matière appliquée à la peau se retrouve dans un large domaine d'applications telles que la cosmétique, le biomédical et l'infographie. Dans un premier temps, un modèle optique de la peau sera développé pas à pas, en mettant en avant le rôle de chacune des couches (épiderme, derme et hypoderme) et de leurs centres diffuseurs respectifs (mélanosomes, cellules sanguines...) sur les spectres de réflexion diffuse. La modélisation de la couleur de la peau sera ensuite validée par des mesures de spectroscopie de réflexion diffuse, enregistrées directement sur le corps humain.

À partir de ce modèle optique, l'influence des paramètres physiologiques de la peau, tels que les concentrations volumiques des différents centres diffuseurs et des épaisseurs des différentes couches, sera étudiée. Ceci permettra de mettre en évidence les paramètres ayant le plus grand impact sur la couleur de la peau.

Cette démarche nous conduira ensuite à résoudre le problème inverse, c'est-à-dire de déterminer les propriétés physiologiques et caractéristiques de la peau d'un individu à partir des mesures spectroscopiques. Cela est réalisé par comparaison avec une base de données de spectres générés par notre modélisation pour différentes valeurs de concentrations volumiques des mélanosomes

et des cellules sanguines et de la saturation en oxygène du sang.

Toujours dans cette même démarche scientifique propre au groupe "Optique et Art", nous nous intéresserons aux œuvres d'art, et plus particulièrement dans notre cas, aux représentations des carnations dans les peintures de chevalet occidentales. Tout d'abord, une brève étude historique sera entreprise du point de vue de l'évolution des matériaux utilisés pour la représentation de la peau à partir des textes anciens. Ensuite, une étude de peintures, peintes entre 130 et 1990, in situ dans les musées, sera effectuée. Ces deux études, bibliographique et expérimentale, mettront en évidence les similitudes des carnations avec la peau réelle et montreront que les pigments ont peu changé au cours des siècles. En revanche, les techniques picturales ont évolué, ce qui se traduit essentiellement par l'utilisation de liants différents. Pour finir, une étude quantitative sera effectuée en collaboration avec un artiste, Jean-Pierre Brazs, afin d'étudier l'influence des liants sur l'aspect visuel des peintures, en terme de brillance et de couleur. Les liants étudiés seront le liant cellulosique, le lait de cire, le caparol, l'huile de carthame et la tempera à l'œuf. Plusieurs techniques expérimentales récentes seront employées afin de déterminer de façon quantitative les contributions respectives de la diffusion de la lumière par la surface et par le volume des œuvres d'art. Cette étude sera enfin effectuée avec différents pigments pour mieux comprendre leur interaction avec le liant.

Nous essayerons, finalement, de dégager des perspectives, tant dans le domaine de la peau et de ses applications, que dans celui des œuvres d'art.

Première partie

La couleur : interaction lumière-matière

Introduction

La couleur de la peau mais aussi la couleur des carnations dans les œuvres d'art résulte de l'interaction de la lumière incidente avec les milieux que sont la peau et la peinture. Ce milieu est hétérogène, il contient des centres diffuseurs dispersés dans un médium qui absorbent cette lumière et la diffusent. Dans le cas de la peau, ce sont surtout les mélanosomes et les cellules sanguines dispersés dans un milieu biologique qui participent à ce phénomène. Dans le cas de la peinture ce sont les pigments dispersés dans un liant. Dans les deux cas, il s'agit de milieux stratifiés.

La première étape consiste à déterminer les propriétés optiques d'un seul de ces centres diffuseurs dans un médium, son absorption et sa diffusion (section 1.1). Celles-ci dépendent de la composition de la particule et du milieu, mais aussi de la taille et la forme de la particule. Lorsque la particule est sphérique et d'une taille comparable ou plus grande que la longueur d'onde d'intérêt (dans notre cas, les longueurs d'onde du visible [380nm;780nm]), la théorie de Mie permet de calculer ces propriétés optiques (section 1.2). Dans le cas de centres diffuseurs non sphériques, cette théorie n'est pas utilisée, et les propriétés optiques sont mesurables et se trouvent dans la littérature.

Dans un second temps, l'interaction entre la lumière et un ensemble de particules est développée (section 2). Les propriétés optiques d'un milieu hétérogène sont définies. L'équation de transfert radiatif permet de modéliser cette interaction pour des faibles concentrations en centres diffuseurs (section 2.2). Différentes méthodes de résolution sont présentées (sections 2.3.1, 2.3.2 et 2.3.3), et plus particulièrement la méthode de la fonction auxiliaire que nous avons utilisée (section 2.4).

Finalement, le principe du programme utilisé pour la modélisation de la couleur de la peau est donné (section 3).

Chapitre 1

Interaction entre la lumière et une particule

1.1 Propriétés optiques d'une particule

Lorsque la lumière éclaire sur une particule, celle-ci est, selon sa longueur d'onde, absorbée et/ou diffusée. Afin de mieux comprendre la couleur des objets (peau et peinture), il faut définir ces phénomènes. Par la suite, nous appellerons centre diffuseur toute particule diffusant et absorbant localement la lumière.

Soit un centre diffuseur de taille et de forme quelconque dans un milieu homogène non-absorbant (ayant un indice de réfraction réel) [Bohren and Huffman, 1983]. La lumière incidente sur ce centre diffuseur est supposée être une onde plane électromagnétique monochromatique caractérisée par son vecteur champ électrique \overrightarrow{E}_{inc} et son vecteur champ magnétique \overrightarrow{H}_{inc} . Le centre diffuse un champ électromagnétique \overrightarrow{E}_{dif} et \overrightarrow{H}_{dif} . En tout point de l'espace, il y a donc un champ électromagnétique \overrightarrow{E}_{tot} et \overrightarrow{H}_{tot} tel que :

$$\overrightarrow{E}_{tot} = \overrightarrow{E}_{inc} + \overrightarrow{E}_{dif} \quad \text{ et } \quad \overrightarrow{H}_{tot} = \overrightarrow{H}_{inc} + \overrightarrow{H}_{dif}$$

Le vecteur de Poynting total peut donc être exprimé de la façon suivante :

$$\overrightarrow{S}_{tot} = \frac{1}{2} \Re(\overrightarrow{E}_{tot} \wedge \overrightarrow{H}_{tot})$$

$$= \overrightarrow{S}_{inc} + \overrightarrow{S}_{dif} + \overrightarrow{S}_{ext}$$

où \overrightarrow{S}_{inc} est le vecteur de Poynting du champ incident, \overrightarrow{S}_{dif} celui du champ diffusé et \overrightarrow{S}_{ext} représente l'interaction des deux champs.

Soit une sphère imaginaire de surface A, de rayon r et de rayon unitaire radial \overrightarrow{r} autour du centre diffuseur (figure 1.1). La variation de l'énergie électromagnétique à l'intérieur de la sphère

s'écrit :

$$W_{abs} = -\int_{A} \overrightarrow{S}_{tot} \cdot \overrightarrow{e}_{r} dA$$

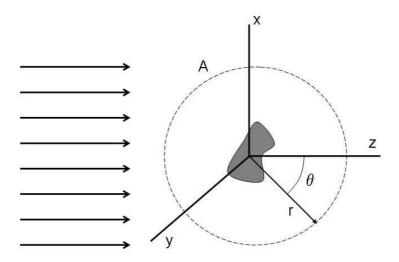


Fig. 1.1 – Onde plane incidente sur un centre diffuseur.

Si W_{abs} est négatif, il y a création d'énergie à l'intérieur de la sphère. Inversement lorsque W_{abs} est positif, il y a absorption d'énergie à l'intérieur de la sphère. Comme le milieu est non-absorbant, l'absorption provient du centre diffuseur. La variation de l'énergie peut se décomposer de la façon suivante :

$$\begin{split} W_{abs} &= -\int_{A} \overrightarrow{S}_{inc}.\overrightarrow{e}_{r}dA - \int_{A} \overrightarrow{S}_{dif}.\overrightarrow{e}_{r}dA - \int_{A} \overrightarrow{S}_{ext}.\overrightarrow{e}_{r}dA \\ &= W_{inc} - W_{dif} + W_{ext} \end{split}$$

Le milieu est non-absorbant et aucune source ne se trouve à l'intérieur de la sphère, ce qui implique que W_{inc} =0. La relation entre les énergies d'absorption, de diffusion et d'extinction peut être exprimée :

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

Les sections efficaces peuvent être calculées à partir des énergies. Elles correspondent à l'aire d'interaction entre l'onde incidente et le centre diffuseur. Elles sont généralement supérieures à l'aire projetée sur un plan du centre diffuseur. Elles sont définies comme le rapport entre l'une des énergies W précédentes sur l'intensité de l'onde incidente I_{inc} et s'expriment en m².

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}}, \quad C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}} \quad \text{et} \quad C_{dif} = \frac{W_{dif}}{I_{inc}}$$

Pour décrire spatialement le phénomène de diffusion, il faut de plus définir le diagramme de diffusion ou fonction de phase $p(\vec{u}, \vec{u}')$ du centre diffuseur. Elle correspond à la probabilité qu'une onde arrivant de la direction \vec{u}' soit diffusée dans la direction \vec{u} . Elle se calcule à partir de la section efficace différentielle de diffusion $dC_{dif}/d\Omega$, normalisée par :

$$\int \int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u}') d\Omega = 4\pi$$

où $d\Omega$ est l'angle solide élémentaire autour de la direction \vec{u} .

Le facteur d'anisotropie g peut enfin être défini à partir de la fonction de phase. Il donne une information supplémentaire sur la diffusion. Il est défini comme suit :

$$g = \langle \cos \theta \rangle = \int \int_{4\pi} p(\theta) \cos \theta d\Omega$$
 (1.1)

où θ est l'angle entre la direction d'incidence et de diffusion dans le plan d'incidence. Il montre la proportion de lumière diffusée vers l'avant ou vers l'arrière. Lorsque la diffusion est isotrope $(p(\theta)=1)$, le facteur d'anisotropie est égal à 0. Lorsque le centre diffuseur diffuse plus de lumière dans la direction avant, ce facteur est positif. Il est négatif pour le cas contraire d'une diffusion majoritairement vers l'arrière.

Dans l'étude qui nous intéresse, les centres diffuseurs sont majoritairement sphériques. Leurs propriétés optiques peuvent être calculées analytiquement par la théorie de Mie. Dans le cas contraire, il sera fait appel au facteur d'anisotropie et donc à leur propriétés réduites mesurables.

1.2 Théorie de Mie

La théorie de Mie a été développée par Gustav Mie en 1908 (voir annexe A) [Mie, 1908, Bohren and Huffman, 1983].

Soit un centre diffuseur sphérique de rayon a et d'indice de réfraction complexe n_{inc} dans un milieu d'indice n_{mil} (figure 1.2).

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion dépendent de deux paramètres :

- le paramètre de taille $x = \frac{2\pi n_{mil}a}{\lambda}$,
- le rapport des indices de réfraction $m = \frac{n_{inc}}{n_{med}}$



Fig. 1.2 – Notations pour la théorie de Mie.

L'influence du rayon a du centre diffuseur sur les sections efficaces d'absorption et de diffusion ainsi que leur variation en fonction de la longueur d'onde λ sont étudiées théoriquement à l'aide d'un programme de diffusion de Mie développé dans le groupe (paragraphe a.). Puis l'influence du rapport des indices de réfraction m sur ces même sections efficaces est démontrée (paragraphe b.). Et pour finir, la fonction de phase est calculée pour différentes tailles de centres diffuseurs, toujours avec le même programme (paragraphe c.).

a. Influence du rayon a et de la longueur d'onde λ sur les sections efficaces Dans un premier temps, l'influence du rayon a du centre diffuseur est présentée à la figure 1.3 pour un centre diffuseur d'indice de réfraction complexe 1.5+0.01i dans un milieu d'indice réel 1 pour une longueur d'onde λ égale à 500nm. De manière générale, l'absorption et la diffusion augmentent avec la taille du centre diffuseur.

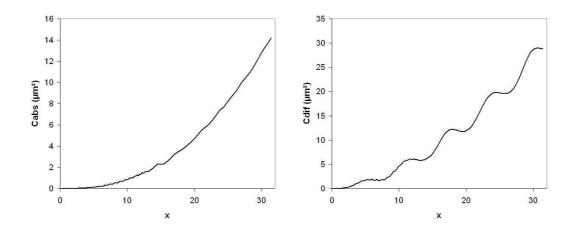


Fig. 1.3 – Influence du paramètre de taille x sur les sections efficaces C_{abs} et C_{dif} .

Le paramètre de taille dépend aussi de la longueur d'onde λ . Si l'on considère que les dispersions des indices du centre diffuseur et du milieu sont négligeables (variation ne dépassant pas

2% sur le domaine du visible), les sections efficaces d'absorption et de diffusion varient sur le domaine du visible. La figure 1.4 donne un exemple pour $n_{mil}=1$, $n_{inc}=1.5+0.01i$ et a=500nm.

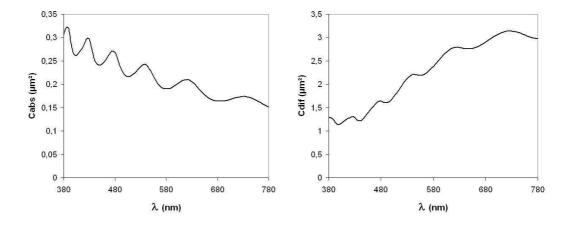


Fig. 1.4 – Influence de la longueur d'onde λ sur les sections efficaces C_{abs} et C_{dif} .

Les variations des sections efficaces diffèrent lorsque la longueur d'onde augmente. C_{abs} décroit lorsque λ augmente, tandis que C_{dif} augmente.

b) Influence du rapport des indices de réfraction m sur les sections efficaces. Le deuxième paramètre influençant les sections efficaces est le rapport des indices de réfraction m. La figure 1.5 montre cette influence pour une sphère d'indice réel variable, d'indice complexe 0.01i et de rayon 500nm entourée d'un milieu d'indice 1. Les sections efficaces fluctuent plus ou moins autour d'une valeur moyenne, $0.25\mu\text{m}^2$ pour C_{abs} et $1.6\mu\text{m}^2$ pour C_{dif} .

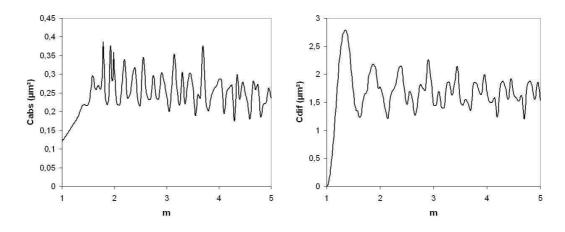


Fig. 1.5 – Influence du rapport des indices m sur les sections efficaces C_{abs} et C_{dif} .

c) Influence du rayon a sur la fonction de phase La fonction de phase ou le diagramme de diffusion dépend de la taille du centre diffuseur. On remarque que plus la particule est grosse plus la diffusion se fait vers l'avant (Fig.1.6).

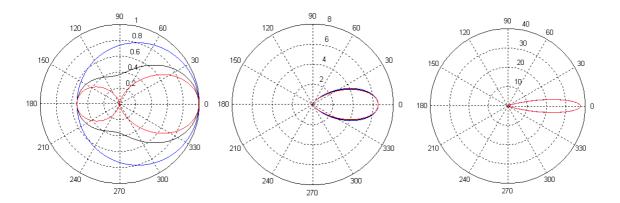


FIG. 1.6 – Fonctions de phase obtenues avec le programme de diffusion de Mie pour des sphères d'indice n=1.33+0.05i dans un milieu d'indice n=1 pour a=50nm, a=200nm et a=500nm, respectivement de gauche à droite, à la longueur d'onde de 380nm, avec une lumière polarisée parallèlement (bleu), perpendiculairement (rouge) et non polarisée(noir).

Pour les petites particules, la diffusion tend à être isotrope et à suivre une diffusion de type Rayleigh. Lorsque le rayon de la particule est, au contraire, très grande devant la longueur d'onde, la diffusion se fait principalement par l'avant et son facteur d'anisotropie g tend vers 1. On peut définir alors une section efficace de diffusion réduite ne prenant pas en compte la lumière diffusée vers l'avant mais celle diffusée dans toutes les autres directions :

$$C'_{diff} = (1 - g)C_{dif}$$

que l'on associe à une fonction de phase isotrope pour simplifier la modélisation.

Chapitre 2

Interaction entre la lumière et un ensemble de particules

2.1 Propriétés optiques d'un ensemble de particules

On considère une couche d'épaisseur z contenant des centres diffuseurs d'un même type (même nature, même rayon r) en faible concentration volumique c. Lorsque les centres diffuseurs sont sphériques, la théorie de Mie nous permet de calculer les sections efficaces de diffusion C_{dif} et d'absorption C_{abs} de chacun d'eux, comme vu précédemment.

Les cœfficients d'absorption k et de diffusion s (en m^{-1}) de cette couche sont définis comme suit :

$$k = \rho C_{abs}, \qquad s = \rho C_{dif}$$
 (2.1)

où ρ est la densité volumique des centres absorbeurs ou diffuseurs, qui peut être définie de la façon suivante :

$$\rho = \frac{c}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

La couche est donc maintenant supposée homogène, caractérisée par ses cœfficients d'absorption k, de diffusion s et sa fonction de phase $p(\theta)$. La lumière incidente sera toujours supposée comme incohérente. De plus, le choix d'une concentration volumique c de centres diffuseurs faible (inférieure à 10%) permet de négliger les phénomènes d'interférence. L'équation de transfert radiatif (ETR) est donc applicable.

2.2 Equation de Transfert Radiatif

L'équation de transfert radiatif a été énoncée pour la première fois par Chandrasekhar en 1960 [Chandrasekhar, 1960] pour la diffusion des neutrons. Elle décrit un bilan de luminance

(en $W/m^2/sr$) du flux diffus à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinitésimale dz supposée homogène, pour une longueur d'onde et une direction d'observation données.

Tout d'abord, on différencie deux types de flux : les flux collimatés, notés F, de direction $\vec{u_i}$ et les flux diffus notés f, de direction \vec{u} (issus de flux collimatés qui ont déjà été diffusés au moins une fois).

Flux collimatés $F(\vec{u_i}, z)$ En toute rigueur, les flux collimatés ne font pas partie de l'ETR. Cependant, leur calcul est nécessaire par la suite. Ils sont donc calculés séparément. Nous considérons le cas d'un flux unique collimaté qui arrive sur l'interface air-milieu avec une direction $\vec{u_{inc}}$, puis est réfracté dans le milieu suivant les lois de Snell-Descartes. À l'intérieur du milieu, ce flux collimaté garde la même direction, noté $\vec{u_i}$.

Le flux collimaté ne peut que décroître par l'absorption des centres diffuseurs mais aussi par la iffusion de ces mêmes centres. Soit z la profondeur dans la couche élémentaire étudiée. Le bilan du flux collimaté s'écrit donc sur une épaisseur élémentaire dz:

$$\frac{dF(\vec{u_i}, z)}{dz} = -\frac{(k+s)}{\mu} F(\vec{u_i}, z)$$
(2.2)

où $\mu = \cos \theta$ avec θ l'angle entre la normale à la surface et la direction $\vec{u_i}$.

Flux diffus $f(\vec{u})$ En ce qui concerne les flux diffus dans la direction \vec{u} , on retrouve tout d'abord la même perte due à l'absorption et à la diffusion par les centres diffuseurs, ce qui aboutit à la même équation partielle que précédemment :

$$\frac{df(\vec{u},z)}{dz} = -\frac{(k+s)}{\mu}f(\vec{u},z) \tag{2.3}$$

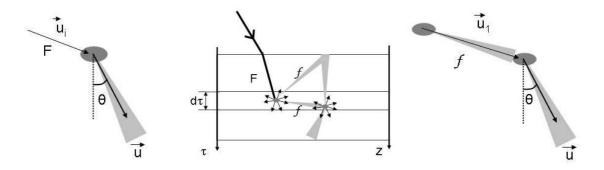


Fig. 2.1 – Schéma de la diffusion simple et multiple (respectivement à gauche et à droite), la figure du milieu représentant une diffusion simple et une diffusion multiple dans une même couche pour un flux incident collimaté.

Cependant, contrairement aux flux collimatés, les flux diffus peuvent croître grâce à la diffusion simple et à la diffusion multiple (fig. 2.1). Lorsqu'un flux collimaté $F(\vec{u_i}, z)$ éclaire un centre diffuseur, celui-ci diffuse de la lumière en particulier dans la direction \vec{u} (fig. 2.1, à gauche). Le flux diffusé est proportionnel au cœfficient de diffusion s du centre diffuseur ainsi qu'à sa fonction de phase $p(\vec{u}, \vec{u_i})$. Il s'agit ici de diffusion simple, que nous traitons comme un terme-source de l'ETR, alors qu'il est souvent inclus dans le terme de diffusion multiple. Ce gain de flux dû à la diffusion simple s'écrit donc :

$$+\frac{s}{4\pi}\frac{\mu}{|\mu|}\frac{F(\vec{u_i},z)}{|\mu_i|}p(\vec{u},\vec{u_i})$$

De plus, la diffusion multiple intervient aussi comme un gain. En effet, un flux diffus de direction $\vec{u_1}$ peut rencontrer un centre diffuseur qui rediffusera une partie de cette lumière dans la direction \vec{u} entre autre avec une contribution proportionnelle à s et $p(\vec{u}, \vec{u_1})$ (fig. 2.1, à droite). Il faut alors tenir compte de toutes les directions incidentes $\vec{u_1}$, c'est-à-dire intégrer sur tout l'espace. Ce gain s'écrit :

$$+\frac{s}{4\pi}\frac{\mu}{|\mu|}\int \frac{f(\vec{u_1},z)}{|\mu_1|}p(\vec{u},\vec{u_1})d\Omega_1$$

où $d\Omega_1$ est l'angle solide élémentaire autour de la direction $\vec{u_1}$ ($\int ...d\Omega_1 = \int_{\theta_1=0}^{\pi/2} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} ... \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$) et $\mu_1 = \cos \theta_1$ avec θ_1 l'angle entre la normale et la direction $\vec{u_1}$.

Tous ces termes rassemblés donnent l'équation de transfert radiatif pour les flux diffus dans une direction \vec{u} , à la côte z et pour une longueur d'onde λ donnée :

$$\frac{df(\vec{u}, z)}{dz} = \underbrace{-\frac{(k+s)}{\mu} f(\vec{u}, z)}_{(1)} + \frac{s}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\underbrace{\frac{F(\vec{u}_i, z)}{|\mu_i|} p(\vec{u}, \vec{u}_i)}_{(2)} + \underbrace{\int \frac{f(\vec{u}_1, z)}{|\mu_1|} p(\vec{u}, \vec{u}_1) d\Omega_1}_{(3)} \right] \tag{2.4}$$

- (1) perte par absorption et diffusion
- (2) gain par diffusion simple
- (3) gain par diffusion multiple.

Par la suite, les variables réduites sans dimensions sont utilisées :

- l'épaisseur optique : $\tau(z) = \int_0^z \left[k(y) + s(y) \right] dy$. Ce paramètre dépend du type de centre diffuseur (forme et taille) présent dans la couche considérée et est aussi proportionnel à la concentration volumique des centres diffuseurs de cette couche.
- l'albédo : $\varpi = \frac{s}{k+s}$. Ce paramètre ne dépend que du type de centres diffuseurs (forme et taille) mais pas de leur concentration volumique.

Après ce changement de variable, l'ETR s'écrit :

$$\frac{df(\vec{u},\tau)}{d\tau} = -\frac{f(\vec{u},\tau)}{\mu} + \frac{\varpi}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\frac{F(\vec{u}_i,\tau)}{|\mu_i|} p(\vec{u},\vec{u}_i) + \int \frac{f(\vec{u}_1,\tau)}{|\mu_1|} p(\vec{u},\vec{u}_1) d\Omega_1 \right]$$
(2.5)

Pour résoudre cette équation dans un milieu fini, il faut faire intervenir les conditions limites, c'est-à-dire pour les épaisseurs optiques $\tau_0 = 0$ et $\tau_h = (k+s)h$ pour chaque monocouche d'épaisseur physique h.

L'ETR conduit donc à un système d'équations intégro-différentielles couplées dans lequel interviennent toutes les directions de l'espace $\vec{u_1}$ par le terme de diffusion multiple. De plus, un problème de divergence apparait pour les flux normaux aux interfaces, lorsque $\mu=0$ ($\theta=\pi/2$).

Compte tenu de cette complexité, plusieurs méthodes de résolution ont été développées, avec plus ou moins d'hypothèses simplificatrices. Celles-ci peuvent intervenir dès la mise en équations.

2.3 Méthodes de résolution

Dans ce paragraphe, différentes méthodes de résolution quasi-analytiques sont présentées, de la plus simplifiée aux plus complexes. Nous insisterons plus particulièrement sur la méthode de la fonction auxiliaire car cette méthode sera celle utilisée pour la modélisation de la couleur de la peau.

2.3.1 Méthode à 2 flux

Cette résolution a été introduite par Kubelka et Munk en 1931 [Kubelka, 1931]. Elle est largement répandue dans le domaine de prédiction de couleur, par exemple dans l'industrie de la peinture, ainsi que dans le domaine de la modélisation des couches picturales, ce qui sera le cas dans la partie III de cette thèse. Les hypothèses simplificatrices sont les suivantes :

- La lumière incidente est supposée diffuse. Il n'y a pas de flux collimaté F, ce qui signifie qu'il n'y a pas non plus de terme de diffusion simple.
- Tous les flux diffus sont supposés isotropes. Ils sont réduits à deux flux f^+ et f^- se dirigeant respectivement dans le sens croissant et décroissant de z, comme le montre la figure 2.2.

Le système d'équations à résoudre se résume à :

$$\frac{df^{+}}{dz} = -(K+S)f^{+} + Sf^{-} \tag{2.6}$$

$$\frac{df^{-}}{dz} = +(K+S)f^{-} - Sf^{+} \tag{2.7}$$

où $K \simeq 2k$ est le cœfficient extrinsèque d'absorption et $S \simeq s$ le cœfficient extrinsèque de diffusion.

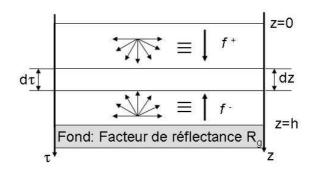


FIG. 2.2 – Schéma représentant les flux pris en compte par la méthode Kubelka-Munk.

Dans le cas d'une peinture d'épaisseur h posée sur un fond dont le facteur de réflectance est R_g (fig.2.2), le facteur de réflectance R du système s'écrire à l'aide de fonctions hyperboliques de la façon suivante :

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth(bSh))}{a - R_g + b \coth(bSh)}$$
(2.8)

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

Dans le cas particulier où l'épaisseur de la peinture est très grande, $h \to \infty$, le fond n'intervient plus dans le facteur de réflectance de la peinture :

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{(\frac{K}{S})^2 + 2\frac{K}{S}}$$
 (2.9)

Le rapport des cœfficients extrinsèques d'absorption et de diffusion K et S peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \tag{2.10}$$

Cette méthode est encore beaucoup utilisée pour son côté pratique et facile. L'épaisseur et la réflectance du fond n'interviennent pas, ce qui fait que cette équation est très utilisée. Cette variation du rapport K/S en fonction de la longueur d'onde peut être caractéristique de la couche picturale, du pigment qu'il contient.

Cette méthode est utilisée par la suite dans cette thèse pour déterminer les propriétés optiques de couches picturales et de d'évaluer l'influence de la technique picturale sur l'aspect visuel des peintures. Cette méthode sera améliorée pour tenir compte par exemple de la différence d'indice de réfraction entre l'air et la peinture à la première interface, comme le fait la correction de Saunderson [Saunderson, 1942]. Les détails des calculs se trouvent dans à la section 2.3.3 de la partie III portant sur les carnations dans les œuvres d'art.

2.3.2 Méthode à 4 flux

La méthode à 4 flux a été développée par Maheu en 1984 [Maheu et al., 1984]. Contrairement à la méthode précédente, la lumière incidente est maintenant considérée comme collimatée. Dans la couche, il y a toujours les deux flux diffus f^+ et f^- mais deux flux supplémentaires sont à prendre en compte, les flux collimatés F^+ et F^- se dirigeant respectivement dans le sens croissant et décroissant de z. La figure 2.3 montre les différents flux pris en considération par ce modèle.

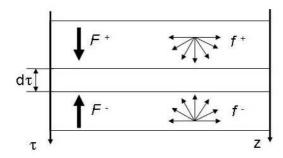


FIG. 2.3 – Schéma représentant les flux pris en compte par la méthode des 4 flux.

Les flux spéculaires sont calculés séparément, ils ne subissent que les pertes dues à l'absorption et à la diffusion du milieu :

$$\frac{dF^{+}}{dz} = -(k+s)F^{+} \tag{2.11}$$

$$\frac{dF^{-}}{dz} = +(k+s)F^{-} \tag{2.12}$$

Contrairement à la méthode des deux flux, on distingue la diffusion vers l'avant de la diffusion vers l'arrière. Lors d'une diffusion isotrope, la fonction de phase était normalisée comme suit :

$$\int_{2\pi} p(\overrightarrow{u}, \overrightarrow{u_1}) d\Omega = 4\pi$$

À la différence de la méthode précédente, la diffusion simple apparait dans le bilan des flux diffus. La normalisation de la fonction de phase pour une diffusion vers l'avant et vers l'arrière sont respectivement :

$$\int_{2\pi} p(\overrightarrow{u}, \overrightarrow{u_i}) d\Omega = 4\pi\zeta \qquad \int_{2\pi} p(\overrightarrow{u}, \overrightarrow{u_i}) d\Omega = 4\pi(1-\zeta)$$

où ζ est la fraction angulaire de la lumière diffusée vers l'avant.

Pour la diffusion multiple, cette normalisation est différente. Elle est calculée de la façon

suivante pour une diffusion respectivement vers l'avant et vers l'arrière :

$$\int_{2\pi} \int_{2\pi} p(\overrightarrow{u}, \overrightarrow{u_1}) d\Omega d\Omega_1 = 4\pi^2 \zeta \qquad \int_{2\pi} \int_{2\pi} p(\overrightarrow{u}, \overrightarrow{u_1}) d\Omega d\Omega_1 = 4\pi^2 (1 - \zeta)$$

Le bilan des flux diffus s'écrit donc :

$$\frac{df^{+}}{dz} = -2(k+s)f^{+} + s[\zeta F^{+} + (1-\zeta)F^{-}] + 2s[\zeta f^{+} + (1-\zeta)f^{-}]$$
(2.13)

$$\frac{df^{-}}{dz} = +2(k+s)f^{-} - s[\zeta F^{+} + (1-\zeta)F^{-}] - 2s[\zeta f^{+} + (1-\zeta)f^{-}]$$
 (2.14)

La méthode des 4 flux aboutit à un système de 4 équations différentielles couplées, deux concernent les flux collimatés et deux concernent les flux diffus.

Les méthodes précédentes, 2 flux et 4 flux, ne donnent aucune information angulaire. Pour cela, d'autres méthodes sont utilisées, telles que les méthodes à N flux, la méthode des ordonnées discrètes et la méthode de la fonction auxiliaire.

2.3.3 Méthode à N flux et méthode des ordonnées discrètes

La méthode à N flux et méthode des ordonnées discrètes se basent sur une discrétisation angulaire de l'espace en canaux. Cette discrétisation permet de faire le bilan des flux diffus dans une direction donnée et permet de tenir compte des propriétés angulaires de la diffusion de la lumière par les centres diffuseurs, c'est-à-dire de tenir compte de la fonction de phase. Le facteur de réflectance pourra être défini en fonction des angles d'incidence de la lumière et des angles d'observation.

La méthode des N flux a été développée par Mudgett en 1971 [Mudgett and Richards, 1971]. La discrétisation angulaire est définie de façon isotrope pour l'angle azimutal ϕ , ce qui implique que les N canaux sont identiques.

En 1988, Stammes améliore cette méthode de résolution en levant l'hypothèse d'isotropie en ϕ . C'est la méthode des ordonnées discrètes (DOM) [Stammes et al., 1988]. En effet, lorsque θ tend vers $\pi/2$, cos θ tend vers 0, le terme de diffusion multiple diverge. La DOM permet d'augmenter le nombre de canaux autour de cet angle critique en discrétisant l'espace selon une (simple ou double) quadrature de Gauss.

Pour les méthodes multiflux, ainsi que pour la méthode de la fonction auxiliaire décrite après, une hypothèse reste présente : la fonction de phase des centres diffuseurs ne doit dépendre que de l'angle γ entre la direction d'incidence et de diffusion. Ceci est le cas lorsque que les particules sont sphériques.

2.4 Méthode de la fonction auxiliaire

La méthode de la fonction auxiliaire (AFM) a été développée par Mady Elias et al. en 2000 [Elias and Elias, 2002, Elias and Elias, 2004] dans le cadre de travaux sur la couleur des glacis des Primitifs Flamands en art [Simonot et al., 2004]. Il s'agit en fait d'un changement de variable. Il n'y a plus de discrétisation angulaire, comme dans la DOM, seule subsiste la discrétisation de l'épaisseur optique τ . Il y a autant d'équations que de fonctions inconnues, ce qui rend cette méthode exacte et quasi-analytique.

2.4.1 Résolution

On part de l'équation de transfert radiatif exprimée avec les variables réduites et sans dimension :

$$\frac{df(\vec{u},\tau)}{d\tau} = -\frac{f(\vec{u},\tau)}{\mu} + \frac{\varpi}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\frac{F(\vec{u}_i,\tau)}{|\mu_i|} p(\vec{u},\vec{u}_i) + \int \frac{f(\vec{u}_1,\tau)}{|\mu_1|} p(\vec{u},\vec{u}_1) d\Omega_1 \right]$$
(2.15)

Les flux diffus $f(\vec{u}, \tau) = f(\mu, \phi, \tau)$ sont développés en série de Fourier comprenant $\nu_{max} + 1$ composantes $f^{(m)}$:

$$f(\mu, \phi, \tau) = \sum_{m=0}^{\nu_{max}} f^{(m)}(\mu, \tau) \cos m\phi$$

Deux configurations de mesures peuvent être utilisées. Lorsque la mesure est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle se fait dans une direction donnée (configuration bidirectionnelle ou de rétrodiffusion), il faut tenir compte de toutes les composantes m. Lorsque la mesure fait appel à une sphère intégrante recueillant les flux dans tout l'hémisphère supérieure, seul le terme m=0 est à garder. En effet, lors de l'intégration sur tout l'espace de $f(\vec{u}, \tau)$, pour m différent de 0, $\int_0^{2\pi} \cos m\phi d\phi = 0$.

Les centres diffuseurs sont considérés comme sphériques. La fonction de phase $p(\vec{u}, \vec{u_1}, \tau)$ ne dépend alors que de l'angle γ , angle entre la direction d'incidence sur le centre diffuseur et la direction de diffusion ($\cos \gamma = \vec{u} \cdot \vec{u_1}$). Celle-ci peut donc être développée en $\nu_{max} + 1$ polynômes de Legendre P_l :

$$p(\vec{u}, \vec{u_1}, \tau) = \sum_{l=0}^{\nu_{max}} p_l(\tau) P_l(\cos \gamma)$$

 ν_{max} est déterminé par le critère de Wiscombe [Wiscombe, 1980]. Les cœfficients $p_l(\tau)$ pourront être déterminés par la théorie de Mie. Le domaine d'application de cette hypothèse se limite aux centres diffuseurs sphériques, comme pour les méthodes à N flux et la DOM évoquées précédemment.

Enfin, on décompose les polynômes de Legendre sur les polynômes de Legendre associés P_l^m :

$$P_l(\cos \gamma) = \sum_{m=0}^{l} \alpha(l, m) P_l^m(\mu) P_l^m(\mu_1) \cos m(\phi - \phi_1)$$

avec $\alpha(l,m)=1$ pour m=0 et $\alpha(l,m)=2[(l-m)!/(l+m)!]$ si $m\neq 0$. Ce qui donne une nouvelle formulation pour la fonction de phase :

$$p(\vec{u}, \vec{u_1}, \tau) = \sum_{l=0}^{\nu_{max}} \sum_{m=0}^{l} \alpha(l, m) p_l(\tau) P_l^m(\mu) P_l^m(\mu_1) \cos m(\phi - \phi_1)$$

L'équation de transfert radiatif s'écrit maintenant pour chaque composante $f^{(m)}(\mu,\tau)$:

$$\frac{df^{(m)}(\mu,\tau)}{d\tau} = -\frac{f^{(m)}(\mu,\tau)}{\mu} + \sum_{l=m}^{\nu_{max}} r_l^{(m)}(\tau) P_l^m(\mu)
\times \left[\frac{F(\mu_i,\tau)}{\pi \eta_m |\mu_i|} P_l^m(\mu_i) + \int_{-1}^1 \frac{f^{(m)}(\mu_1,\tau)}{|\mu_1|} P_l^m(\mu_1)) d\mu_1 \right]$$
(2.16)

où $r_l^{(m)}(\tau) = \frac{\varpi \alpha(l,m)\eta_m p_l(\tau)}{4}$ avec $\eta_m = 2$ pour m = 0 et $\eta_m = 1$ sinon.

Ces premières étapes sont communes aux méthodes de résolution multiflux tels que le N-flux et la DOM. Cependant contrairement à ces méthodes, la méthode de la fonction auxiliaire va permettre de ne pas discrétiser angulairement le système d'équations.

Tout d'abord, la fonction auxiliaire $A_l^{(m)}(\tau)$ est introduite :

$$A_l^{(m)}(\tau) = \int_{-1}^1 \frac{f^{(m)}(\mu, \tau)}{|\mu|} P_l^m(\mu) d\mu$$
 (2.17)

Elle représente la diffusion multiple. L'ancienne variable $f^{(m)}$ est alors remplacée par une nouvelle variable, la fonction auxiliaire, dans l'équation de transfert radiatif. L'équation intégrodifférentielle de l'ETR devient alors une équation intégrale de Fredholm (type 1).

On définit un terme source $s_l^{(m)}(\tau)$ lié à la diffusion simple de la lumière collimatée :

$$s_l^{(m)}(\tau) = \frac{F(\mu_i, \tau) P_l^m(\mu_i)}{\pi \eta_m |\mu_i|}$$
 (2.18)

Les équations peuvent être écrites de la façon suivante :

$$\frac{df^{(m)}(\mu,\tau)}{d\tau} = -\frac{f^{(m)}(\mu,\tau)}{\mu} + \sum_{l=m}^{\nu_{max}} r_l^{(m)}(\tau) P_l^m(\mu) t_l^{(m)}(\tau)$$
(2.19)

où
$$t_l^{(m)}(\tau) = A_l^{(m)}(\tau) + s_l^{(m)}(\tau)$$
.

On considère les flux descendants $f^{+(m)}(\tau)$ (τ croissant et $\mu > 0$) et les flux ascendants $f^{-(m)}(\tau)$ (τ décroissant et $\mu < 0$). La relation suivante entre $P_l^m(\mu)$ et $P_l^m(-\mu)$ permet de ne tenir compte que des valeurs positives de μ :

$$P_l^m(-\mu) = (-1)^{l+m} P_l^m(\mu) \tag{2.20}$$

Les équations relatives aux flux $f^{+(m)}(\tau)$ et $f^{-(m)}(\tau)$ sont alors :

$$\frac{df^{+(m)}(\mu,\tau)}{d\tau} = -\frac{f^{+(m)}(\mu,\tau)}{\mu} + \sum_{l=m}^{\nu_{max}} r_l^{(m)}(\tau) P_l^m(\mu) t_l^{(m)}(\tau)$$
(2.21)

$$\frac{df^{-(m)}(-\mu,\tau)}{d\tau} = +\frac{f^{-(m)}(-\mu,\tau)}{\mu} - \sum_{l=m}^{\nu_{max}} (-1)^{l+m} r_l^{(m)}(\tau) P_l^m(\mu) t_l^{(m)}(\tau)$$
(2.22)

Pour une épaisseur optique totale τ_h , les solutions respectives de ces équations sont :

$$f^{+(m)}(\mu,\tau) = g^{+(m)}(\mu) \exp(-\tau/\mu) + \sum_{l=m}^{\nu_{max}} P_l^m(\mu) \times \int_0^{\tau} r_l^{(m)}(y) t_l^{(m)}(y) \exp[(y-\tau)/\mu] dy$$
(2.23)

$$f^{-(m)}(-\mu,\tau) = g^{-(m)}(-\mu) \exp[(\tau - \tau_h)/\mu] + \sum_{l=m}^{\nu_{max}} (-1)^{l+m} P_l^m(\mu)$$

$$\times \int_{\tau}^{\tau_h} r_l^{(m)}(y) t_l^{(m)}(y) \exp[(\tau - y)/\mu] dy$$
(2.24)

avec $g^{+(m)}(\mu) = f^{+(m)}(\mu, 0)$ et $g^{-(m)}(\mu) = f^{-(m)}(-\mu, \tau_h)$.

En $\tau = \tau_h$ et $\tau = 0$, ces expressions s'écrivent :

$$f^{+(m)}(\mu, \tau_h) = g^{+(m)}(\mu) \exp(-\tau_h/\mu) + \Delta^{+(m)}(\mu)$$
(2.25)

$$f^{-(m)}(\mu, 0) = g^{-(m)}(\mu, \tau_h) \exp(-\tau_h/\mu) + \Delta^{-(m)}(\mu)$$
(2.26)

avec

$$\Delta^{+(m)}(\mu) = \sum_{l=m}^{\nu_{max}} P_l^m(\mu) \int_0^{\tau_h} r_l^{(m)}(y) t_l^{(m)}(y) \exp[(y - \tau_h)/\mu] dy$$

$$\Delta^{-(m)}(\mu) = \sum_{l=m}^{\nu_{max}} (-1)^{l+m} P_l^m(\mu) \int_0^{\tau_h} r_l^{(m)}(y) t_l^{(m)}(y) \exp(-y/\mu) dy$$

En insérant les équations 2.25 et 2.26 dans la définition de la fonction auxiliaire 2.17, on

obtient des équations intégrales :

$$A_l^{(m)}(\tau) = \sum_{l_1=m}^{\nu_{max}} \int_0^{\tau_h} H^{(m)}(l, l_1, \tau, y) \left(A_{l_1}^{(m)}(y) + s_{l_1}^{(m)}(y) \right) dy + B_l^{(m)}(\tau)$$
 (2.27)

La fonction $H^{(m)}(l, l_1, \tau, y)$ s'écrit de la façon suivante pour $y < \tau$:

$$H^{(m)}(l, l_1, \tau, y) = r_{l_1}^{(m)}(y)K^{(m)}(l, l_1, |\tau - y|)$$
(2.28)

et pour $y > \tau$:

$$H^{(m)}(l, l_1, \tau, y) = (-1)^{l+l_1} r_{l_1}^{(m)}(y) K^{(m)}(l, l_1, |\tau - y|)$$
(2.29)

avec

$$K^{(m)}(l, l_1, |\tau - y|) = \int_0^1 \frac{P_l^m(\mu) P_{l_1}^m(\mu)}{\mu} \exp(|\tau - y|/\mu) d\mu$$

La fonction $B_l^{(m)}(\tau)$ contient, quant à elle, les informations sur les conditions aux limites de notre système et s'écrit :

$$B_l^{(m)}(\tau) = \int_0^1 \left[g^{+(m)}(\mu) \exp(-\tau/\mu) + (-1)^{l+m} g^{-(m)}(\mu) \exp[(\tau - \tau_h)/\mu] \frac{P_l^m(\mu)}{\mu} d\mu \right]$$
(2.30)

Deux types de conditions aux limites seront nécessaires dans cette thèse. Tout d'abord, pour la modélisation de la peau, les milieux entourant de notre système (au-dessus et en-dessous) sont caractérisés par leurs indices de réfraction. Afin de modéliser la couleur des peintures, le fond sur lequel est déposé la couche picturale est supposée être une surface lambertienne caractérisée par son facteur de réflectance. Elles sont explicitées dans les sections suivantes (2.4.2 et 2.4.3).

Une fois la fonction auxiliaire $A_l^{(m)}(\tau)$ déterminée, les composantes $f^m(\mu,\tau)$ sont calculées, puis le flux diffus $f(\mu,\tau)$, et enfin le facteur de réflectance pour la longueur d'onde donnée. Afin de modéliser la couleur des objets, il faut répéter ce calcul pour toutes les longueurs d'onde du visible entre 380nm et 780nm avec un pas de 10nm. On peut ainsi reconstruire le spectre de réflexion diffuse.

2.4.2 Conditions aux limites pour la peau

Nous nous intéressons ici au cas particulier d'une couche d'indice de réfraction n_1 et d'épaisseur optique totale τ_h ayant une interface supérieure avec un milieu d'indice n_0 et une interface inférieure avec un milieu d'indice n_2 comme représentée à la figure 2.4. Les cœfficients de réflexion $R_{ij}(\theta)$ sont donnés par les lois de Fresnel :

$$R_{12}(\theta) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_1 \cos \theta - n_2 \sqrt{1 - (\frac{n_1}{n_2} \sin \theta)^2}}{n_1 \cos \theta + n_2 \sqrt{1 - (\frac{n_1}{n_2} \sin \theta)^2}} \right)^2 + \left(\frac{n_1 \sqrt{1 - (\frac{n_1}{n_2} \sin \theta)^2} - n_2 \cos \theta}{n_1 \sqrt{1 - (\frac{n_1}{n_2} \sin \theta)^2} + n_2 \cos \theta} \right)^2 \right]$$
(2.31)

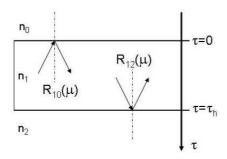


Fig. 2.4 – Notations pour les conditions aux limites dans le cas de la peau.

Les conditions aux limites entre les flux descendants et montants sont :

- en $\tau = 0$: $f^{+(m)}(\mu, 0) = R_{10}(\mu) f^{-(m)}(-\mu, 0)$
- en $\tau = \tau_h : f^{-(m)}(-\mu, \tau_h) = R_{12}(\mu) f^{+(m)}(\mu, \tau_h)$

Á partir de ces équations aux limites, le terme $B_l^{(m)}(\tau)$ est déterminé : les calculs sont détaillés dans [Elias and Elias, 2004].

2.4.3 Conditions aux limites pour les peintures

Pour la modélisation des peintures, nous supposons que le mélange liant-pigments est appliqué sur une surface lambertienne (surface diffusant de manière isotrope en luminance dans tout l'espace) de facteur de réflectance ρ_{fond} (figure 2.5).

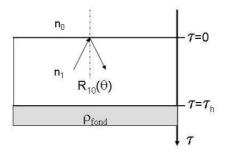


Fig. 2.5 – Notations pour les conditions aux limites dans le cas des peintures.

Les conditions aux limites de ce système sont :

- en $\tau = 0$: $f^{+(m)}(\mu, 0) = R_{10}(\mu) f^{-(m)}(-\mu, 0)$ (comme pour la peau), en $\tau = \tau_h$: $f^{-(m)}(-\mu, \tau_h) = \mu \rho_{fond} \frac{W_{\tau_h}}{\pi}$,

où W_{τ_h} est le flux total arrivant sur le fond c'est-à-dire :

$$W_{\tau_h} = F(\tau_h) + 2\pi \int_0^1 f^{+(0)}(\mu, \tau_h) d\mu.$$

Seule la composante $f^{(m)}$ contribue au flux arrivant sur le fond puisque celui-ci est isotrope en ϕ .

Les calculs relatifs à $B_l^{(m)}(\tau)$ sont détaillés par Latour et al. dans [Latour et al., 2007a].

Chapitre 3

Mise en place de la résolution numérique

Le programme d'AFM que nous utilisons permet de calculer les flux réfléchis et transmis intégrés sur le demi-espace ou dans une direction donnée, qu'ils soient collimatés ou diffus, pour un système multicouches ayant des interfaces planes. Il est écrit en Fortran.

Il faut fournir au programme un certain nombre de paramètres :

- le nombre de couches du système
- l'ordre maximum des polynômes de Legendre, ν_{max}
- l'indice de réfraction d'entrée, avant la première couche, n_{entree}
- l'indice de réfraction de sortie, après la dernière couche, n_{sortie}
- pour chaque couche:
 - 1. le numéro de la couche
 - 2. l'indice de réfraction, l'épaisseur optique et l'albédo de la couche, ainsi que le pas $d\tau$ de la discrétisation de l'épaisseur optique dans cette couche,
 - 3. les coefficients des polynômes de Legendre de la fonction de phase, $p_l(\tau)$,
- l'angle d'incidence initial θ_{ini} , l'angle d'incidence final θ_{fin} et le pas entre ces angles $d\theta$ (en degré).

Dans notre cas, l'indice d'entrée n_{entree} est égal à 1, c'est-à-dire l'indice de l'air. Le milieu de sortie n'est caractérisé que par son indice réel. Il n'est donc ni absorbant, ni diffusant, ni totalement réfléchissant (métal). Si l'on veut que toute la lumière à la sortie soit réfléchie vers l'arrière, on utilise un indice de sortie n_{sortie} égal à 0.01, pour modéliser une réflexion totale sur la dernière interface.

Tous les paramètres relatifs aux couches, tels que l'albédo, l'épaisseur optique et les cœfficients des polynômes de Legendre sont calculés à partir de la théorie de Mie lorsque les centres diffuseurs responsables de la pigmentation (mélanosomes et cellules sanguines) sont considérés

comme sphériques. Ils sont issus de la littérature lorsque cette théorie ne peut pas s'appliquer (kératine, collagène et lipides). L'indice de réfraction est le même dans toutes les couches et égal à 1.36, indice moyen des milieux biologiques. Les couches ont des épaisseurs optiques différentes selon les centres diffuseurs qu'elles contiennent et leurs épaisseurs réelles. Un pas constant quelque soit la couche implique peu de calculs dans une couche fine et trop de calculs dans une couche épaisse. C'est pour cela que nous avons choisi d'ajuster le pas $d\tau$ en fonction de l'épaisseur optique de chaque couche. Ce paramètre a été optimisé afin que le résultat final ne dépende pas de la discrétisation et que le nombre de pas total ne soit pas trop élevé afin que le temps de calcul ne soit pas trop grand. Il est à noter que celui-ci augmente avec le nombre de polynômes de Legendre $\nu_{max}+1$ et avec l'épaisseur optique.

Dans notre étude, les mesures sont réalisées avec une lumière incidente normale à la surface, soit un angle d'incidence $\theta=0^{\circ}$. Une sphère intégrante est utilisée pour récupérer les flux dans tout le demi-hémisphère supérieur, seul m=0 est considéré dans la méthode de la fonction auxiliaire.

Deuxième partie

Modélisation de la couleur de la peau

Introduction

La couleur de la peau est observée tous les jours, tout autour de nous et par tout le monde. Nous en voyons sa diversité à chaque regard, des peaux caucasiennes (c'est-à-dire blanches), aux peaux négroïdes en passant par les peaux méditerranéennes et asiatiques. Au sein même de ces différents types, des variations existent donnant un éventail continu de couleurs. Dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à la peau caucasienne, offrant une grande variation de couleurs. Ce choix est aussi guidé par l'utilisation de l'équation de transfert radiatif pour modéliser l'interaction lumière-matière qui, comme nous l'avons vu précédemment, ne prends en compte que les faibles concentrations de centres diffuseurs. Ceci n'est vrai que pour les peaux caucasiennes et non pas pour les peaux négroïdes ayant une forte concentration de mélanosomes donnant cette couleur foncée à la peau.

La couleur de la peau est le résultat de la diffusion de lumière de celle-ci et plus particulièrement des composants de la peau qui constituent les centres diffuseurs. Afin de modéliser la couleur de la peau, la connaissance de sa structure est donc nécessaire (chapitre 1). Elle est faite de trois couches superposées, l'épiderme, le derme et l'hypoderme. Chacune d'elles contient des centres diffuseurs contribuant à la couleur. L'épiderme renferme des mélanosomes, contenant la mélanine, pigment de la peau, et de la kératine. Le derme est le siège de la vascularisation et donc des cellules sanguines ainsi que des fibres de collagène. Pour finir, l'hypoderme est fait de lipides, matière grasse blanche.

Chacun de ces centres diffuseurs contribue à la couleur de la peau suivant leurs propriétés optiques, cœfficients d'absorption et de diffusion ainsi que leur fonction de phase ou diagramme de diffusion (chapitre 2). Ces propriétés peuvent être calculées par la théorie de Mie lorsque les centres diffuseurs sont considérés comme sphériques (mélanosomes et cellules sanguines) ou bien, si cela n'est pas le cas, déterminées expérimentalement et venant de la littérature (kératine et collagène).

Ces propriétés optiques servent à développer un modèle optique basé sur la structure réelle de la peau (chapitre 3) sur lequel l'équation de transfert radiatif est appliquée. Une fois ce modèle validé, l'influence des paramètres physiologiques de la peau sur sa couleur, liés à la structure de la peau tels que la concentration volumique de mélanosomes, de cellules sanguines, le taux d'oxygène dans le sang et les épaisseurs des différentes couches, peut être étudiée de façon théorique (chapitre 4).

Pour finir, le développement du modèle optique de la peau et la modélisation de sa couleur par l'équation de transfert radiatif permet la résolution du problème inverse, c'est-à-dire la détermination des paramètres physiologiques à partir d'une mesure sur une peau réelle (chapitre 5). Celle-ci s'effectue par comparaison du spectre de réflexion diffuse de la peau inconnu avec une base de données générée par la modélisation.

Chapitre 1

La peau

La peau est l'organe le plus étendu mais aussi le plus lourd du corps humain [Goldsmith, 1998]. En effet, chez l'adulte, sa superficie est d'environ 16 000 cm² et elle représente à peu près 8% du poids total de celui-ci. De plus, elle est nécessaire à notre bien-être et possède de nombreuses fonctions au sein de notre organisme. Son rôle primordial est de nous protéger de notre environnement. Grâce à sa grande élasticité et sa grande résistance mécanique, elle nous protège des impacts. Elle nous préserve aussi des rayons ultra-violets nocifs pour l'être humain grâce à l'absorption des UV par la mélanine contenue dans les mélanosomes [Passerona et al., 2005], des produits chimiques et autres virus dangereux pour notre santé. D'autre part, elle contrôle l'eau du corps et elle participe à la régulation de la température de celui-ci grâce au flux sanguin et à la sueur. Enfin, la peau participe au toucher. Elle est parcourue par des fibres nerveuses et beaucoup de terminaisons s'y trouvent.

Cependant, toutes ces fonctions varient d'un individu à l'autre. Une personne ayant une peau plus foncée, c'est-à-dire une concentration de mélanine plus élevée, sera mieux protégée des rayons du soleil par exemple qu'une personne ayant une peau claire de type caucasien. La peau d'une personne âgée sera moins élastique, moins résistante mécaniquement.

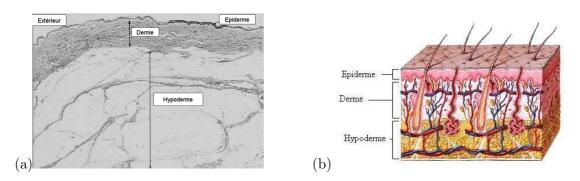


Fig. 1.1 – (a) Coupe histologique de la peau [Boston University] et (b) schéma de la peau.

La peau contient toutes sortes de cellules, de fibres, mais aussi des veines et des capillaires. On peut la décomposer en trois couches distinctes : l'épiderme (section 1.1), le derme (section 1.2) et l'hypoderme (section 1.3), en partant de la surface comme le montre le schéma suivant (fig. 1.1). Chaque couche de la peau contribue à sa couleur car elle est composée d'éléments qui absorbent et diffusent la lumière.

1.1 L'épiderme

L'épiderme est la couche superficielle de la peau et la plus fine des trois couches. Son épaisseur peut mesurer plusieurs dizaines de micromètres environ selon que l'on se situe au niveau des paupières, des plantes des pieds ou des paumes des mains. On peut décomposer l'épiderme en 5 couches (fig. 1.2).

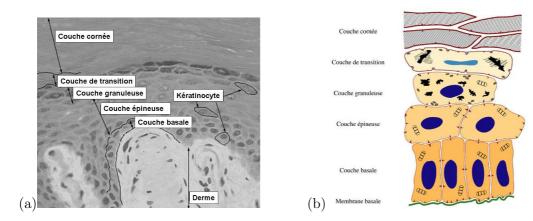


Fig. 1.2 – (a) Coupe histologique de l'épiderme [Boston University] et (b) schéma de l'épiderme [Fortin, 2005].

En partant de la couche la plus profonde, on trouve tout d'abord la couche basale (stratum germinativum). Deux types de cellules de l'épiderme naissent ici : les mélanocytes qui restent dans cette couche, cellules responsables de la pigmentation de la peau, et les cellules épithéliales, les kératinocytes, de forme parallélépipédique comme le montre le schéma de la fig.1.2, qui vont migrer vers la surface. Cette couche repose sur la membrane basale, jonction entre l'épiderme et le derme. La naissance de nouvelles cellules épithéliales force les anciennes à monter dans l'épiderme : c'est la montée cellulaire.

Les kératinocytes, contenant de la kératine, se trouvent ensuite dans la couche de Malpighi ou couche épineuse (stratum spinosum) et deviennent plus aplatis; ils apparaissent maintenant cubiques. Ce phénomène d'aplatissement des kératinocytes durera tout au long de la montée jusqu'à l'arrivée dans la couche cornée, couche supérieure de l'épiderme : c'est la kératinisation.

Jusqu'à la couche granuleuse (stratum granulosum), les kératinocytes possèdent un noyau.

Cela n'est plus le cas lors de leur arrivée dans la couche de transition (stratum lucidum, avant dernière couche), ainsi que dans la couche cornée (stratum corneum). En effet dans cette dernière partie de l'épiderme, on ne trouve que des cellules mortes, appelées cornéocytes, qui sont sans cesse remplacées par les cellules venant des couches inférieures. La couche cornée est une partie importante de l'épiderme car elle permet le contrôle de l'hydratation de la peau soit en empêchant l'évaporation de l'eau soit en absorbant de l'eau. Son épaisseur peut varier entre 10 et $20 \ \mu m$

C'est dans l'épiderme que l'on trouve les cellules responsables de la pigmentation de la peau et que le processus de mélanogénèse, décrit ci-dessous, opère [Passerona et al., 2005]. Dans la couche basale se trouvent les mélanocytes, sièges de la production de la mélanine, plus précisément au niveau des organites cytoplasmiques appelées mélanosomes. Il y a 4 stades de différenciation des mélanosomes (fig. 1.3).

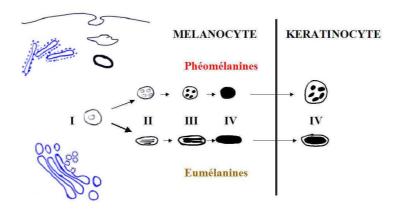


Fig. 1.3 – Les 4 stades de différenciation des mélanosomes [Prost-Squacioni et al.].

Lors des stades I et II, les mélanosomes contiennent des lamelles mais pas de mélanine, l'accumulation de la mélanine ne commençant qu'au stade III. Dans les mélanosomes de stade IV, on ne distingue plus la structure interne. On peut séparer les mélanosomes en deux types selon la mélanine qu'ils contiennent :

- les phéomélanosomes contiennent de la phéomélanine, de couleur jaune-rouge, issue de l'oxydation simple d'un acide aminé, la tyrosine et sont de forme sphérique et de petite taille (environ $0.7~\mu m$ de diamètre)
- les eumélanosomes contiennent de l'eumélanine, de couleur brun-noir, issue de la double oxydation de la tyrosine et sont de forme ellipsoïdale et de taille plus grande (environ $0.9\mu m \times 0.3\mu m$)

Ensuite, ces mélanosomes sont transférés aux kératinocytes. Il y a à peu près 36 kératinocytes pour chaque mélanocyte. Le processus de ce transfert n'est pas connu exactement pour le moment mais l'hypothèse la plus convaincante est le phénomène de phagocytage, c'est-à-dire l'absorption de ces mélanosomes par les kératinocytes.

La couleur de la peau varie avec la concentration volumique de mélanosomes présents dans l'épiderme. On peut classer les peaux selon leur concentration volumique en mélanosomes :

- peu pigmentée = 1.3-6.3%,
- modérément pigmentée = 11-16\%,
- très pigmentée = 18-43%.

Ceci n'est qu'une convention descriptive plus qu'une spécification exacte. Cependant, les peaux peuvent être classer selon leur réaction au soleil, c'est ce que l'on appelle les phototypes. Ils sont au nombre de 6. Les phototypes I et II sont des peaux blanches, pouvant souvent provoquer des brûlures et ne bronzant pas ou peu. On retrouve donc dans cet épiderme des mélanosomes à phéomélanine et de plus il y a peu de kératinocytes autour des mélanocytes. Ensuite viennent les phototypes III et IV représentant les peaux blanches et mates, brûlant peu et bronzant progressivement et bien. Les mélanocytes contiennent en faible nombre des petits mélanosomes à eumélanine qui seraient phagocytés en gros amas par les kératinocytes. Pour finir, les peaux brunes à noires sont des phototypes V et VI, elles brûlent rarement, voire jamais et bronzent facilement. Elles contiennent de nombreux gros mélanosomes à eumélanine qui seraient phagocytés généralement seuls ou par petit nombre. Dans le cas des peaux noires, on peut encore trouver des mélanosomes dans les couches superficielles de l'épiderme.

Pour les peaux de types caucasiennes, c'est-à-dire blanches et peu pigmentées, les mélanosomes ont un rayon moyen de 500nm lors de leur production dans la couche basale [Diffey, 1983]. Lors de leur remontée dans l'épiderme vers la couche cornée, ils se dégradent et deviennent de plus en plus petits jusqu'à atteindre un rayon avoisinant les 30nm [Anderson and Parrish, 1982, Nielsen et al., 2004].

Les rayons UV sont absorbés par la mélanine ce qui protège la peau, cependant ils ont un second rôle. Ils augmentent la production de mélanosomes par les mélanocytes ce qui se traduit par une augmentation de leur concentration volumique et donc par un effet de bronzage de la peau [Passerona et al., 2005].

1.2 Le derme

Le derme peut avoir une épaisseur de quelques millimètres. Cette partie de la peau est richement vascularisée, ce qui permet d'apporter à l'épiderme des nutriments. De plus, le flux sanguin joue une rôle dans la régulation thermique de la peau et la cicatrisation des tissus. Le derme peut être séparé en deux couches (fig. 1.4).

Tout d'abord, on trouve le derme papillaire à l'interface avec l'épiderme, il est le moins épais et forme des papilles avec les prolongements épidermiques, d'où son nom. On y trouve de nombreuses cellules, appelées fibroblastes, responsables de la synthèse des fibres de collagène et d'élastine. Ces premières assurent la résistance mécanique de la peau (tensions et tractions) alors

que les secondes assurent l'élasticité. La structure fibreuse du derme papillaire est très fine et ordonnée. Ce qui n'est pas le cas du derme réticulaire qui a une structure plus dense en fibres et totalement désordonnée. En outre, ce dernier est plus élastique et contient moins de fibroblastes. Une autre différence entre ces parties du derme est la vascularisation : les vaisseaux sanguins sont plus petits dans le derme papillaire que dans le derme réticulaire.

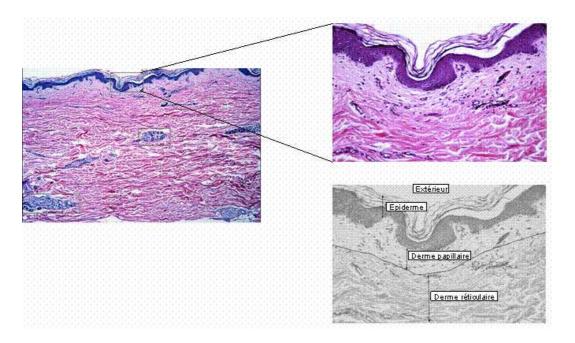


Fig. 1.4 – Coupe histologique de la peau faisant apparaître le derme papillaire et réticulaire [Boston University].

Les cellules sanguines contenues dans les vaisseaux sanguins, veines et artères, sont des cellules biconcaves dont le volume moyen est égal à $90\mu m^3$. Elles contiennent deux types d'hémoglobine : la désoxyhémoglobine Hb et l'oxyhémoglobine HbO₂ (Hb liée à une molécule de dioxygène). La saturation en oxygène est le pourcentage d'oxyhémoglobine dans le sang. Cette saturation peut varier de 47% pour le sang des veines à 95% pour le sang artériel. La concentration volumique des cellules sanguines dans le derme varie de 1 à 5%.

1.3 L'hypoderme

L'hypoderme, que l'on appelle aussi subcutis, est la couche la plus profonde de la peau (fig. 1.5). Son épaisseur est variable selon les régions du corps : elle est nulle sur les paupières et peut aller jusqu'à 3 cm sur l'abdomen. C'est un tissu adipeux et conjonctif. En effet, il contient de nombreuses cellules graisseuses qui contribuent à l'isolation thermique du corps, sert d'interface entre le derme et les structures telles que les muscles et les tendons, et protège ceux-ci des chocs. L'hypoderme est richement vascularisé.

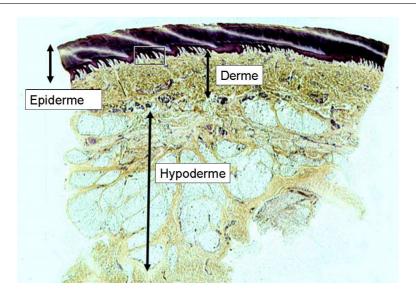


Fig. 1.5 – Coupe histologique d'une peau épaisse [Boston University].

La structure entière de la peau participe à la couleur de celle-ci. Les mélanosomes apportent une teinte brune-jaune, alors que le sang dans le derme conduit à une couleur rougeâtre. Toutes ces contributions, participant à la couleur, vont se refléter sur les spectres de réflexion diffuse mesurés sur des peaux caucasiennes réelles.

1.4 Spectres de réflexion diffuse de la peau

Les spectres de réflexion diffuse permettent d'accéder à la couleur de notre sujet d'étude. Un spectromètre CARY 5 (Varian) est utilisé pour faire ces mesures. C'est un spectromètre à double faisceau. Le fonctionnement est présenté sur la figure 1.6 (a) mais la détection n'est pas représentée car elle dépend de la mesure souhaitée. Différentes mesures peuvent être obtenues selon l'accessoire qui est incorporé au CARY, comme les spectres de réflexion et de transmission spéculaires nécessaires à la détermination de propriétés optiques de matériaux (indice complexe n et k) ou les spectres de réflexion et transmission diffuses grâce à une sphère intégrante. Il a une large bande spectrale allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR) en passant par le visible, de 200nm à 3000 nm. Pour cela, il y a deux lampes différentes, une lampe deutérium qui émet dans l'UV et une lampe quartz-iode pour le visible et l'IR. Tout d'abord, la lumière entre dans un monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde incidente. Puis le faisceau est divisé en deux ce qui permet de mesurer simultanément la lumière incidente et la lumière venant de l'échantillon. Grâce à ce système de double faisceau, on peut normaliser les spectres en temps réel ce qui permet de prendre en compte les incertitudes liées à l'appareil au moment même de la mesure (variation de l'intensité de la lampe, bruit ...). Dans notre cas le

facteur de réflectance R de la peau est mesuré en prenant en compte la réflexion spéculaire et diffuse intégrée sur le demi-espace supérieur. Il faut donc utiliser une sphère d'intégration qui nous permet d'éclairer en incidence normale et de mesurer la réflexion diffuse et spéculaire, ce qui correspond à la configuration $0^{\circ}/d$: ce sera celle adaptée à notre modélisation. Le schéma de fonctionnement de la sphère intégrante se trouve à la figure 1.6 (b).

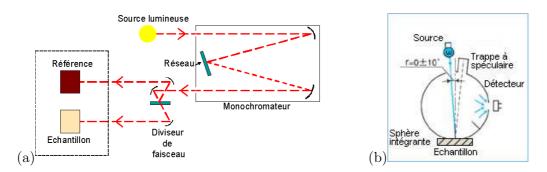


Fig. 1.6 – (a) Schéma de fonctionnement du spectromètre CARY 5 et (b) de la sphère intégrante.

La mesure du facteur de réflectance $R_{mesuree}$ nécessite la mesure de la luminance d'un blanc de référence lambertien L_{blanc} ainsi que d'un noir de référence L_{noir} et bien sûr la luminance de l'échantillon $L_{echantillon}$. Le facteur de réflectance $R_{mesuree}$ est défini de la façon suivante :

$$R_{mesuree} = \frac{L_{echantillon} - L_{noir}}{L_{blanc} - L_{noir}}.$$

La surface de l'échantillon éclairée est un rectangle de 5mm par 9mm. La précision expérimentale sur la mesure du facteur de réflectance est de l'ordre de 0.5% avec une résolution spectrale de 0.1nm.

Des mesures ont été réalisées sur 11 différentes peaux caucasiennes sur différents individus, à différents endroits (paume, dos de la main et avant bras), en fonction du temps d'exposition au soleil (14 jours d'intervalle). La figure 1.7 montre 4 spectres de réflexion diffuse. Tout d'abord, tous ces spectres ont la même allure caractéristique, une structure entre 430 et 530nm, un maximum local (pic) à 560nm et un plateau au-delà de 600nm.

La diversité de la couleur de la peau est importante, même au sein du type caucasien. Ceci se voit aussi sur les spectres de réflexion diffuse. Les spectres représentés en orange et marron sur la figure 1.7 ont été mesurés le même jour, sur le dos de la main de deux personnes différentes. La personne p2 a un spectre plus bas que celui de la personne p1, donc une couleur de peau plus foncée. Si on admet que la structure de la peau est la même pour une même localisation sur le corps de deux personnes, les conditions expérimentales étant identiques, le seul paramètre qui différencie les spectres est la concentration de mélanosomes de l'épiderme.

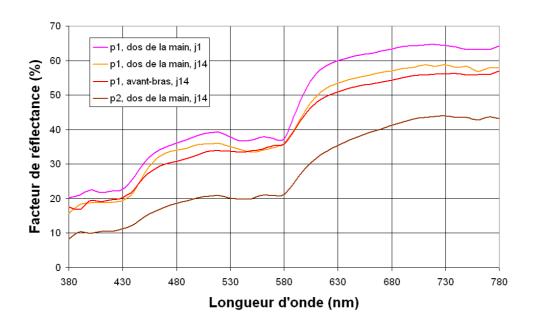


Fig. 1.7 – Spectres de réflexion diffuse de la peau pour différentes personnes (p1 et p2), différents endroits de la main et différents moments (j1=jour 1 et j14=jour 14).

Sur une même personne, la couleur de la peau peut varier selon la localisation sur le corps. Les spectres représentés en orange et rouge traduisent la différence de couleur qu'il peut exister entre le dos de la main et l'avant-bras par exemple. Ici, ce n'est pas une simple translation qui différencie les spectres comme précédemment. La peau a une structure différente selon la localisation sur le corps, les épaisseurs des couches (épiderme, derme et hypoderme) varient, ainsi que les constituants. Tout d'abord, la concentration des mélanosomes peut varier, l'intérieur du bras étant moins exposé au soleil que l'extérieur par exemple. Puis la vascularisation varie aussi, certaines zones de notre corps sont plus irriguées ce qui modifie la concentration de cellules sanguines et l'état du flux sanguin change (veines ou artères) ce qui modifie la saturation en oxygène du sang.

Entre les jours J1 (rose) et J14 (orange), 14 jours se sont écoulés et la peau a été exposée au soleil naturellement (mesures durant les mois d'été). On voit une variation de spectres et donc de couleur entre ces deux mesures faites sur le dos de la main de la personne p1. Lorsque la peau bronze, elle devient plus foncée. En conséquence, le spectre à J14 est plus fiable en intensité que le spectre de la peau à J1.

Les conditions extérieures dans lesquelles les mesures sont prises peuvent aussi avoir des conséquences sur la couleur de la peau. La température peut par exemple avoir un impact sur le flux sanguin, l'hygrométrie sur l'épaisseur des couches de la peau.

En résumé, la couleur de la peau dépend principalement de 5 paramètres :

- la concentration volumique de mélanosomes notée C variant de 1.5% à 7.5% pour une peau caucasienne,
- la concentration volumique de cellules sanguines notée CS variant de 1\% à 5\%,
- la saturation en oxygène du sang notée S variant de 47% à 95%,
- l'épaisseur de l'épiderme notée z_e mesurant plusieurs dizaine de micromètres,
- l'épaisseur du derme notée z_d mesurant plusieurs millimètres,

qui varient selon les personnes, la localisation sur le corps et les conditions extérieures. On néglige la bilirubine et le carotène présents dans le sang et les tissus en raison de leur faible concentration pour les peaux saines : ce sont des pigments jaunes et oranges respectivement. En effet, celles-ci interviennent principalement sur la couleur de la peau en raison de maladies, telles que la jaunisse qui accroit le taux de bilirubine dans le sang et donne la coloration jaune.

Dans le chapitre suivant, les propriétés optiques (cœfficients d'absorption, de diffusion et la fonction de phase) des constituants de la peau tels que les mélanosomes, les cellules sanguines par exemple, seront définies. Pour ceux considérés comme sphériques, la théorie de Mie nous permet de les déterminer. Pour tous les autres (kératine, collagène), ces propriétés sont issues de la littérature.

Chapitre 2

Propriétés optiques des centres diffuseurs contenus dans la peau

Comme nous l'avons vu précédemment, la peau contient de nombreux centres diffuseurs que nous devons prendre en compte pour développer un modèle optique permettant d'étudier la couleur de la peau. Ils peuvent être de tailles et de formes différentes. Tout d'abord, nous avons les centres diffuseurs sphériques (section 2.1) tels que les mélanosomes et les cellules sanguines. Les mélanosomes sont de petites tailles, leur rayon allant de 32nm à 500nm (diffusion de type Mie) (section 2.1.1). Les cellules sanguines sont aussi supposées être des sphères de grande taille, leur rayon étant fixé à $2.78\mu m$ afin d'avoir un volume équivalent aux cellules sanguines réelles (section 2.1.2), alors qu'elles sont réellement biconcaves. Puis il existe des centres diffuseurs non sphériques que nous devons prendre en compte tels que les fibres de collagène, la kératine (section 2.2.1) et les lipides (section 2.2.2).

L'indice de réfraction du milieu biologique entourant les centres diffuseurs est supposé être le même dans toutes les couches de la peau [Nielsen et al., 2004, Drezek et al., 1999] et égal à :

$$n_{mil} = 1.36$$

voisin de celui de l'eau.

2.1 Centres diffuseurs sphériques : théorie de Mie

Afin de déterminer les cœfficients d'absorption k et de diffusion s et d'en déduire l'albédo $\varpi = s/(k+s)$ et l'épaisseur optique $\tau = (k+s)z$ de chaque couche de notre modèle, ainsi que la fonction de phase correspondant à chaque centre diffuseur et à chaque couche, la théorie de Mie est utilisée puisque la taille moyenne des centres diffuseurs est supérieure aux longueurs d'onde du visible.

2.1.1 Les mélanosomes

Les mélanosomes sont produits à la base de l'épiderme par les mélanocytes. À leur production dans la couche basale, les mélanosomes sont considérés comme sphériques avec un rayon de l'ordre de 500nm [Diffey, 1983]. Plus ils remontent, plus ils sont dégradés et plus ils sont petits jusqu'à atteindre un rayon de l'ordre de 30nm [Anderson and Parrish, 1982, Nielsen et al., 2004].

L'absorption de mélanine μ_a a été déterminée par Jacques et al. [Jacques and McAuliffe, 1991] à partir des spectres de réflectance obtenus sur la partie ventrale et dorsale de l'avant-bras et est représentée sur la figure 2.1. L'indice complexe de réfraction de la mélanine contenue dans les mélanosomes est défini par la loi phénoménologique suivante [Jacques and McAuliffe, 1991] :

$$\tilde{n}_{mel} = 1.57 + i\frac{\mu_a \lambda}{4\pi} \tag{2.1}$$

où λ est la longueur d'onde en μm et μ_a est l'absorption de la mélanine, exprimée en μm^{-1} .

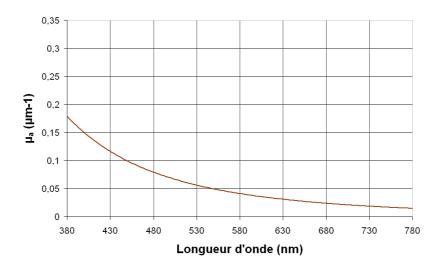


Fig. 2.1 – Cœfficient d'absorption μ_a de la mélanine [Jacques and McAuliffe, 1991].

À partir de l'indice de réfraction du milieu biologique, des mélanosomes et de leur taille, les cœfficients k et s sont déterminés théoriquement dans tout le domaine du visible et les variables sans dimension, l'albédo ϖ et l'épaisseur optique τ , en sont déduites. Comme cela a été dit précédemment, l'albédo ne dépend pas de la concentration volumique mais simplement de la taille des mélanosomes. La figure 2.2 (a) montre la variation de l'albédo sur le domaine du visible, de 380nm à 780nm, pour des mélanosomes de différents rayons.

L'albédo est presque indépendant de la longueur d'onde, mais de grandes variations peuvent être observées en fonction de la taille des mélanosomes. Lorsque l'albédo est inférieur à 0.5, cela

signifie que l'absorption domine sur la diffusion. Ceci est le cas pour les mélanosomes de plus petites tailles $(r=31.25 \,\mathrm{nm})$ dont l'albédo se trouve autour de 0.4. Pour toutes les autres tailles de mélanosomes, $\varpi > 0.5$ ce qui implique que la diffusion domine. Lorsque l'albédo tend vers 1, ce qui est le cas pour les plus gros mélanosomes, l'absorption tend à être négligeable devant la diffusion.

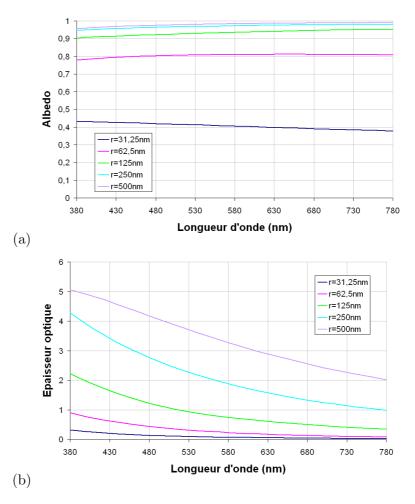


Fig. 2.2 – (a) Albédo des mélanosomes de tailles différentes, r=31.25nm, 62.5nm, 125nm, 250nm et 500nm et (b) épaisseur optique d'une couche de $10\mu m$ d'épaisseur physique et de concentration volumique en mélanosomes égale à 7.5% pour différentes tailles de mélanosomes.

La figure 2.2 (b) montre la variation de l'épaisseur optique d'une couche de $10\mu m$ d'épaisseur physique pour une concentration volumique de mélanosomes égale à 7.5% selon leurs tailles.

L'épaisseur optique est proportionnelle à l'épaisseur physique de la couche et à la concentration volumique des centres diffuseurs. Elle augmente donc quand ces deux paramètres augmentent. τ décroît lorsque la longueur d'onde augmente, tout comme l'absorption de la mélanine

représentée à la figure 2.1. De plus, lorsque la taille des mélanosomes augmente, l'épaisseur optique de la couche augmente car l'absorption et la diffusion augmentent.

Pour chaque taille de mélanosomes, la fonction de phase est déterminée par la théorie de Mie et décomposée en polynômes de Legendre dont les cœfficients sont calculés. La figure 2.3 montre le diagramme de diffusion pour les mélanosomes de rayon r=31.25nm (à gauche) et r=500nm (à droite).

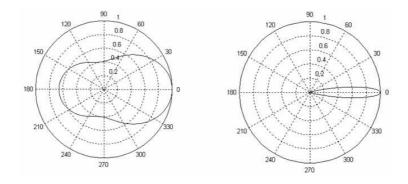


FIG. 2.3 – Fonctions de phase pour les mélanosomes de rayon 31.25nm (à gauche) et 500nm (à droite).

La fonction de phase des plus petits mélanosomes tend à être isotrope puisque les centres diffuseurs sont de type Rayleigh (rayon petit devant la longueur d'onde). Plus les mélanosomes sont gros et plus le diagramme de diffusion est lobé et montre une prédominance de la diffusion vers l'avant, autour de l'angle $\gamma=0^{\circ}$, angle entre la direction d'incidence et de diffusion. Cela se traduit par la nécessité d'utiliser un plus grand nombre de polynômes de Legendre, $\nu_{max}+1$, dans la décomposition de la fonction de phase, déterminé par le critère de Wiscombe [Wiscombe, 1980]. On obtient les résultats suivant :

- pour les mélanosomes de rayon r=31.25nm : 4 polynômes de Legendre ($\nu_{max}=3$),
- pour les mélanosomes de rayon r=62.5nm : 5 polynômes de Legendre ($\nu_{max}=4$),
- pour les mélanosomes de rayon r=125nm : 7 polynômes de Legendre ($\nu_{max}=6$),
- pour les mélanosomes de rayon r=250nm : 11 polynômes de Legendre ($\nu_{max}=10$),
- pour les mélanosomes de rayon r=500nm : 21 polynômes de Legendre ($\nu_{max}=20$).

Le programme de résolution de l'équation de transfert radiatif par la méthode de la fonction auxiliaire impose que toutes les fonctions de phase des différentes couches soient décrites par le même nombre de polynômes. ν_{max} est donc déterminé par la fonction de phase des mélanosomes de plus grandes tailles. Plus le nombre de polynômes de Legendre est grand et plus le temps de calcul est grand. Afin de réduire ce temps, l'évolution du facteur de réflectance en fonction du nombre maximum de polynômes pris en compte dans le modèle est étudiée. Nous faisons varier l'ordre maximum des polynômes de Legendre ν_{max} pris en compte de 0 à 20. Lorsque

la variation du facteur de réflectance est inférieure à 1% par rapport au facteur obtenu pour ν_{max} =20, on considère qu'il n'est pas nécessaire de décrire plus précisément la fonction de phase des mélanosomes puisque la mesure des spectres de réflexion diffuse a une précision de 1%. Le temps de calcul peut ainsi être diminué.

2.1.2 Les cellules sanguines

Les cellules sanguines sont considérées comme sphériques, et non biconcaves, pour pouvoir appliquer la théorie de Mie. Le rayon est fixé à $2.78\mu m$ de manière à conserver le volume réel des cellules sanguines de $90\mu m^2$ [Faber et al., 2004]. Elles contiennent deux composants : la désoxyhémoglobine Hb et l'oxyhémoglobine HbO₂. Le pourcentage d'oxyhémoglobine est la saturation en oxygène que l'on note S. L'indice complexe de réfraction du sang contenu dans les cellules sanguines est une combinaison linéaire des indices complexes de réfraction de Hb et HbO₂ selon la loi :

$$n_{sang} = n_{HbO_2} \times S + n_{Hb} \times (1 - S) + i \frac{\lambda}{4\pi} \left[\mu_{a,HbO_2} \times S + \mu_{a,Hb} \times (1 - S) \right]$$

Les indices réels, n_{Hb} et n_{HbO_2} [Faber et al., 2004], ainsi que les absorptions $\mu_{a,Hb}$ et μ_{a,HbO_2} [Prahl] sont représentés sur la figure 2.4.

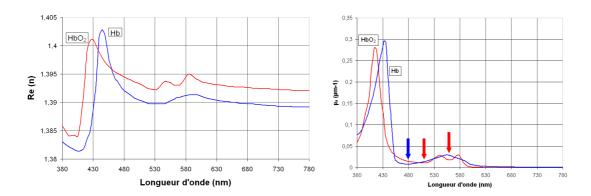


FIG. 2.4 – Indices réels n_{Hb} et n_{HbO_2} et cœfficients d'absorption μ_a de Hb et HbO₂. Les flèches montrent les minima locaux de Hb et HbO₂.

Hb et HbO₂ n'ont pas les mêmes signatures spectrales. Selon la saturation en oxygène, l'indice complexe du sang va donc varier. Des longueurs d'onde caractéristiques sont à noter dans l'absorption. Les minima locaux correspondront à des maxima des spectres de réflectance de la peau. L'absorption de Hb possède un minimum à 480nm alors que celle de HbO₂ possède deux minima, un à 506nm et l'autre à 560nm. Ce sont les mêmes longueurs d'onde caractéristiques qui se retrouvent dans les spectres de réflexion diffuse de peaux réelles montrés au chapitre précédent (fig.1.7).

Comme cela a déjà été dit, les cellules sanguines sont de très gros centres diffuseurs. Leur diffusion se fait donc davantage vers l'avant que pour les plus gros mélanosomes. Lorsque l'on détermine la fonction de phase, 130 polynômes de Legendre sont alors nécessaires pour la décrire entièrement ce qui entraînerait un temps de calcul excessivement long (plus d'un jour par longueur d'onde). Une autre façon de traiter le problème est de prendre en compte le facteur d'anisotropie g qui permet d'estimer la proportion de lumière diffusée dans la direction 0°. Ce paramètre est supérieur à 0.99 quelque soit la composition du sang. Ce qui signifie que plus de 99% de la lumière n'est pas déviée par les cellules sanguines mais continue sa course en ligne droite. Les propriétés optiques des cellules sanguines vont pouvoir être simplifiées. Au lieu de tenir compte du cœfficient de diffusion associé à la fonction phase réelle, le cœfficient de diffusion réduit, caractérisant la lumière diffusée dans les directions autres que dans la direction 0°, est utilisé. Il est associé à une fonction de phase isotrope. Le cœfficient de diffusion réduit s' est défini comme suit :

$$s' = s(1 - g).$$

s' correspond à un cœfficient de diffusion isotrope, la partie diffusée vers l'avant étant soustraite. On redéfinit l'albédo et l'épaisseur optique dans la couche contenant les cellules sanguines en remplaçant le cœfficient de diffusion par le cœfficient de diffusion réduit :

$$\varpi = s'/(k+s'),$$
 $\tau = (k+s')h.$

La figure 2.5(a) montre la variation de l'albédo pour différentes saturations en oxygène des cellules sanguines. Ce paramètre est indépendant de la concentration volumique en cellules sanguines. L'allure de la courbe est modifiée par la présence plus ou moins importante de dioxygène dans le sang. Lorsque S est faible, on trouve un maximum local pour λ =480nm correspondant au minimum local d'absorption de Hb (fig.2.4). Lorsqu'au contraire S est grand, deux maxima apparaissent pour λ =506nm et λ =560nm, lesquels correspondent aux minima de l'absorption de HbO₂. La plus grande différence se fait cependant pour les longueurs d'onde supérieures à 600nm où le sang diffuse le plus la lumière. Plus S augmente et plus l'albédo est grand, plus la diffusion est importante.

La figure 2.5 (b) représente l'épaisseur optique τ d'une couche de 2mm contenant 2% de cellules sanguines en volume. La saturation en oxygène S varie entre 50% et 90%. Les plus grandes différences apparaissent aux petites longueurs d'ondes, avant 480nm où le sang absorbe le plus la lumière mais en général la saturation en oxygène influence peu l'épaisseur optique.

L'allure de l'albédo des cellules sanguines est similaire aux spectres de réflexion diffuse mesurés sur des peaux réelles. Une comparaison des longueurs d'onde caractéristiques d'un spectre mesuré et de l'albédo du sang pour une saturation en oxygène de 90% est présentée sur la figure 2.6.

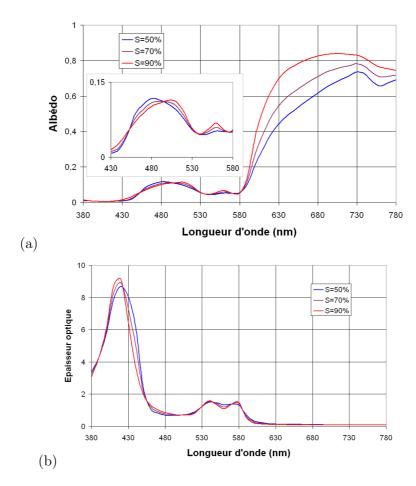


Fig. 2.5 – (a) Albédo des cellules sanguines pour différentes saturations en oxygène du sang et (b) épaisseur optique d'une couche de 2mm d'épaisseur physique et de concentration volumique en cellules sanguines égale à 2% pour différentes saturations en oxygène du sang.

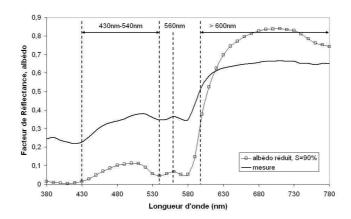


Fig. 2.6 – Comparaison d'un spectre de réflexion diffuse de peau réelle et de l'albédo du sang pour une saturation en oxygène de 90%.

Les mêmes structures se retrouvent sur les deux courbes :

- une structure entre 430nm et 540nm due aux minima d'absorption de Hb et HbO₂ autour des longueurs d'onde 480nm et 506nm respectivement,
- un pic à 560nm correspondant au minimum d'absorption de HbO₂,
- un plateau aux grandes longueurs d'onde (>600nm) dû à la faible absorption du sang dans cette région.

Le sang joue donc un rôle important dans la couleur de la peau au même titre que le pigment de l'épiderme, la mélanine.

2.2 Centres diffuseurs non-sphériques

Contrairement aux mélanosomes et aux cellules sanguines, certains centres diffuseurs ne sont pas sphériques. Même si la théorie de Mie pour une particule quelconque s'applique alors avec difficulté, la fonction de phase ne pourrait pas être exprimée en fonction de $\cos \gamma$. La méthode de la fonction auxiliaire ne pourrait donc pas être utilisée pour résoudre l'équation de transfert radiatif et des approximations seraient nécessaires. Il faut cependant pouvoir tenir compte de l'absorption et de la diffusion de ces milieux pour étudier la couleur de la peau.

2.2.1 La kératine et le collagène

L'épiderme et le derme ne comportent pas seulement des mélanosomes et de cellules sanguines. Les principaux constituants de ces deux couches sont respectivement la kératine et le collagène.

Des mesures ont été effectuées sur de l'épiderme et du derme de rat dépourvus de mélanosomes et de cellules sanguines afin de mesurer leurs cœfficients d'absorption k et de diffusion squi seront associés par la suite aux cœfficients de la kératine et du collagène.

Pour les cœfficients d'absorption, les mesures ont abouti à la loi phénoménologique identique pour l'épiderme et le derme, et donc pour la kératine et le collagène [Jacques] :

$$k = 2.44.10^{-5} + 8.53.10^{-3} \exp(-\frac{\lambda - 154}{66.2}),$$
 (2.2)

k est exprimé en μm^{-1} et λ est la longueur d'onde en nm. La figure 2.7 (a) montre les variations de ce coefficient dans le domaine du visible.

Contrairement au cœfficient d'absorption, le cœfficient de diffusion diffère d'une couche à l'autre [van Gemert et al., 1989]. Cependant, dans les deux cas, le cœfficient d'anisotropie g a pu être déterminé et se situe entre 0.73 et 0.84 pour l'épiderme et le derme dans le domaine des longueurs qui nous intéresse. La lumière est donc préférentiellement diffusée vers l'avant. Nous

allons donc utiliser le cœfficient de diffusion réduit s' associé à une fonction de phase isotrope pour modéliser la diffusion de la lumière par les milieux contenant de la kératine et du collagène. La figure 2.7 (b) montre les variations de ces cœfficients s'. Il y a peu de différence entre les cœfficients de diffusion de la kératine et du collagène, sauf pour les petites longueurs d'onde (avant 480nm).

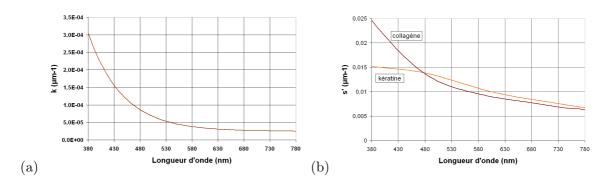


FIG. 2.7 - (a) Coefficients d'absorption k et (b) de diffusion réduit s' du collagène et de la kératine d'après [Jacques] et [van Gemert et al., 1989].

La diffusion de la lumière par ces milieux est toujours plus importante que son absorption. Et cette diffusion est plus importante dans les courtes longueurs d'onde.

2.2.2 Les lipides

L'hypoderme est un tissu adipeux et contient donc des lipides, agrégats de graisses blanches. Le cœfficient d'absorption de ces centres diffuseurs est supposé négligeable devant le cœfficient de diffusion. Avec cette hypothèse, l'albédo ϖ de l'hypoderme sera pris égal à 1. De plus, on suppose que ces lipides diffusent la lumière de façon isotrope, c'est-à-dire une fonction de phase égale à 1.

2.3 Conclusions

Chaque couche de la peau est constituée de centres diffuseurs de nature, de taille et de forme différentes. Leurs propriétés optiques ont été calculées grâce à la théorie de Mie lorsque ceux-ci sont considérés comme sphériques, tels que des mélanosomes et cellules sanguines. Dans les cas des centres diffuseurs non sphériques, ces propriétés ont été expérimentalement déterminées ou obtenues dans la littérature.

L'épiderme contient des mélanosomes qui ont été considérés comme sphériques et de taille décroissante entre la strate basale et la strate cornée. Leurs absorptions et leurs diffusions diffèrent alors selon leurs tailles et donc selon la couche dans laquelle ils se trouvent. Dans chaque sous-couche de l'épiderme se trouve aussi de la kératine. Dans le derme, les cellules sanguines coulent à travers le réseau sanguin. Les propriétés optiques du sang sont très structurées et se reflètent sur les spectres de réflexion diffuse de la peau. Les fibres de collagène se trouvent aussi dans le derme et participent à l'absorption et à la diffusion de la lumière. Quant à l'hypoderme, on a supposé que les lipides ne font que diffuser la lumière de façon isotrope.

Dans le chapitre suivant, une structure multicouche sera développée à partir de la morphologie réelle de la peau, en prenant en compte les propriétés optiques caractéristiques de chaque couche afin de modéliser la couleur de la peau. Ce développement se fera pas par pas, d'un modèle très simple à un modèle plus compliqué afin d'apprécier le rôle de chacun des éléments présents dans la peau.

Chapitre 3

Modèle optique de la peau

C. Magnain, M. Elias and J.M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method", J. Opt. Soc. Am. A 24 No. 8, pp. 2196-2205 (2007).

Un modèle de peau caucasienne a été proposé par Nielsen et al. pour l'étude des spectres de réflectance dans le domaine UV [Nielsen et al., 2004]. Ils montrent que la peau fortement pigmentée absorbe moins les UV qu'un peau faiblement pigmentée à cause de la diffusion de la lumière par les mélanosomes. Leur modèle est basé sur la stratification réelle de la peau qui comporte 7 couches : 5 pour décrire l'épiderme, 1 pour le derme et 1 pour l'hypoderme. Le tableau 3.1 montre les épaisseurs de chaque couche et les centres absorbeurs et diffuseurs dont les auteurs tiennent compte.

	z (mm)	Absorbeurs	Diffuseurs
Épiderme	0.05	Mélanosomes $C=7.5\%$	Mélanosomes $C=7.5\%$
		Kératine (20%)	Base
Derme	2	$\begin{array}{c} {\rm H\acute{e}moglobine} \\ (CS{=}2\%,S{=}30\%) \end{array}$	Base
Hypoderme	3		Intralipide

Tab. 3.1 – Modèle de peau caucasienne de Nielsen et al..

L'épiderme est découpé arbitrairement en 5 couches d'épaisseur égale $(10\mu m)$ contenant la même concentration volumique de mélanosomes C. Le rayon des mélanosomes est fixé à 500nm dans la couche inférieure de l'épiderme et est divisé par 2 à chaque passage dans une couche supérieure pour finir avec un rayon de 31.25nm dans la couche superficielle. Des propriétés op-

tiques simplifiées sont utilisées telles que le coefficient de diffusion réduit et une fonction de phase isotrope. L'épiderme contient aussi 20% de kératine. Dans le derme, les cellules sanguines (hémoglobine) ont une concentration volumique CS de 2% et une saturation en oxygène S de 30%. Elles sont considérées comme sphérique de rayon $2.78\mu m$. La diffusion dit de la "base" est la diffusion mesurée sur un derme ne contenant pas de sang par van Gemert et al. [van Gemert et al., 1989]. Cette diffusion est considérée être la même dans l'épiderme. Elle tient compte de la diffusion de la kératine et du collagène. Les propriétés optiques de l'hypoderme sont modélisées par celles de l'intralipide, substance comparable aux lipides présents dans cette couche. L'absorption dans cette couche est négligeable. L'équation de transfert radiatif est utilisée pour modéliser l'interaction lumière-matière. Elle est résolue par la méthode des ordonnées discrètes. Cependant aucune validation exhaustive sur plusieurs spectres de peaux réelles n'est présentée et aucune étude sur le comportement des spectres de réflectance en fonction des paramètres physiologiques n'est présentée.

3.1 Développement du modèle

Notre modèle est basé sur celui de Nielsen mais il tient compte par exemple des différences entre la kératine et le collagène et des fonctions de phase propres à chaque taille de mélanosomes [Magnain et al., 2007]. Il est construit de façon progressive, d'un modèle simple ne contenant que l'épiderme et ses mélanosomes (section 3.1.1) à un modèle plus complexe où les trois couches sont prises en compte ainsi que leurs principaux constituants (sections 3.1.2 et 3.1.3). Ces étapes d'élaboration du modèle permettent de mettre en évidence le rôle de ses constituants sur le spectre de réflexion diffuse et donc sur la couleur. Le modèle final à 22 couches est ensuite validé par comparaison avec des mesures de spectres de réflexion diffuse (section 3.2).

3.1.1 Modèle à 5 couches

Dans un premier temps, seul l'épiderme contenant la substance pigmentaire de la peau, la mélanine, est pris en considération. Le modèle est présenté à la figure 3.1.

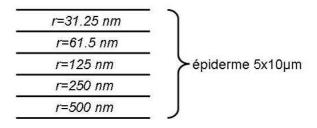


Fig. 3.1 – Modèle à 5 couches.

L'épiderme est constitué de 5 sous-couches d'épaisseur $10\mu m$, chacune ne contenant que des mélanosomes. La dégradation des mélanosomes est prise en compte de la même façon que pour le modèle de Nielsen. Les rayons sont fixés à 500nm, 250nm, 125nm, 62.5nm et 31.25nm en partant de la couche inférieure. Les caractéristiques optiques de chaque couche, l'albédo ϖ , l'épaisseur optique τ et la fonction de phase $p(\gamma)$ sont calculées avec la théorie de Mie pour les différents mélanosomes. Chacune des couches possède une fonction de phase différente. Afin d'utiliser le programme de résolution de l'ETR par la méthode de la fonction auxiliaire, le même nombre de polynômes de Legendre doit être utilisé pour décrire la fonction de phase dans tout le système. Dans notre cas, 21 polynômes de Legendre sont nécessaires afin que la fonction de phase des plus grands mélanosomes soit totalement décrite. La lumière est supposée totalement réfléchie sur la dernière interface. Pour cela, l'indice de réfraction du milieu de sortie (en-dessous de la dernière sous-couche de l'épiderme) est arbitrairement égal à 0.01.

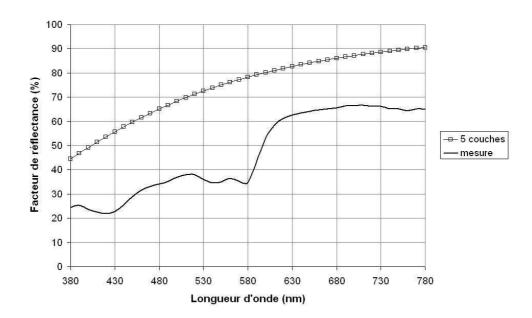


Fig. 3.2 – Comparaison d'un spectre de peau réelle et d'un spectre obtenu pour le modèle à 5 couches.

La figure 3.2 montre la comparaison entre un spectre de réflexion diffuse mesuré sur une peau réelle et un spectre simulé à partir de ce modèle à 5 couches avec une concentration de mélanosomes dans chaque sous-couche de 2%. Malgré une croissance similaire, les spectres sont très différents. Le spectre simulé croît de façon monotone, contrairement au spectre mesuré. Comme nous l'avons précisé dans la section 2.1.2) portant sur les propriétés optiques des cellules sanguines, ceci est dû à l'absence dans ce modèle du derme et des cellules sanguines dont le spectre possède de nombreuses caractéristiques liées au sang. Le facteur de réflectance de la simulation est aussi trop élevé.

3.1.2 Modèle à 7 couches

Dans un second temps, le derme et l'hypoderme sont donc rajoutés au modèle. Le modèle est donc composé de 7 couches. Les 5 premières décrivant l'épiderme sont les mêmes que précédemment. Le derme a une épaisseur de 2mm et contient des cellules sanguines. Cette couche est donc caractérisée par l'albédo ϖ et l'épaisseur optique τ des cellules sanguines calculés par la théorie de Mie pour une concentration volumique CS et une saturation en oxygène du sang S. Le cœfficient de diffusion réduit est utilisé. La fonction de phase dans cette couche est supposée isotrope. L'hypoderme contient des lipides que l'on suppose non-absorbants, l'albédo de cette couche est donc égal à 1, l'épaisseur optique est fixée arbitrairement à 20 ce qui tient compte d'une grande diffusion des lipides et la fonction de phase est isotrope.

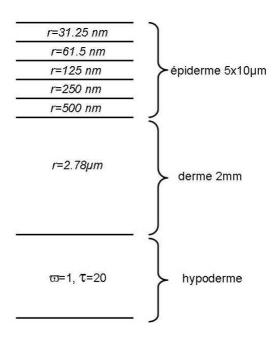


Fig. 3.3 – Modèle à 7 couches.

Une comparaison entre un spectre mesuré et un spectre modélisé avec les paramètres suivants :

$$C=2\%, \hspace{1cm} CS=2\%, \hspace{1cm} S=70\%,$$

est présentée à la figure 3.4. Les structures dues à la présence de cellules sanguines dans le derme apparaissent. Cependant, les facteurs de réflectance du spectre modélisé sont trop faibles pour les basses longueurs d'onde (380nm à 600nm) et trop élevés pour les grandes longueurs d'onde. Le modèle proposé ne diffuse pas assez de lumière dans les faibles longueurs d'onde. La contribution de la kératine et du collagène peut améliorer le modèle car leur diffusion est plus élevée dans les basses longueurs d'onde.

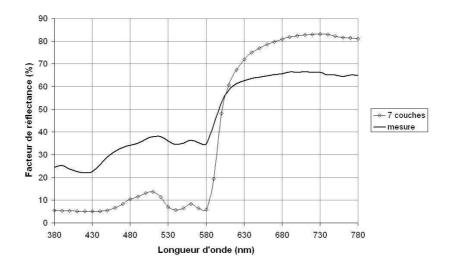


Fig. 3.4 – Comparaison d'un spectre de peau réelle et d'un spectre obtenu pour le modèle à 7 couches.

3.1.3 Modèle à 22 couches

Pour cette troisième étape, on tient compte de la kératine dans l'épiderme et du collagène dans le derme. Soit C la concentration de mélanosomes et CS la concentration de cellules sanguines, les concentrations de kératine et de collagène sont fixées à (100-C)% et (100-CS)% respectivement.

Dans l'épiderme, on trouve donc deux centres diffuseurs qui n'ont pas la même fonction de phase. Pour les mélanosomes, la fonction de phase dépend de leur taille, donc chacune des 5 couches a une fonction de phase différente, toutes pouvant être décrites par 22 polynômes de Legendre. La fonction de phase de la kératine est supposée isotrope. L'équation de transfert radiatif n'est pas adaptée à un milieu inhomogène contenant deux types de fonctions de phase. Afin de contourner ce problème, chaque couche de l'épiderme est divisée en sous-couches de même épaisseur contenant un seul type de centres diffuseurs en alternance. Il faut maintenir une même épaisseur optique et non pas une même épaisseur physique dans le modèle. Plus la couche est découpée en fines sous-couches et plus la structure tendra vers un mélange homogène qui ne favorise ni les mélanosomes ni la kératine. Plusieurs configurations ont été essayées en augmentant le nombre de sous-couches :

- -1) chaque couche est composée de 2 sous-couches, une contenant des mélanosomes et une contenant de la kératine, chacune ayant une épaisseur de $10\mu m$,
- 2) chaque couche est divisée en 4 sous-couches, 2 contenant des mélanosomes et 2 contenant de la kératine, de $5\mu m$ d'épaisseur chacune,
- 3) chaque couche est divisée en 10 sous-couches, 5 contenant des mélanosomes et 5 contenant de la kératine, de $2\mu m$ d'épaisseur chacune.

Les flux diffus calculés pour les deux premières configurations diffèrent de près de 30% entre elles. Le découpage en seulement deux sous-couches ne suffit pas pour remplacer une couche contenant les deux centres diffuseurs. Entre les configurations ayant 4 et 10 couches, il n'y a pas de différence significative (inférieure à 1%) observée dans les flux diffus calculés. Le découpage en 4 sous-couches de chaque couche de l'épiderme permet donc de simuler un mélange de mélanosomes et de kératine dans une même couche compte tenu de la précision expérimentale de 1% sur le facteur de réflectance.

Chaque couche de l'épiderme est donc découpée en 4 sous-couches d'épaisseur physique égale à $5\mu m$ maintenant ainsi l'épaisseur optique totale. Les deux sous-couches contenant les mélanosomes sont alternées avec celles contenant la kératine comme le montre la figure 3.5.

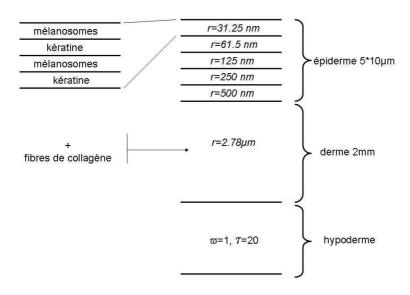


Fig. 3.5 – Modèle à 22 couches.

La variation du facteur de réflectance est ensuite étudiée en fonction du nombre de polynômes de Legendre utilisés pour décrire les fonctions de phase des différents types de mélanosomes par rapport au facteur de réflectance obtenu avec 21 polynômes de Legendre. Celle-ci est inférieure à 1% lorsque l'on tient compte de 8 polynômes de Legendre, c'est-à-dire ν_{max} =7, pour les 5 couches de l'épiderme. Seuls 8 polynômes sont alors pris en compte dans notre modèle afin de réduire les temps de calcul.

Les cellules sanguines et le collagène ont la même fonction de phase isotrope. Par conséquence, le découpage du derme n'est pas nécessaire comme cela a été le cas pour les couches de l'épiderme pour résoudre l'équation de transfert radiatif. Les cœfficients de diffusion et d'absorption du

derme sont donc définis par la combinaison linéaire suivante (loi de Duncan) :

$$s_{derme} = s'_{sang} + s'_{collagene},$$
 $k_{derme} = k_{sang} + k_{collagene}.$

L'hypoderme est gardé identique à celui du modèle à 7 couches, avec une absorption négligeable, un albédo égal à 1 et une épaisseur optique de 20.

La figure 3.6 montre un spectre mesuré et un spectre modélisé avec les paramètres suivants :

$$C = 1.5\%,$$
 $CS = 2\%,$ $S = 95\%.$

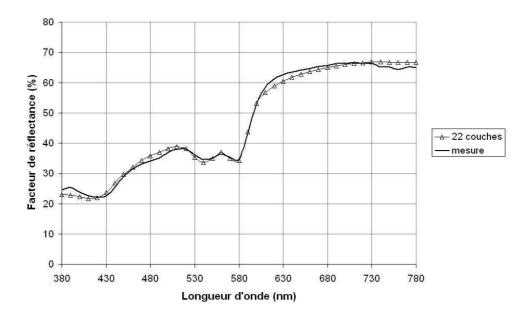


Fig. 3.6 – Comparaison d'un spectre de peau réelle et d'un spectre obtenu pour le modèle à 22 couches.

Il y a bon accord entre la mesure et la simulation dont les paramètres, C, CS et S, ont été ajustés manuellement. Bien que les mélanosomes et les cellules sanguines soient les sources principales de la couleur de la peau, nous montrons ainsi qu'il ne faut pas négliger le rôle des milieux dans lesquels on les trouve, c'est-à-dire le collagène et la kératine.

3.2 Validation

Plusieurs mesures effectuées au spectromètre CARY 5 avec la sphère d'intégration ont été comparées à des spectres modélisés. Les épaisseurs de l'épiderme z_e et du derme z_d sont fixées

respectivement à $50\mu m$ et 2mm. Les concentrations de mélanosomes C, de cellules sanguines CS et la saturation en oxygène S sont ajustées à la main. La figure 3.7 montre 4 comparaisons effectuées sur des spectres obtenus sur des peaux de différentes personnes, à différents endroits du corps et à différents moments.

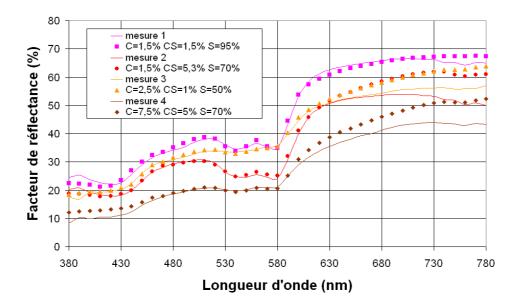


FIG. 3.7 – Comparaison de 4 spectres mesurés (traits pleins) avec 4 simulations (symboles) dont les paramètres ont été ajustés à la main.

Les spectres de peaux caucasiennes réelles choisis couvrent une large gamme d'allures et de facteurs de réflectance très différents. Nous pensons qu'ils sont représentatifs des spectres de peaux caucasiennes.

Les spectres modélisés sont en bon accord avec leur spectre mesuré respectif. Pour chaque couple de spectres, celui mesuré étant noté $R_{mes}(\lambda)$ et celui simulé étant noté $R_{mod}(\lambda)$, les écarts-types ϵ sont calculés :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\sum_{N} (R_{mes}(\lambda) - R_{mod}(\lambda))^{2}}{N - 1}}$$
(3.1)

où N est le nombre de longueurs d'onde utilisé pour établir les spectres, ici, N=41. De plus, à partir de ces mêmes spectres, les coordonnées colorimétriques dans l'espace CIE L*a*b* (voir Annexe B) sont calculées et l'écart de couleur ΔE entre les deux spectres est déterminé :

$$\Delta E = \sqrt{(L_{mes}^* - L_{mod}^*)^2 + (a_{mes}^* - a_{mod}^*)^2 + (b_{mes}^* - b_{mod}^*)^2}.$$
 (3.2)

Le tableau 3.2 présente les écarts-types ainsi que les écart de couleur pour chaque couple.

Mesure	ϵ (%)	ΔE
1	1.4	1.13
2	4.5	1.10
3	3.2	0.79
4	4.1	4.37

Tab. 3.2 – Écarts-types ϵ et écarts de couleur ΔE entre les mesures et leurs modélisations respectives.

Pour ces 4 exemples, les écarts-types ϵ sont inférieurs à 5% ce qui nous confirme que les modélisations correspondent bien aux mesures, surtout si l'on considère que les paramètres ont été ajustés manuellement.

Pour les trois premières mesures, les écarts de couleurs sont inférieurs à 2 ce qui correspond à un écart non perceptible à l'œil nu. Dans le cas de la mesure 4, l'écart de couleur est plus important et non négligeable. Le spectre est plus bas que les autres, la peau mesurée correspondante était plus foncée que les autres, plus bronzée. Sa concentration en mélanosomes était donc plus importante que pour les autres. Cela montre les limites de notre modèle qui ne correspond qu'aux peaux caucasiennes dont la concentration en mélanosomes est inférieure à 7.5%.

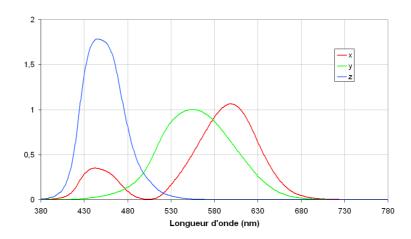


FIG. 3.8 – Fonctions colorimétriques de l'observateur standard (2°) définies par la CIE en 1931 [Wyszecki and Stiles, 2000].

De plus, il n'y a pas de corrélation entre les écarts-types et les écarts de couleur. Le couple ayant le plus petit écart-type, la mesure 1, n'est pas le couple ayant le plus petit écart de couleur, qui correspond à la mesure 3. Inversement le couple ayant le plus grand écart-type, la mesure 2, n'est pas le couple ayant le grand écart de couleur, la mesure 4. Lors du calcul des coordonnées

colorimétriques et de l'écart de couleur, les fonctions colorimétriques de l'observateur standard sont prises en compte. Elles sont représentées à la figure 3.8.

Elles reflètent le manque de sensibilité de l'œil dans les grandes longueurs d'ondes, au-delà de 680nm. La divergence entre les spectres modélisés et les spectres mesurés observée pour les grandes longueurs d'onde se répercute sur les écarts-types mais n'a donc que peu d'effet sur les écarts de couleur.

Le bon accord entre les mesures et les modélisations nous permet de valider notre modèle de la peau caucasienne à 22 couches.

3.3 Conclusions

La peau peut être modélisée par un système multicouche issu de coupes histologiques de la peau réelle, résumé sur la figure 3.9 [Magnain et al., 2007].

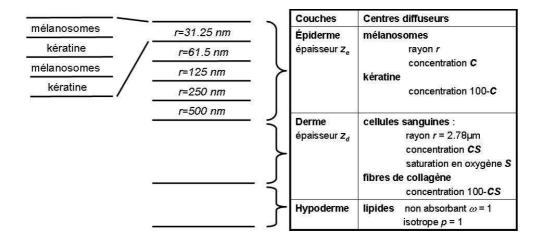


Fig. 3.9 – Modèle de la peau et paramètres variables (en gras).

L'épiderme est composée de 5 couches, chacune étant divisée en 4 sous-couches, 2 contenant des mélanosomes et 2 contenant de la kératine en alternance. La taille des mélanosomes (leur rayon r) est maximum dans la couche inférieure et diminue à chaque passage dans la couche supérieure. L'épaisseur totale de l'épiderme est notée z_e . La concentration de mélanosomes, notée C, est la même dans toutes les couches de l'épiderme.

Le derme contient du collagène et des cellules sanguines. Celles-ci renferment de l'oxyhémoglobine HbO_2 et de la désoxyhémoglobine Hb, le rapport volumique $HbO_2/(HbO_2+Hb)$ s'appelle la saturation en oxygène S. La concentration en cellules sanguines est notée CS. L'épaisseur du derme est notée z_d . L'hypoderme contient des lipides dont l'absorption est négligeable, ce qui conduit à un albédo égal à 1.

La validation est effectuée par comparaison entre des spectres mesurés au spectromètre CARY en configuration 0° /diffus de peaux caucasiennes et des spectres simulés dont les paramètres (C, CS et S) sont ajustés manuellement.

Ce modèle peut être modifié selon les applications envisagées. Par exemple, en cosmétique, afin d'étudier l'effet visuel d'un fard à paupières ou d'un fond de teint, une couche peut être rajoutée au-dessus de l'épiderme. Pour étudier l'effet d'une crème hydratante, des centres diffuseurs (gouttelettes d'eau) peuvent être rajoutés dans la couche superficielle de l'épiderme, le stratum corneum. En dermatologie, des anomalies telles que la présence de mélanosomes dans le derme, l'absence de mélanosomes ou une hyperpigmentation peuvent également être ajoutées au modèle.

L'intérêt d'une telle modélisation est la possibilité d'évaluer l'influence des paramètres physiologiques de la peau sur la couleur de celle-ci. Chaque paramètre, concentration de mélanosomes C, concentration de cellules sanguines CS, saturation en oxygène S et épaisseurs de l'épiderme z_e et du derme z_d , peut être variées sur tout son domaine physiologique. Le chapitre suivant montre l'étude théorique de l'influence de ces paramètres sur les spectres de réflexion diffuse de la peau.

Chapitre 4

Influence des paramètres pertinents

C. Magnain, M. Elias and J.M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method", J. Opt. Soc. Am. A 24 No. 8, pp. 2196-2205 (2007).

La modélisation permet d'étudier facilement l'influence des paramètres agissant sur les variations de la couleur de la peau. Afin de réaliser cette étude sans lé modélisation, des biopsies seraient nécessaires afin de mesurer les épaisseurs des différentes couches et les concentrations de mélanosomes ainsi que des prises de sang pour mesurer la saturation en oxygène aux endroits où la couleur de la peau est mesurée.

Avec notre modèle, les paramètres que nous pouvons faire évoluer sont les suivants :

- l'épaisseur du derme z_d (section 4.1),
- l'épaisseur de l'épiderme z_e (section 4.2),
- la saturation en oxygène du sang S (section 4.3),
- la concentration volumique de cellules sanguines CS (section 4.4),
- la concentration volumique de mélanosomes C (section 4.5).

L'influence de chacun de ces paramètres est étudiée sur leurs domaines de variation physiologique respectifs. Un seul paramètre varie à chaque fois, les autres restants fixes. Les coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* , h^* et C^* (voir Annexe B) sont calculées à partir des spectres de réflexion diffuse modélisés afin de déterminer les écarts de couleur dus à une variation maximum de chaque paramètre dans son domaine physiologique.

4.1 Épaisseur du derme

Le derme a une épaisseur z_d allant de 1mm à 2mm environ. Pour étudier l'influence de ce paramètre, les autres paramètres sont fixés :

$$C = 1.5\%$$
 $CS = 2\%$ $S = 70\%$ $z_e = 50\mu m$.

La figure 4.1 montre la variation du spectre de réflectance pour 3 valeurs de z_d : 1mm, 1.5mm et 2mm.

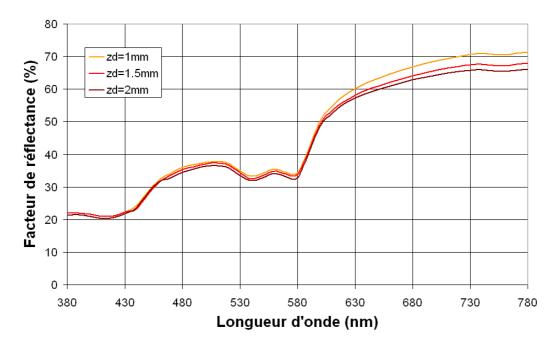


Fig. 4.1 – Influence de l'épaisseur du derme.

z_d en mm	L^*	a^*	b^*	h^*	C^*
1	69	11	13	51	17
1.5	68	10	13	52	17
2	68	11	13	50	17

Tab. 4.1 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* en fonction de l'épaisseur du derme z_d .

Peu de changements sont à noter pour une variation de z_d entre 1mm et 2mm. L'écart-type ϵ entre ces deux courbes extrêmes est de 2.9%. Lorsque l'épaisseur du derme augmente, le facteur de réflectance diminue sur tout le spectre du visible, l'écart étant plus important dans les grandes longueurs d'onde. L'absorption de l'épiderme à ces longueurs d'onde étant la plus faible, davantage de lumière arrive jusqu'au derme. Les variations dues à l'augmentation de l'épaisseur du derme (augmentation de l'épaisseur optique) sont donc légèrement visibles : plus l'épaisseur

optique augmente, plus le facteur de réflectance diminue.

Cependant, la variation de l'épaisseur du derme n'explique pas les différences de couleur de peau caucasienne. Le tableau 4.1 montre les coordonnées colorimétriques, L^* , a^* et b^* , des spectres modélisés en fonction de z_d . Les valeurs sont très similaires entre elles. L'écart de couleur ΔE dans l'espace CIE $L^*a^*b^*$ entre les spectres obtenus pour z_e =1mm et z_e =2mm est égal à 1.34. Cet écart de couleur n'est donc pas significatif. Les variations de l'épaisseur du derme z_d ont donc peu d'influence sur la couleur de la peau.

4.2 Épaisseur de l'épiderme

L'épaisseur de l'épiderme z_e varie de $40\mu m$ à $70\mu m$. Afin d'étudier son influence, on fixe les autres paramètres :

$$C = 1.5\%$$
 $CS = 2\%$ $S = 70\%$ $z_d = 2mm$.

La figure 4.2 montre la variation du spectre de réflectance pour 3 valeurs de z_e : $40\mu m$, $50\mu m$ et $70\mu m$.

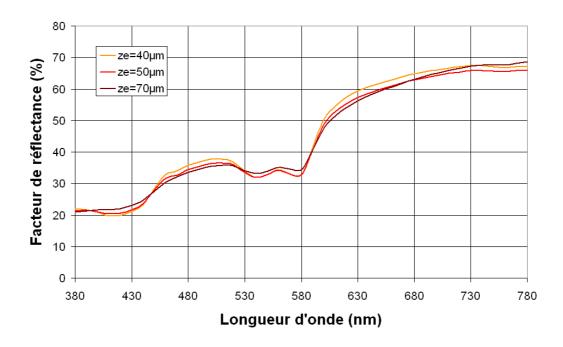


Fig. 4.2 – Influence de l'épaisseur de l'épiderme.

Tout comme le paramètre précédent, les modifications dues à la variation de l'épaisseur de l'épiderme sont faibles. L'écart-type ϵ entre les spectres extrêmes est encore plus faible que dans le

cas précédent, il est de 1.8%. Les coordonnées colorimétriques, L^* , a^* et b^* , des spectres modélisés en fonction de z_e , présentées dans le tableau 4.2 ne montrent pas de différence significative. L'écart de couleur ΔE entre les spectres obtenus pour z_e =40 μm et z_e =70 μm est égal à 1.66. Cet écart est encore trop faible pour expliquer les variations des couleurs de peau.

$z_e \text{ en } \mu m$	L^*	a^*	b^*	h^*	C^*
40	68	11	13	48	17
50	68	11	13	50	17
70	68	10	13	54	17

Tab. 4.2 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* en fonction de l'épaisseur de l'épaisseur z_e .

4.3 Saturation en oxygène du sang

La saturation en oxygène du sang S varie entre 47% et 95% selon que le sang est veineux ou artériel. Afin d'étudier son influence, on fixe les autres paramètres :

$$C=1.5\% \hspace{1cm} CS=2\% \hspace{1cm} z_d=2mm \hspace{1cm} z_e=50\mu m.$$

La figure 4.3 montre la variation du spectre de réflectance pour 3 valeurs de S:50%, 70% et 90%.

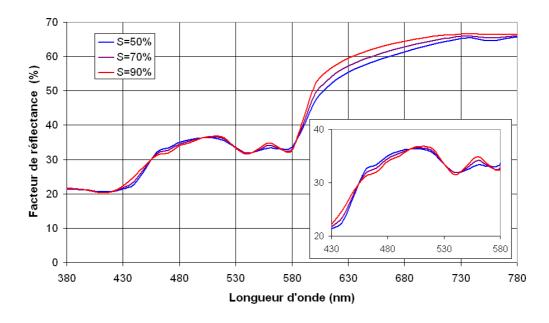


Fig. 4.3 – Influence de la saturation en oxygène du sang.

Les différents spectres de réflexion diffuse sont très similaires comme dans les deux cas précédents. L'écart-type entre les courbes ayant pour saturation en oxygène S=50% et S=90% est seulement de 2.2%. Cependant, des différences sont à noter. Tout d'abord, la structure entre 430nm et 540nm change selon la saturation en oxygène. Ceci reflète les différences entre l'absorption de Hb et HbO₂ dans cette même gamme de longueurs d'onde que nous avons soulignées lors de la discussion sur les propriétés optiques des cellules sanguines (section 2.1.2). En outre, le pic à 460nm augmente lorsque S augmente ce qui provient du minimum local de l'absorption de HbO₂. Finalement, le spectre de réflectance augmente avec la saturation pour $\lambda >$ 600nm. La peau rougit lorsque S augmente, la coordonnée a^* augmente. En effet, l'absorption de HbO₂ est inférieure à celle de Hb, ce qui explique l'augmentation du facteur de réflectance lorsque la proportion de HbO₂ augmente.

S en $%$	L^*	a^*	b^*	h^*	C^*
50	67	10	12	52	16
70	68	11	13	50	17
90	68	12	13	47	18

Tab. 4.3 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* en fonction de la saturation en oxygène S.

Le tableau 4.3, donnant les coordonnées colorimétriques des spectres en fonction de S, montre une augmentation de a^* (axe bleu-rouge) avec S, correspondant donc à une augmentation de rouge dans la couleur. L'écart de couleur ΔE entre les spectres obtenus pour une saturation de 50% et 90% est de 3.09. Bien que cet écart soit faible, il est supérieur à 2 et peut donc être perçu par l'œil humain. Mais le paramètre S seul ne peut pas expliquer toutes les différences de couleur de peau.

Le domaine physiologique de la saturation en oxygène d'une peau humaine saine est compris entre 47% et 95%. Cependant, lorsque que le sang n'est plus oxygéné correctement (asphyxie, déficience du cœur...), ce taux d'oxygénation diminue davantage, ce qui augmente encore cet écart de couleur.

4.4 Concentration volumique de cellules sanguines

La concentration en cellules sanguines CS varie entre 1% et 5% en moyenne. Afin d'étudier son influence, on fixe les autres paramètres :

$$C = 1.5\%$$
 $S = 70\%$ $z_d = 2mm$ $z_e = 50\mu m$.

La figure 4.4 montre la variation du spectre de réflectance pour 3 valeurs de CS:1%,2% et 5%.

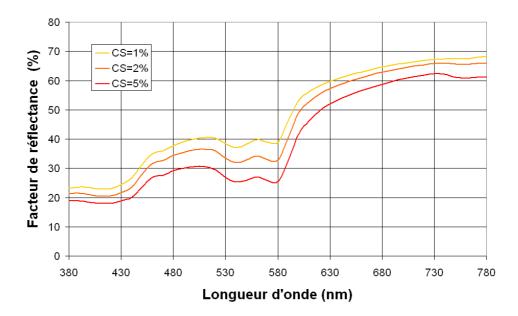


Fig. 4.4 – Influence de la concentration volumique en cellules sanguines du derme.

CS en %	L^*	a^*	b^*	h^*	C^*
1	71	8	14	59	16
2	68	11	13	50	17
5	63	14	11	38	18

Tab. 4.4 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* en fonction de la concentration en cellules sanguines CS.

Il est clair que la concentration volumique de cellules sanguines a une grande influence sur le spectre de réflectance. L'écart-type ϵ entre les courbes ayant pour concentration en cellules sanguines CS=1% et CS=5% est de 8.5%. Plus CS augmente et plus le spectre est translaté vers le bas. La peau est donc plus foncée, c'est-à-dire que la clarté L^* diminue, elle passe de 71 à 63. La coordonnée a^* est aussi très modifiée par l'augmentation de CS. Elle passe de 8 pour CS=1% à 14 pour CS=5%, correspondant donc à une couleur plus rouge lorsque CS augmente. L'écart de couleur ΔE calculé entre les deux spectres extrêmes est de 10.71. Ce paramètre est donc d'une grande importance en ce qui concerne la diversité des couleurs de peau.

4.5 Concentration volumique de mélanosomes

En général, la mélanine est considérée comme le composant responsable de la couleur de la peau. Il varie beaucoup entre les différents types de peau (caucasien, négroïde, méditerranéen...), de 1.5% à 43% (pour des peaux saines). En ce qui concerne le type caucasien, la concentration en mélanosomes C varie entre 1.5% et 7.5%. Afin d'étudier son influence, on fixe les autres

paramètres:

$$CS = 2\%$$
 $S = 70\%$ $z_d = 2mm$ $z_e = 50\mu m$.

La figure 4.5 montre la variation du spectre de réflectance pour 4 valeurs de $C:1.5\%,\ 3\%,\ 5\%$ et 7.5%.

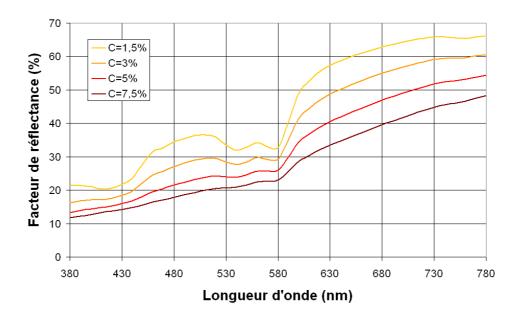


Fig. 4.5 – Influence de la concentration volumique en mélanosomes de l'épiderme.

C en $%$	L^*	a^*	b^*	h^*	C^*
1.5	68	11	13	50	17
3	63	10	15	55	18
5	59	9	15	58	18
7.5	55	8	14	60	16

Tab. 4.5 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* en fonction de la concentration en mélanosomes C.

On observe effectivement un grand écart entre les spectres, l'écart-type ϵ est de 17.7% entre les courbes extrêmes. Tout d'abord, le spectre de réflectance est translaté vers le bas quand la concentration des mélanosomes augmente. La peau est donc plus foncée, la clarté L^* tombant de 68 pour $C{=}1.5\%$ à 55 pour $C{=}7.5\%$. De plus, le spectre est lissé lorsque C augmente. En effet les structures entre 430nm et 540nm et à 560nm sont atténuées jusqu'à presque disparaître lorsque C devient très élevé. Ces structures résultent de la présence du sang dans le derme. Lorsqu'il y a trop de mélanosomes dans la couche épidermique, la lumière est absorbée avant d'atteindre le derme ou est absorbée à sa sortie du derme, ce qui diminue l'influence du sang sur le spectre de réflectance. L'augmentation de la concentration de mélanosomes change la teinte h^* de la peau

qui varie de 50 à 60. L'écart de couleur ΔE entre les spectres obtenus pour C=1.5% et C=7.5% est de 12.86. Le paramètre C a donc une influence importante sur les spectres de réflectance, il modifie l'allure des spectres ainsi que leur "hauteur".

4.6 Conclusions

La modélisation permet d'étudier l'influence de chacun des paramètres sur la couleur de la peau indépendamment les uns des autres. Le tableau 4.6 résume l'incidence de chaque variable sur la couleur de la peau. Les paramètres variables sont en gras et la dernière colonne montre l'écart de couleur ΔE entre les spectres obtenus à partir des valeurs extrêmes de ces variables.

$z_d \text{ (mm)}$	$z_e (\mu m)$	S (%)	CS (%)	C (%)	ΔE
1-2	50	70	2	1.5	1.34
2	40-70	70	2	1.5	1.66
2	50	50-90	2	1.5	3.09
2	50	70	1-5	1.5	10.71
2	50	70	2	1.5 - 7.5	12.86

Tab. 4.6 – Influence de chaque paramètre sur l'écart de couleur calculé entre les spectres simulés pour les valeurs extrêmes de la variable flottante (en gras).

Les deux premiers paramètres, les épaisseurs du derme z_d et de l'épiderme z_e n'entraînent pas un écart de couleur ΔE suffisamment important pour expliquer la diversité des couleurs de peau.

La saturation en oxygène du sang S contribue à la couleur, mais faiblement. Elle permet d'expliquer des changements dans les structures du spectre entre 430nm et 540nm et à 560nm. Les deux derniers paramètres, les concentrations en cellules sanguines CS et en mélanosomes C, ont une grande influence sur les spectres de réflectance. Ils permettent d'expliquer les modifications d'allure de spectres et de "hauteur". La clarté de la couleur de la peau ainsi que de la teinte dépendent principalement de ces deux paramètres.

La diversité des couleurs de peau caucasienne saine dépend donc principalement des concentrations en mélanosomes C, en cellules sanguines CS et de la saturation en oxygène du sang S. Ce sont ces trois paramètres qui seront recherchés dans le traitement du problème inverse, décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Problème inverse

C. Magnain, M. Elias and J.M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method: inverse problem", J. Opt. Soc. Am. A 25 No. 7, pp. 1737-1743 (2008).

Comme nous l'avons vu précédemment, la couleur de la peau dépend principalement de 3 paramètres :

- la concentration volumique de mélanosomes C.
- la concentration volumique de cellules sanguines CS,
- la saturation en oxygène du sang S,

La modélisation a permis d'étudier quantitativement l'influence de chacun de ces paramètres.

La résolution du problème inverse consiste à déterminer ces 3 paramètres à partir d'un spectre de réflectance diffuse mesuré au CARY sur une peau réelle [Magnain et al., 2008]. Pour cela, ce spectre est comparé numériquement à une base de données générée grâce à la modélisation précédente (section 5.1). La comparaison se fait par minimisation d'une fonction dépendante de la différence entre le spectre mesuré et les spectres simulés (section 5.2). Cette fonction peut être la différence géométrique des deux spectres, c'est-à-dire l'écart-type ϵ (section 5.2.1). Cette fonction peut aussi être liée aux coordonnées colorimétriques des spectres considérés, c'est-à-dire l'écart de couleur ΔE (section 5.2.2). Les deux méthodes sont ensuite comparées afin de trouver celle qui est la mieux adaptée à notre problème (section 5.2.3).

La résolution du problème inverse permet de déterminer les paramètres physiologiques de la peau de façon non destructive contrairement aux biopsies nécessaires pour déterminer la concentration volumique de mélanosomes.

5.1 Base de données

Quelque soit la méthode utilisée pour déterminer les paramètres C, CS et S, minimisation de ϵ ou minimisation de ΔE , une base de données de spectres de référence doit être générée par modélisation.

Le modèle utilisé est celui des 22 couches dans lequel l'épaisseur de l'épiderme et du derme sont fixées à leurs valeurs les plus couramment rencontrées :

$$z_e = 50 \mu m,$$
 $z_d = 2mm.$

Les spectres de référence sont simulés pour toutes les combinaisons possibles entre 7 concentrations de mélanosomes C, 7 concentrations de cellules sanguines CS et 3 saturations en oxygène du sang S:

- $-C:[0.01\%\ 1.5\%\ 3\%\ 4.5\%\ 6\%\ 7.5\%\ 9\%]$
- $-CS:[0.5\% \ 2\% \ 2.75\% \ 3.5\% \ 4.25\% \ 5\% \ 9\%]$
- -S:[50% 70% 90%]

À partir de ces 147 spectres de référence composant la base de données, une infinité de spectres ayant comme caractéristique l'une des combinaisons (C; CS; S) peut être déterminée par interpolation grâce à la fonction DQD3VL de la librairie IMSL utilisant une interpolation quadratique. Ceci est faisable grâce à la variation monotone et "lisse" des spectres de réflexion diffuse en fonction des trois paramètres C, CS et S. Tous ces spectres sont ensuite comparés au spectre mesuré de la peau réelle. Les domaines de variation de C et CS sont étendus aux extrémités par deux valeurs, [0.01%, 9%] pour C et [0.5%, 9%] pour CS afin d'éviter les extrapolations non pertinentes. En ce qui concerne la saturation en oxygène, ce paramètre ayant moins d'influence sur le spectre que les deux autres, seules 3 valeurs sont prises en compte dans la base de données.

5.2 Méthodes de résolution du problème inverse

Pour comparer des spectres entre eux, deux méthodes peuvent être utilisées. Elles reposent sur la minimisation d'une fonction reflétant la différence entre deux spectres. Cette fonction peut être l'écart-type ϵ , la différence géométrique entre deux courbes, ou l'écart de couleur ΔE calculé à partir des coordonnées colorimétriques des spectres.

La minimisation de la fonction utilise une méthode de quasi-Newton employé dans la fonction DUMINF de la bibliothèque IMSL du langage Fortran. Elle permet de déterminer la valeur de paramètres C, CS et S correspondant au meilleur ajustement en quelques secondes. La résolution du problème inverse est donc beaucoup plus rapide que le problème direct de modélisation.

5.2.1 Minimisation de l'écart-type

L'écart-type entre le spectre de peau réelle, $R_{inconnu}(\lambda)$ et chaque spectre de référence ou interpolé $R_{ref}(\lambda)$ est défini comme :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} (R_{inconnu}(\lambda_i) - R_{ref}(\lambda_i))^2}{i_{max} - 1}},$$
(5.1)

où i_{max} est le nombre de longueurs d'onde sur lequel l'écart-type est calculé. Les spectres contiennent 41 longueurs d'onde, de 380nm à 780nm avec un pas de 10nm.

Dans un premier temps, la méthode de la minimisation de l'écart-type est validé en utilisant comme spectres inconnus 21 spectres simulés par ETR avec des valeurs de paramètres C, CS et S connues et différentes de celles utilisées pour établir les spectres de référence. Les erreurs relatives moyennes sur les 21 spectres entre les valeurs déterminées par la minimisation de l'écart-type et les valeurs utilisées pour la modélisation sont les suivantes :

$$\frac{\Delta C}{C} = 1.4\%$$
 $\frac{\Delta CS}{CS} = 4.9\%$ $\frac{\Delta S}{S} = 1.9\%.$

Un très bon accord est obtenu par cette méthode. L'interpolation est donc bien effectuée, ce qui permet de déterminer les valeurs de C, CS et S avec une bonne précision.

Comme nous l'avons vu lors de la validation du modèle, les spectres simulés s'écartent davantage des spectres mesurés dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Ce phénomène peut venir des propriétés optiques utilisées des cellules sanguines. En effet pour utiliser la théorie de Mie, les cellules sanguines sont supposées sphériques, avec un volume équivalent au volume réel. En réalité, les cellules sanguines sont des disques biconcaves. Une comparaison a été faite par Steinke et al. entre la théorie de Mie et une expérience de diffusion de la lumière sur les cellules sanguines [Steinke and Shepherd, 1988]. La théorie de Mie permet de bien évaluer la section efficace de diffusion C_{dif} de ces centres diffuseurs. Cependant, le facteur d'anisotropie g est surévalué. La partie de lumière diffusée vers l'avant, $s_{avant} = s.g$, est donc aussi surévaluée, ce qui entraîne une surestimation du facteur de réflectance. Cette surestimation est encore plus marquée dans les grandes longueurs d'onde où la diffusion du derme et donc des cellules sanguines est prédominante.

En outre, la différence entre les spectres aux grandes longueurs d'onde ne conduit pas une grande différence de couleur. En effet, bien que la couleur soit calculée sur tout le spectre du visible, l'œil humain et donc l'observateur standard utilisé dans le calcul des coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* (voir Annexe B) est peu sensible à ces longueurs d'onde.

L'écart-type entre deux spectres peut donc être calculé sur l'ensemble du domaine visible

[380nm; 780nm] ou sur un domaine réduit [380nm; 600nm] pour tenir compte de la surestimation de la diffusion des cellules sanguines et du manque de sensibilité de l'œil humain. La figure 5.1 montre un spectre mesuré d'une peau réelle (trait plein) et les spectres modélisés à partir des paramètres déterminés par la minimisation de l'écart-type calculé sur [380nm; 780nm] (carrés bleus) et [380nm; 600nm] (triangles verts). Le spectre est mieux ajusté jusqu'à 630nm environ lorsque le domaine considéré pour le calcul de l'écart-type est réduit.

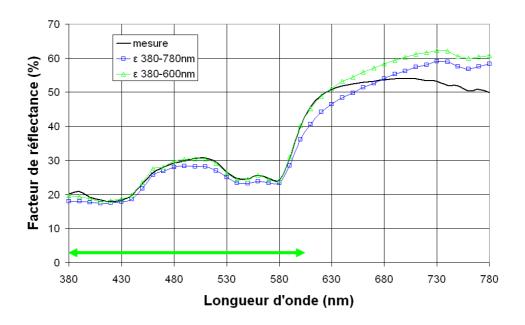


FIG. 5.1 – Résultats du problème inverse pour un spectre de peau réelle (trait plein), la minimisation de l'écart-type est effectué sur le domaine [380nm-780nm] (carrés bleus) et [380nm-600nm] (triangles verts).

Le tableau 5.1 présente les paramètres déterminés par la minimisation de l'écart-type calculé sur les deux domaines de longueurs d'onde ci-dessus pour le spectre mesuré précédent.

paramètres	[380nm; 780nm]	[380nm; 600nm]
C	1.5	1.13
CS	6.85	6.21
S	49.15	63.65
ϵ	3.44	0.51

TAB. 5.1 – Paramètres obtenus par la minimisation de l'écart-type ϵ calculé sur les domaines [380nm; 780nm] et [380nm; 600nm] et les valeurs de ϵ pour un spectre de peau réelle.

Les paramètres C, CS sont un peu différents. On observe une différence plus importante pour S mais sa valeur reste dans le domaine physiologique de ce paramètre. Cependant, l'écart-type est plus faible lorsque le domaine réduit [380nm; 600nm] est retenu. Ceci est le cas pour tous les

spectres mesurés sur des peaux réelles.

5.2.2 Minimisation de l'écart de couleur

La deuxième méthode employée pour la résolution du problème inverse est la minimisation de l'écart de couleur ΔE entre le spectre inconnu et les spectres de la base de données. L'écart de couleur entre le spectre inconnu $R_{inconnu}$ et un spectre de référence ou interpolé R_{ref} est calculé à partir de leurs coordonnées colorimétriques :

$$\Delta E = \sqrt{(L_{inconnu}^* - L_{ref}^*)^2 + (a_{inconnu}^* - a_{ref}^*)^2 + (b_{inconnu}^* - b_{ref}^*)^2}.$$

Tout d'abord, la méthode de la minimisation de l'écart de couleur est validée en utilisant 21 spectres simulés comme spectres inconnus. Ceux-ci ont été simulés par ETR avec des valeurs de paramètres C, CS et S connues et différentes de celles pour établir les spectres de référence. Les erreurs relatives moyennes sur les 21 spectres entre les valeurs déterminées par la minimisation de l'écart-type et les valeurs utilisées pour la modélisation sont les suivantes :

$$\frac{\Delta C}{C} = 2.8\%$$
 $\frac{\Delta CS}{CS} = 3.4\%$ $\frac{\Delta S}{S} = 3.7\%.$

Un bon accord est obtenu par cette méthode bien que les erreurs relatives soient supérieures à celles trouvées pour la méthode de la minimisation de l'écart-type, sauf pour CS.

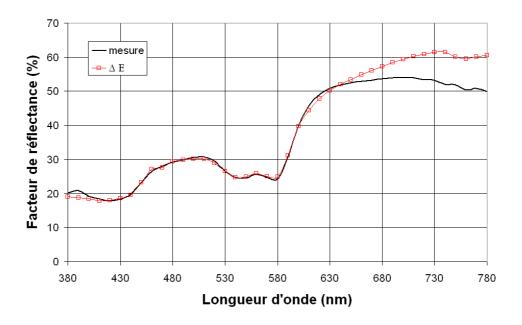


FIG. 5.2 – Résultats du problème inverse pour un spectre de peau réelle (trait plein), le spectre déterminé par la minimisation de l'écart de couleur (carrés).

La figure 5.2 montre le même spectre mesuré sur une peau réelle que dans la section précédente et le spectre modélisé obtenu par minimisation de l'écart de couleur pour les valeurs suivantes :

$$C = 1.1\%$$
 $CS = 6.2\%$ $S = 63.6\%$.

L'écart de couleur ΔE entre ces deux spectres est nul malgré la double précision utilisée lors de la programmation puisque l'écart principal se trouve dans les grandes longueurs d'onde où l'œil n'est pratiquement pas sensible. Les valeurs des paramètres obtenus sont proches de celles obtenues par la première méthode avec un domaine de longueurs d'onde réduit.

5.2.3 Choix de la méthode

Pour déterminer la méthode la plus efficace et la plus pertinente, les deux méthodes de minimisation sont comparées. Le seul critère de validation des méthodes à notre disposition est malheureusement le domaine physiologique de variation de chacun des paramètres :

- $-C \in [1.5\% 7.5\%]$
- $-CS \in [1\% 5\%]$
- $-S \in [47\% 95\%]$

Onze spectres mesurés sur des peaux caucasiennes réelles sont utilisés comme spectres inconnus par notre logiciel. Le tableau 5.2 montre les valeurs des trois paramètres C, CS et S des 11 spectres obtenus par les deux méthodes de résolution du problème inverse, la minimisation de l'écart-type ϵ sur le domaine [380nm; 600nm] et la minimisation de l'écart de couleur ΔE .

méthode	spectre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C	1.7	2.1	1.6	8.3	2.6	1.4	1.3	2.1	1.8	2.6	1.1
ϵ	CS	1.1	2.2	6.4	2.3	6.7	1.7	1.7	1.3	0.8	1.0	6.2
	S	67.5	85.9	59.4	103.5	81.1	88.0	62.0	35.2	46.9	37.3	63.6
	C	1.7	3.0	2.2	9.4	4.0	1.8	1.4	2.2	1.8	2.5	1.4
ΔE	CS	1.1	1.3	5.4	0.7	4.5	1.4	1.6	1.1	0.7	1.0	5.6
	S	81.4	131.1	64.4	173.0	108.9	112.0	10.2	25.3	29.2	30.6	60.5

TAB. 5.2 – Détermination des paramètres correspondant aux 11 spectres de réflectance mesurés pour les deux méthodes.

Les valeurs des concentrations en mélanosomes et en cellules sanguines, respectivement C et CS, pour les deux méthodes sont généralement voisines ou contenues dans le domaine physiologique. Aucune conclusion ne peut être tirée de ces deux paramètres.

En revanche, la valeur de la saturation en oxygène S dépend de la méthode utilisée pour résoudre le problème inverse. Ces valeurs sortent parfois des limites du domaine physiologique défini tel que $S \in [47\%; 95\%]$. La figure 5.3 représente les valeurs de la saturation en oxygène du

sang S obtenues par les deux méthodes : la minimisation de ΔE (disques noirs) ou de ϵ (disques blancs) pour ces mêmes 11 spectres. Les zones hachurées représentent les domaines de S non pertinentes, c'est-à-dire à l'extérieur domaine physiologique.

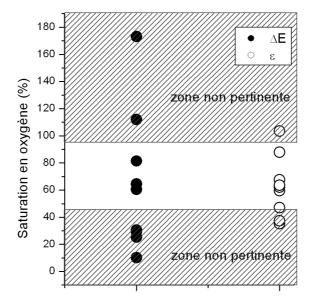


Fig. 5.3 – Valeurs de la saturation en oxygène S obtenues par la minimisation de l'écart de couleur ΔE (disques noirs) et par le minimisation de l'écart-type ϵ calculé sur le domaine [380nm; 600nm] (disques blancs).

Avec la méthode de la minimisation de l'écart-type, 8 valeurs de S sur 11 sont dans le domaine physiologique. Si l'on tient compte de l'erreur relative de 1.9% sur la saturation S, seuls deux valeurs de S sont hors limites, 103.5% et 37.3% ce qui reste proche du domaine physiologique.

Dans le cas de la minimisation de l'écart de couleur, toutes les valeurs sauf 3 sortent du domaine de validité. Contrairement à la méthode précédente, les valeurs non-pertinentes sont très éloignées du domaine de validité. Elles peuvent atteindre 173% et descendre jusqu'à 10.2%.

Les résultats les plus pertinents sont donc obtenus en utilisant la minimisation de l'écart-type ϵ calculé entre 380nm et 600nm. La figure 5.4 compare les quatre premiers spectres expérimentés de peaux caucasiennes du tableau 5.2 en trait plein et les spectres modélisés à partir des paramètres déterminés par la minimisation de l'écart-type sur le domaine de longueurs d'onde réduit.

Les spectres modélisés 1, 2 et 3 ont un bon accord avec les spectres mesurés et ce bon accord se retrouve sur les résultats obtenus pour les sept autres spectres non montrés sur cette figure. Comme nous l'avons déjà remarqué, la modélisation surestime le facteur de réflectance aux grandes longueurs d'onde.

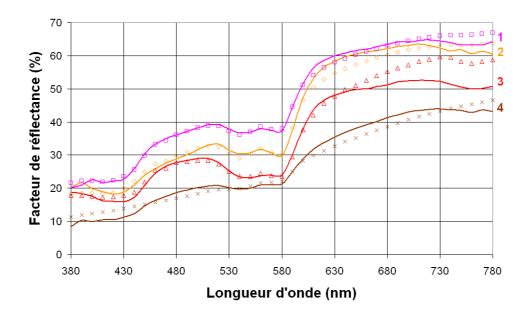


FIG. 5.4 – Les 4 premiers spectres du tableau 5.2 (traits pleins) et les spectres modélisés correspondant obtenus par minimisation de l'écart-type sur le domaine de longueurs d'onde réduit (symboles).

La valeur de la saturation en oxygène S obtenue pour le spectre 4, 103.5%, ne fait pas partie des valeurs du domaine physiologique. L'ajustement entre le spectre mesuré et le meilleur spectre modélisé n'est pas très bon comme le montre la figure 5.4. La concentration en mélanosomes C de cette peau est évaluée, 8.3%, ce qui ne correspond pas aux peaux caucasiennes que nous étudions et pour lesquelles C varie entre 1.5% et 7.5%. La peau mesurée était foncée, bronzée, ce qui se reflète sur les facteurs de réflectance du spectre qui sont faibles. Ceci montre une fois de plus les limites de notre modèle. Seules les peaux caucasiennes, faiblement concentrées en mélanosomes, sont simulables avec ce modèle.

5.3 Conclusions

La résolution du problème inverse, c'est-à-dire la détermination des concentrations de mélanosomes C, de cellules sanguines CS et de la saturation en oxygène S à partir de spectres de réflexion diffuse, repose sur la minimisation de l'écart-type entre le spectre mesuré et les spectres d'une base de données. Cette base a été générée à l'aide de notre modèle optique de la peau pour toutes les combinaisons entre 7 différentes concentrations volumiques de mélanosomes C, 7 différentes concentrations volumiques de cellules sanguines CS et 3 différentes saturations en oxygène S. L'interpolation à partir de cette base permet de générer tout spectre ayant n'importe quelle combinaison (C,CS,S) compris dans leur domaine physiologique de validité respectif. L'écart-type est calculé sur le domaine de longueurs d'onde [380nm;600nm]. Cela permet d'éviter de

prendre en compte la surévaluation du facteur de réflectance simulé dans les grandes longueurs d'onde provenant de l'hypothèse selon laquelle les cellules sanguines sont sphériques. De plus, cette surévaluation ne change pas fondamentalement la couleur étant donné que l'œil est peu sensible dans ce domaine.

La modélisation nous a permis d'évaluer la concentration de mélanosomes, de cellules sanguines et la saturation en oxygène avec une simple mesure spectroscopique. Aucun prélèvement n'a été nécessaire, cette méthode est sans contact et quasi-immédiate.

L'évolution de la couleur de la peau et de sa composition peut alors être étudiée en temps réel en fonction de différents paramètres telles que la température ambiante, l'exposition aux UV (bronzage), l'effort, la localisation sur le corps...

Troisième partie

Représentation des carnations dans les œuvres d'art

Introduction

Cette thèse a été effectuée au sein du groupe "Optique et Art" de l'INSP dont le domaine d'étude privilégié est le développement de méthodes théoriques et expérimentales de la physique appliquées aux œuvres d'art. Il était donc naturel de comparer les résultats obtenus sur la peau réelle et sur les carnations en art, plus particulièrement les peintures de chevalet. Ce travail se justifie par deux raisons principales. Tout d'abord, du point de vue histoire de l'art, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude synthétique sur l'évolution des carnations au cours des siècles, en dehors de quelques textes anciens datant de l'Antiquité et du Moyen-âge [Pline l'Ancien, Cennini, 1933, Théophile]. À partir de ces textes, nous avons cependant esquissé un début d'étude en se focalisant uniquement sur les matériaux utilisés au cours du temps pour représenter les carnations (section 1.1). La deuxième raison, qui nous a poussée à entreprendre cette étude, porte sur un certain nombre de points communs entre la peau réelle et sa représentation en art (section 1.2). Dans les deux cas, il s'agit de couches stratifiées plus ou moins complexes, visant à reproduire le même aspect visuel qui se traduit par une étonnante similitude des spectres de réflexion. La diffusion de la lumière, que ce soit dans la peau ou dans les carnations, est soumise aux mêmes lois physiques, le même modèle peut donc être appliqué à ces deux cas. Se pose alors la question de la comparaison de la stratigraphie ainsi que des centres diffuseurs (mélanosomes et pigments).

Dans une première étape, une étude *in situ* réalisée dans différents musées sur plusieurs œuvres d'art, mais aussi bibliographiques, montre que la nature du pigment utilisé pour la couche superficielle a peu changé au cours des siècles. En revanche, les techniques picturales ont beaucoup évolué, en particulier les liants utilisés, qui, comme nous le verrons, a une grande influence sur l'aspect visuel de la peinture, c'est-à-dire sur la brillance et la couleur.

L'étude expérimentale de l'influence du liant ne peut pas être réalisée à partir des œuvres d'art, la composition même des couches picturales étant trop complexe et souvent inconnue. En conséquence, nous avons fait appel au peintre Jean-Pierre Brazs pour la réalisation d'échantillons d'étude, de composition connue et contrôlée (section 2.1).

Dans une seconde étape, nous avons appliqué différentes techniques expérimentales récentes afin de comparer quantitativement, en terme de brillance et de couleur, les phénomènes liés à la diffusion de la lumière par la surface et par le volume en fonction des différents liants utilisés au cours des siècles (sections 2.2 et 2.3).

Enfin, ces résultats seront nuancés en effectuant cette étude pour différents pigments dans ces mêmes liants et ainsi mettre en évidence l'influence du couple liant/pigment sur l'aspect visuel d'une carnation (section 2.4).

Chapitre 1

Les carnations dans les œuvres d'art

Le mot carnation a été inventé au 15° siècle pour décrire en peinture les "parties du corps qui paraissent nues et sans draperies" (définition du dictionnaire Littré). Il désigne donc le teint, la coloration et l'apparence des chairs d'une personne ou dans un tableau. Il trouve son origine dans le latin caro qui veut dire chair et l'italien carnagione qui veut dire teint.

Nous nous attacherons ici tout particulièrement aux carnations présentes dans les peintures de chevalet, peintures portables et laisserons de côté les peintures murales, les fresques, en Occident. Dans un premier temps, l'évolution des représentations de la peau au cours des siècles est abordée à partir des textes anciens, en recherchant les matériaux utilisés et les techniques picturales qui y sont décrites. Dans un second temps, nous comparerons la couleur des carnations de certaines œuvres d'art que nous avons pu étudier, couvrant une période s'étalant de la Haute Antiquité à nos jours.

1.1 Histoire de l'art des carnations

Cette approche est très parcellaire car sortant de notre cursus universitaire. À notre connaissance, une telle étude historique n'existe pas dans la littérature. Elle mériterait une étude beaucoup plus approfondie en collaboration avec un historien de l'art.

Durant la Grèce Antique, les peintures sur panneaux de bois étaient très répandues comme le dit Pline l'Ancien, écrivain et naturaliste latin (23-79 ap. JC) dans son œuvre encyclopédique Histoire naturelle, livre XXXV [Pline l'Ancien]. De nombreux portraits et peintures comprenant des figures humaines étaient peints en utilisant la technique de l'encaustique, à savoir une peinture à la cire, avec un très grand réalisme. Parmi les peintres grecs les plus remarquables de cette époque se trouvent Parrhasius et Zeuxis. Cependant le plus célèbre d'entre eux était Apelle (4° siècle av. JC). En plus de ses œuvres, qui étaient admirées par Alexandre Le Grand lui-même, il contribua de façon significative au progrès de la peinture mais aussi à la diffusion de son savoir par des écrits. Malheureusement, aucune peinture sur panneau de la Grèce Antique n'est parve-

nue jusqu'à nous.

En revanche, certaines peintures de la Haute Antiquité du monde romain ont survécu. Les premiers portraits sur panneau de bois découverts pour la plupart en 1988 par Flinders Petrie, égyptologue anglais, sont les portraits du Fayoum datant du 1° au 4° siècle. La figure 1.1 montre un de ces portraits, une femme nommée Klaudianè, retrouvé lors de fouilles à Antinoopolis et datant de 130 à 140 ap. JC.



Fig. 1.1 – Klaudianè, 130-140 ap. JC, encaustique sur bois, $37 \times 16.5 \,\mathrm{cm}$, Musée des Beaux Arts de Dijon.

Après avoir conquis l'Égypte en 30 av. JC, les Romains s'installèrent afin d'administrer cette province. La région du Fayoum était alors un carrefour des grands axes du monde antique. Les tableaux étaient des portraits funèbres fixés dans le réseau de bandelettes de la momie au-dessus de la tête du mort. Ils représentaient toutes les classes du peuple égypto-romain, des plus riches aux plus modestes. Le portrait du Fayoum était lié au rite funéraire égyptien influencé par celui de Rome. Ils étaient donc entre deux cultures [Jacques-Edouard Berger Foundation,] :

Entre le corps impérissable de l'Égyptien et la chair vulnérable du Romain, le portrait du Fayoum commet un double aveu : la nostalgie d'un monde qui ignorait la séparation de la vie et de la mort, l'avènement d'un autre monde qui en dépit du fracas des batailles et de la clameur des dieux, soit que l'histoire compte ses jours et qu'à jours comptés répond l'irrévocable figure du destin.

Les portraits étaient peut-être peints du vivant de leur personnage et pouvaient être accrochés dans les maisons en attendant de prendre leur dernier sens, ou bien peints après le décès pour célébrer le rite funéraire. Aucune information ne permet aujourd'hui de trancher [Bailly, 2000]. Ils étaient de taille réelle. La technique la plus utilisée pour peindre ces portraits était l'encaustique, c'est-à-dire une peinture à base de cire d'abeille chaude qui donnait des couleurs brillantes et un modelé délicat. Le support, le plus souvent des panneaux de bois ou de la toile, était recouvert d'un gesso blanc (couche de préparation) à base de carbonate ou sulfate de calcium sur lequel était appliqué l'encaustique. Les pigments bruns mélés à l'encaustique pour les carnations étaient des ocres naturelles.



FIG. 1.2 – *La vierge à l'enfant*, Giotto, v.1320, détrempe sur bois, 85.5x62cm, National Gallery of Art, Washington (D.C.).

Avec le Moyen-âge vient l'expansion du christianisme et l'art n'échappe pas cette influence. Avec l'époque romane vient l'expansion des peintures sur panneau et des retables. Les sociétés occidentales de la fin du Moyen-âge étant plus riches mais aussi plus cultivées ont permis aux peintres d'élargir le cercle des commanditaires. Bien que la technique de l'encaustique perdure

au Moyen-âge, ce sont les détrempes, ou temperas, qui sont privilégiées. Presque toutes les peintures de chevalet occidentales utilisent ces techniques. Elles consistent principalement à utiliser de l'eau mélangée à de la colle (animale ou végétale), à de la gomme ou à de l'œuf. La vierge à l'enfant de Giotto, peint vers 1320, est un exemple de peinture à la détrempe (fig.1.2). Les temperas à l'œuf étaient très appréciées pour leurs couleurs mordantes et vives.

Deux écrits nous sont parvenus sur les techniques picturales utilisées au Moyen-âge. Chacun d'eux consacre quelques chapitres sur la façon de peindre les visages. Le premier est celui du moine Théophile (fin 11°, début 12°) dans son *Traité des arts divers* [Théophile]. La technique décrite est principalement celle de la détrempe à la colle. Le deuxième est celui de Cennino Cennini (1370-1440) et son manuscrit *Il libro dell'Arte* [Cennini, 1933]. Il est fait référence à la façon de peindre les visages à la tempera à l'œuf. Un bref résumé de ces écrits est présenté ci-dessous.

Le moine Théophile consacre les 13 premiers chapitres de son traité de la peinture dans son ouvrage à la représentation des carnations [Théophile]. La couleur dite "chair" est appliquée tout d'abord sur l'ensemble du visage et des parties du corps apparaissant nues. Elle se compose tout d'abord de céruse (blanc de plomb) brûlée de couleur jaune verdâtre, de céruse blanche et de cinabre (pigment rouge à base de sulfure de mercure). Les variations des couleurs de peaux sont modulées par les proportions de ces deux derniers pigments. Pour les visages pâles, un peu de vert foncé est ajouté à la couleur chair. Puis les ombres, les lumières et le rosé de la peau sont appliqués sur cette couche. Tout d'abord le "posch", mélange de couleur "chair", de vert foncé et de rouge permet d'indiquer des zones plus sombres telles que les narines, les yeux, les tempes et permet aussi de faire les ombres du visage. Ensuite une couleur rosée, à base de couleur chair, de cinabre, sert à souligner par exemple la bouche, le nez et le cou entre autres. Pour finir, la couleur dite "lumière", mélange de couleur "chair" et de céruse blanche, marque les parties saillantes du visage telles que la longueur du nez, les narines, la bouche et le front.

Cennino Cennini (1370-1440), peintre toscan, explique comment peindre des visages dans *Il libro dell'Arte* au chapitre 147 avec la technique de la tempera à l'œuf [Cennini, 1933]. Il recommande tout d'abord d'appliquer deux couches de "verdaccio", mélange de blanc de plomb et de terre verte, sur l'ensemble du visage, puis d'utiliser un mélange de blanc de plomb et de vermillon de trois teintes différentes pour peindre les carnations, la plus foncée servant pour les zones ombrées et la plus claire pour les zones plus éclairées dues au relief. Ce procédé est assez similaire à celui proposé par le moine Théophile. Cependant il différencie la carnation des jeunes hommes de celle des personnes âgées par le choix de l'œuf utilisé. Les jaunes des œufs trouvés en ville sont pour lui plus blancs et correspondent mieux à une jeune carnation alors que ceux des œufs trouvés en campagne sont plus rouges et sont de fait mieux adaptés à des carnations de vieilles personnes.

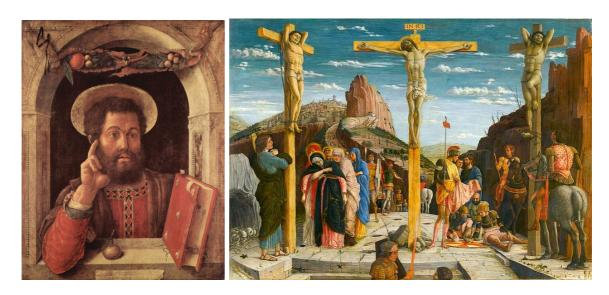


Fig. 1.3 – À gauche : Saint Marc, Andrea Mantegna, 1447-1448, tempera à la caséine sur bois, 82x63.7cm, Museum Städel, Francfort. À droite :La crucifixion, Andrea Mantegna, 1456-1459, tempera sur bois, 96x76cm, Musée du Louvre, Paris.

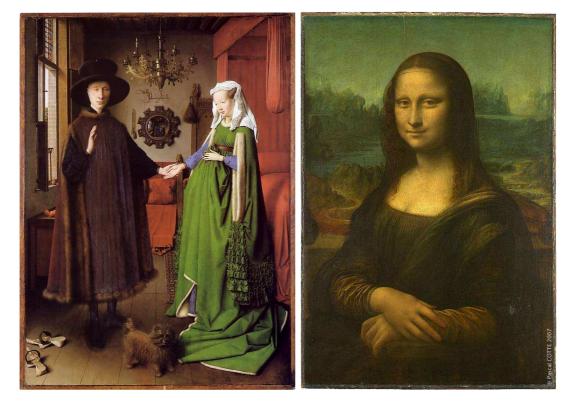


FIG. 1.4 – À gauche : $Les\ époux\ Arnolfini$, Jan van Eyck, 1434, huile sur bois, 82x59.5cm, National Gallery, Londres. À droite : $La\ Joconde$, Léonard de Vinci, 1503-1506, huile sur bois, 77x53cm, Musée du Louvre, Paris, ©P. Cotte.

La peinture atteint son apogée à la Renaissance (du 14° siècle au 17° siècle), qui est considérée comme l'âge d'or. La représentation des figures humaines dans la peinture a beaucoup évolué grâce à l'étude de l'anatomie, des proportions et des perspectives. Léonard de Vinci (1452-1519) a contribué de façon significative à cette évolution en disséquant des cadavres humains afin d'étudier par exemple les muscles et les tendons. D'un point de vue plus artistique, il s'est aussi intéressé aux effets de l'âge et des émotions sur l'homme. Tous ses dessins et ses travaux se trouvent dans ses carnets de notes, appelés "codex". Ceux-ci contiennent aussi un traité sur la peinture. Bien que les détrempes et les temperas soient encore utilisées comme le montrent les tableaux de Mantegna présentés sur la figure 1.3, une innovation cruciale va changer la manière de peindre. Il s'agit de l'utilisation de l'huile comme liant. Bien que celle-ci était utilisée depuis plusieurs siècles, son long temps de séchage la rendait peu populaire. Les Primitifs Flamands, dont van Eyck (1375-1440) et van der Weyden (1399-1464), y ajoutèrent un siccatif et faisaient chauffer le mélange accélérant ainsi le séchage du liant. Grâce à cette découverte, les Primitifs Flamands ont développé la technique picturale du glacis. Il s'agit de superposition de fines couches de peinture à l'huile faiblement concentrées en pigment. La modulation de la clarté se fait en faisant varier le nombre de couches et non plus par adjonction de pigments blancs ou noirs. Ce procédé a été utilisé principalement dans les draperies. Les époux Arnolfini de Jan van Eyck (1434) en est un parfait exemple (fig.1.4). La couleur semble provenir de l'intérieur de la peinture, les couleurs atteignent ainsi une saturation (pureté) impossible à obtenir à partir de mélanges pigmentaires [Simonot et al., 2004]. Cependant, à notre connaissance, il faut attendre Leonard de Vinci et la Joconde, peinte à Florence entre 1503 et 1506 (fig.1.4) pour voir cette technique appliquée aux carnations. Vasari rapporte en 1550 qu'un peintre italien, Antonello da Messina après avoir séjourné en Flandres a propagé la technique des glacis à ses amis peintres italiens dont Léonard de Vinci faisait partie [Vasari]. Il a été montré scientifiquement que la carnation de Mona Lisa était faite d'un glacis de terre d'ombre brûlée reposant sur une couche composée de 99% de blanc de plomb et de 1% de vermillon [Elias and Cotte, 2008]. Cette technique décrit le sfumato, nom inventé plus de cent ans après la création de l'œuvre pour traduire le mystère de cette peinture.

Après la Renaissance et le développement de la peinture à l'huile, les innovations en matière de peinture viennent des découvertes de la chimie de synthèse organique et de la révolution industrielle. Pour les œuvres de chevalet, on trouve par exemple des peintures à base de liants acryliques et vinyliques. Celles-ci ont des temps de séchage très rapides et permettent de réaliser les mêmes techniques de peinture que celles développées par les Primitifs Flamands. De plus, l'industrialisation a permis le développement des peintures en tube contenant des liants variés (huile, gouache, acryliques...). De nouvelles teintes sont apparues sur le marché telles que, dans le cas qui nous intéresse, le "teint chair" ou "ocre de chair", chez Sennelier par exemple. Mais celles-ci sont loin de couvrir la palette des couleurs de peau, leur nuance. Ces teintes sont souvent faites actuellement d'oxyde de fer rouge et de blanc de titane, donnant une couleur rose.

Les techniques picturales ont évolué au cours des siècles, suivant les découvertes, les innovations et plus récemment l'industrialisation. Les pigments essentiellement utilisées pour peindre les carnations sont les ocres, les terres, le vermillon et des pigments blancs, ainsi que des terres vertes pour les ombres. Ceux-ci ont peu évolué au fil des époques. Cependant l'évolution des techniques picturales est très marquée. De la plus ancienne à la plus récente, les peintres utilisèrent l'encaustique (à base de cire), les détrempes, les temperas à l'œuf, la peinture à l'huile et finalement des peintures à base de liants synthétiques (acrylique et vinylique) bien que l'huile soit encore très largement utilisée.

1.2 Comparaison peau humaine / carnation en art

Nous avons eu la chance de participer à une campagne de mesures de plusieurs jours au musée des Beaux Arts de Dijon ainsi qu'au FRAC (Fond Régional d'Art Contemporain) de la même ville. Nous avons enfin eu accès à plusieurs œuvres dans l'atelier de restauration de peintures de chevalet du C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France). Les mesures de spectrométrie de réflexion diffuse ont ainsi été réalisées à l'aide de l'appareil portable développé à l'INSP (voir section 2.2.1b.) ou bien à partir de la caméra multispectrale développée par Lumière et Technologie [Elias and Cotte, 2008]. Elles nous permettent aujourd'hui de comparer les spectres et donc la couleur des carnations peintes à ceux d'une peau réelle. Elles nous permettent de plus d'identifier les pigments contenus dans la couche superficielle des peintures.



FIG. 1.5 – À gauche : La Vierge présentant l'enfant Jésus à St François d'Assises, Pierre Paul Rubens, 1618, huile sur bois, Musée des Beaux Arts, Dijon, ©ENSA Dijon. À droite : Mercæur, Marcia Hafif, v.1990, huile sur toile, FRAC de Dijon, ©ENSA Dijon.

1.2.1 Aspect visuel (spectres)

Les spectres de réflexion diffuse mesurés sur les carnations de plusieurs œuvres d'art de techniques picturales variées sont comparés à celui d'un spectre de peau réelle caucasienne sur la figure 1.6. Le spectre bleu foncé provient du portrait du Fayoum du 3° siècle ap. JC (fig.1.1), peint à l'encaustique avec une terre d'ombre brûlée. Le deuxième spectre (rose) provient de la Joconde peinte par Léonard de Vinci entre 1503 et 1506 avec une technique de glacis de terre d'ombre brûlée sur une couche de 99% de blanc de plomb et de 1% de vermillon (fig.1.4). La troisième œuvre étudiée est la Vierge présentant l'enfant Jésus à St François d'Assises de Pierre Paul Rubens (1577-1640) (fig.1.5) peinte à l'huile avec de la terre d'ombre et de l'ocre rouge en 1618 (spectre vert). Pour finir, une œuvre contemporaine, intitulée Mercœur et peinte vers 1990 par Marcia Hafif (fig.1.5), représente une carnation et est composée d'un mélange de trois couleurs à l'huile, probablement un rouge, un bleu et un jaune (spectre bleu turquoise).

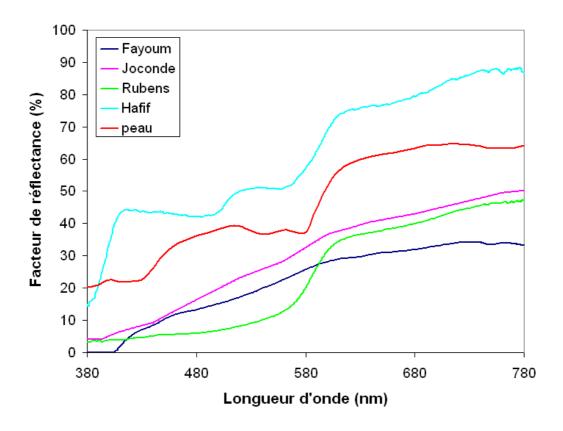


Fig. 1.6 – Spectres de réflexion diffuse obtenus sur 4 œuvres d'art de techniques picturales différentes et sur une peau réelle.

Tous ces spectres présentent comme premier point commun, un plateau plus ou moins prononcé après 600nm traduisant la couleur rouge des carnations. Pour une peau réelle, ce sont les cellules sanguines du derme ainsi que les mélanosomes de l'épiderme qui sont responsables de cette coloration. Deuxièmement, chacun des spectres présentent un point d'inflexion entre 560nm et 600nm correspondant au front d'absorption. Ces points d'inflexion sont plus marqués pour les œuvres de Pierre Paul Rubens et Marcia Hafif et très similaires à celui de la peau réelle. Pour finir, le spectre de la peau montre des extrema secondaires entre 430nm et 580nm dues à la présence du sang comme nous l'avons vu dans la partie II : une structure entre 430nm et 540nm ainsi qu'un pic à 560nm. Ceux-ci ne se retrouvent pas sur les spectres des carnations. Cependant, Marcia Hafif réussit à créer des extréma secondaires autour de 415nm et 530nm grâce au mélange pigmentaire.

L'utilisation de la terre d'ombre brûlée, bien que très répandue dans la représentation des carnations, ne permet pas l'obtention d'un spectre et donc d'une couleur proche de celle d'une vraie peau. Seul le plateau au-delà de 600nm se retrouve sur les spectres correspondant au portrait du Fayoum et à *Mona Lisa*. En revanche, l'ocre rouge utilisée par Rubens reproduit mieux le spectre d'une peau réelle. Le plateau est très prononcé comme il l'est pour le spectre de la peau. Le point d'inflexion se situe aux alentours de 580nm, ce qui est proche de celui de la peau. Cependant, les structures, se situant entre [430nm-580nm] et dues au sang, ne sont toujours pas présentes. Le mélange pigmentaire effectué par Marcia Hafif commence, quant à lui, à rendre compte du plateau et des structures liées au sang bien que les longueurs d'onde soient quelque peu décalées.

Les peintres cherchent à représenter de la façon la plus réaliste les peaux humaines et utilisent les moyens à leur disposition pour cela, les pigments, les liants et la manière de superposer les couches picturales.

1.2.2 Stratigraphie

Comme nous l'avons vu à la section précédente, les techniques picturales ont évolué au fil des siècles. Cependant, toutes ces techniques ont un point commun. Les peintres commencent généralement par une couche de préparation, un gesso blanc ou coloré, puis l'application de la couche picturale, mélange de liant et de pigments, en une ou plusieurs couches. La peinture est donc ce que l'on appelle une structure multicouche, tout comme la peau réelle où l'hypoderme, de couleur blanche, serait la couche de préparation et le derme et l'épiderme, contenant les pigments de la peau, les cellules sanguines et les mélanosomes, seraient les couches picturales.

La couleur de la peau et des carnations des œuvres d'art est le résultat de la diffusion de la lumière dans une structure multicouche contenant des centres diffuseurs (mélanosomes, cellules sanguines et pigments) baignant dans une matrice (milieu biologique et liant). Cette diffusion peut être modélisée par l'équation de transfert radiatif. La résolution cependant ne demande pas le même niveau de complexité. En effet, les centres diffuseurs présents dans la peau sont de tailles très variées selon la couche considérée, la structure même de la peau est plus complexe avec un

minimum de 7 couches à prendre en compte. La diffusion de la lumière nécessite donc de prendre en compte la variation angulaire de cette lumière et donc d'utiliser une méthode multiflux. En revanche dans les peintures, les pigments sont de tailles et de formes aléatoires au sein d'une même couche. Une étude sur les ocres a été réalisée par Elias et al.. L'analyse granulométrique par diffraction laser a ainsi montré une répartition en taille très étendue de ces pigments, comprise entre $1\mu m$ et $100\mu m$ [Elias et al., 2006]. On pose donc l'hypothèse qu'un pigment est un centre diffuseur sphérique lié à une fonction de phase isotrope, ce qui permet une simplification de la résolution de l'équation de transfert radiatif. Cette hypothèse a été appliquée pour l'étude de l'influence des couches sous-jacentes dans les peintures [Latour et al., 2007a] et pour l'étude de la technique picturale utilisée par Léonard de Vinci dans la Joconde [Elias and Cotte, 2008].

1.2.3 Composition de la couche superficielle

Au cours de cette thèse, les spectres de réflexion diffuse de carnations de différentes œuvres d'art ont été mesurés dans différents musées à l'aide du goniospectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion développé à l'INSP (section 2.2.1 b.). Cette mesure permet l'identification du pigment de la couche superficielle [Dupuis et al., 2002]. Les spectres sont comparés à une base de données spectrales de pigments de référence mesurés dans la même configuration. Le tableau 1.1 présente les résultats de l'identification des pigments pour 12 tableaux, peints entre 130 et 1990 (fig.1.1, 1.4, 1.5, 1.7, 1.8, 1.9 et 1.10).

Comme on peut le constater, la terre d'ombre, qu'elle soit naturelle ou brûlée, a été utilisée dans 9 œuvres d'art. L'ocre rouge et le mélange blanc de plomb/vermillon ont aussi été employés dans les peintures anciennes. Dans le cas de la peinture contemporaine, Mercœur, l'artiste a utilisé un mélange de trois couleurs. Comme cela a été vu dans la section précédente sur l'histoire de l'art, les pigments employés pour peindre les carnations ont peu évolué. Si les pigments sont toujours les mêmes, la technique picturale évolue.

En résumé, les spectres des carnations ont des points communs avec celui de la peau réelle et les pigments utilisés pour peindre ces carnations sont toujours les mêmes. L'évolution des carnations au cours des siècles ne vient donc pas des pigments utilisés mais des techniques picturales, et donc du liant, employées par les peintres. Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'influence de la nature du liant, sur l'aspect visuel des peintures, c'est-à-dire leur brillant et leur couleur.

Époque	Titre	Auteur	Lieu d'exposition	Pigments
130-140	Portrait du Fayoum		MBAD	terre d'ombre calcinée
XV° s.	La vierge de l'annonciation	Giovani di Paolo	MPPA	$vermillon + blanc \ de \ plomb$
XV°-XVI° s.	Christ couronné d'épines	Albrecht Bouts	MBAD	terre d'ombre naturelle ou brûlée
1488-1490	Dame à l'hermine	Léonard de Vinci	Musée Czartoryski	terre d'ombre brûlée
1503-1506	Mona Lisa	Léonard de Vinci	Louvre	terre d'ombre brûlée
XVI° s.		Titien	MBAD	terre d'ombre brûlée
XVI° s.	Le christ mort	Marco Palmezzano	MBAD	terre d'ombre
$ ext{XVI}^{\circ} ext{ s.}$	Suicide de Cléotâtre mordue par un aspic	Giampietrino	Louvre	terre d'ombre naturelle
XVI° s.	David tuant Goliath	Daniele da Volterra	Fontainebleau	terre d'ombre naturelle
1618	La vierge présentant l'enfant Jésus à St François d'Assises	Pierre Paul Rubens	MBAD	terre d'ombre ocre rouge
1620	Adam et Eve	Guido Reni	MBAD	terre d'ombre naturelle ou brûlée
~1990	Mercoeur	Marcia Hafif	FRAC	mélange pigmentaire (3 couleurs?)

TAB. 1.1 – Identification du pigment de la couche superficielle de différentes peintures. MBAD : Musée des Beaux Arts de Dijon, FRAC : Fond Régional d'Art Contemporain, MPPA: Musée du Petit Palais d'Avignon



FIG. 1.7 – À gauche : *La vierge de l'annonciation*, Giovani di Paolo , XV° s., Musée du Petit Palais d'Avignon. Au milieu : *Christ couronné d'épines*, Albrecht Bouts, XV°-XVI° s., Musée des Beaux Arts de Dijon, ©ENSA Dijon. À droite : *Dame à l'hermine*, Léonard de Vinci , 1488-1490, Czartoryski Museum, Cracovie.



FIG. 1.8 – À gauche : Titien, XVI° s., Musée des Beaux Arts de Dijon, ©ENSA Dijon. À droite : Suicide de Cléopâtre mordue par un aspic, Giampietrino, XVI° s., Musée du Louvre, ©RMN.

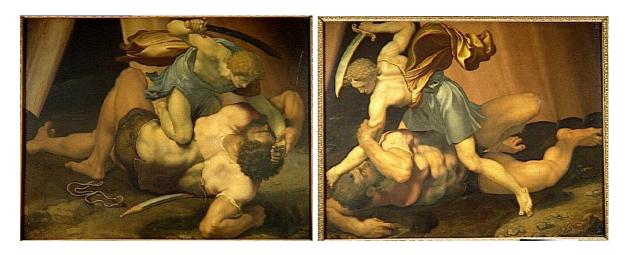


Fig. 1.9 – David tuant Goliath (recto et verso), Daniele da Volterra, XVI° s., œuvre sur ardoise, Musée de Fontainebleau, ©RMN.



FIG. 1.10 – À gauche : Adam et Eve, Guido Reni, 1620, Musée des Beaux Arts de Dijon, ©ENSA Dijon. À droite : Le christ mort, Marco Palmezzano, XVI° s., Musée des Beaux Arts de Dijon, ©ENSA Dijon.

Chapitre 2

Étude expérimentale de l'influence du liant sur l'aspect visuel des peintures

Les premières peintures sur panneau représentant des carnations, qui nous sont parvenues, datent du 1^{er} siècle ap. JC. Depuis cette époque, les pigments utilisés n'ont pas réellement évolué : on retrouve les terres, les ocres, le vermillon et blanc de plomb ainsi que des terres vertes et du noir pour les ombres, décrits par Pline et identifiés aujourd'hui dans de nombreuses œuvres. En revanche, les techniques picturales ont évolué au fur à mesure des découvertes, des inventions et certainement des demandes des commanditaires. Durant la haute Antiquité, les portraits du Fayoum étaient des peintures à l'encaustique. Au Moyen-âge, les tempera à la colle étaient préférées ainsi que les temperas à l'œuf pour le mordant des couleurs par exemple. Puis à la Renaissance, la découverte de l'huile chauffée mélangée à un siccatif par les Primitifs Flamands ont rendu la peinture à l'huile très populaire. Depuis de nouveaux liants, tels les liants acryliques et vinyliques, ont été introduits sur le marché. Ces différentes techniques picturales, qui diffèrent principalement par le liant utilisé, modifient l'effet visuel d'une œuvre d'art.

L'aspect visuel d'une peinture prend en compte la brillance et la couleur de celle-ci. La brillance est le résultat de la réflexion de la lumière par la surface de la peinture (diffusion de surface), alors que la couleur est principalement le résultat de la diffusion de la lumière dans le volume des couches picturales (diffusion de volume).

Pour pouvoir comparer les différentes techniques artistiques, il ne faut changer qu'un paramètre à la fois (la nature du liant ou celle du pigment), la concentration pigmentaire volumique devant rester la même. Il est donc exclu de réaliser cette comparaison directement à partir des œuvres d'art. Nous avons ainsi fait appel à l'artiste Jean-Pierre Brazs pour la réalisation d'échantillons témoins qui seront décrits dans une première partie (section 2.1). Dans une seconde étape, les méthodes expérimentales mises en œuvre pour comparer la diffusion de surface et la diffusion de volume de ces échantillons seront décrites ainsi que leurs techniques d'analyse (section 2.2). Les techniques utilisent des instruments développés à l'INSP (tomographie optique cohé-

rente, goniophotométrie, spectrométrie de réflexion diffuse) ainsi que des appareils commerciaux (brillancemètre, spectromètre CARY 5). Afin de pouvoir interpréter les résultats précédents, les propriétés optiques (indice de réfraction, cœfficients d'absorption k et de diffusion s) des composants sont nécessaires. Les techniques expérimentales utilisées pour ce faire seront décrites dans une troisième étape (section 2.3). La dernière partie sera consacrée aux résultats obtenus pour différents pigments, en comparant l'effet de chacun des liants (section 2.4). Ces résultats diffèrent sensiblement selon la nature du pigment et ils seront détaillés pigment par pigment.

2.1 Échantillons d'étude de Jean-Pierre Brazs

Pour mener à bien l'étude comparative quantitative, les échantillons doivent être tous composés de la même concentration pigmentaire volumique (CPV). Afin d'étudier l'influence du liant, des échantillons de peinture sont préparés par un peintre, Jean-Pierre Brazs, selon différentes techniques picturales. Cinq liants sont utilisés :

- 1. liant cellulosique (1 volume de méthylcellulose pour 25 volumes d'eau),
- 2. lait de cire (100g d'eau, 10g de cire et 5g de carbonate d'ammonium),
- 3. caparol (1 volume de caparol pour 6 volumes d'eau),
- 4. huile de carthame, seul liant non-aqueux (Sennelier), huile obtenue à partir des graines de carthame des teinturiers (ou faux safran),
- 5. tempera à l'œuf (1 volume de jaune d'œuf pour 1 volume d'eau).

Les pigments et mélanges pigmentaires choisis pour ces échantillons sont parmi ceux couramment utilisés pour peindre les carnations dans les œuvres d'art :

- A : Terre d'ombre brûlée de Chypre B (Dolci),
- B: Ocre rouge RFLES du Vaucluse (Ôkhra),
- C: mélange de terre d'ombre brûlée et de blanc de titane (de type rutile, Kremer),
- D : mélange d'ocre rouge et de blanc de titane.

Le blanc de titane, oxyde de titane TiO₂, a été substitué au blanc de plomb, qui est un pigment toxique. Pour les mélanges pigmentaires, les proportions entre le pigment coloré (terre d'ombre brûlée ou ocre rouge) et le blanc de titane sont de 30g de TiO₂ pour 1.5g de pigments. La pâte picturale (mélange liant+pigments) est préparée à base de 3g de pigments ou mélange pigmentaire et de 4ml de liant. Cette condition a été respectée par l'artiste à partir des seules concentrations volumiques pigmentaires dans le liant liquide. L'évaporation du solvant a cependant modifié cette CPV après séchage.

Les supports choisis pour les échantillons sont des morceaux de bois, appelés "médium" (de type aggloméré), de 10cm par 5cm sur lesquels une couche de préparation à base de gesso blanc est appliquée. Celle-ci est poncée afin d'obtenir une surface lisse. La peinture est ensuite appliquée

à l'aide d'un large pinceau. La figure 2.1 résume le mode de préparation des échantillons.



Fig. 2.1 – Schéma des échantillons.

Vingt échantillons sont ainsi préparés, pour chaque combinaison possible à partir des 5 liants et de 2 pigments seuls ou 2 mélanges pigmentaires différents. Une photographie des échantillons se trouve sur la figure 2.2.



Fig. 2.2 – Échantillons préparés à partir des 5 liants et de 2 pigments seuls ou 2 mélanges pigmentaires.

Visuellement, les échantillons possèdent un aspect différent selon le liant utilisé pour la pâte picturale. Tout d'abord, les échantillons diffèrent par leur brillance que l'on observe en les regardant sous différents angles pour une même illumination. La technique à l'huile de carthame donne un surface brillante alors que les autres techniques (liant cellulosique, lait de cire, caparol

et tempera à l'œuf) ont un aspect plus mat, leur aspect change peu selon l'angle d'observation. Cette différence de brillance est due à la diffusion de surface variant selon le liant utilisé et donc à une différence de rugosité de surface. Le seul liant non-aqueux, l'huile de carthame, se distingue à l'œil des autres liants, par la brillance de la surface obtenue. D'autre part, la couleur des échantillons pour un pigment donné varie selon le liant utilisé, ce qui peut être observé sur la figure 2.2. Les techniques picturales utilisant l'huile de carthame et la tempera à l'œuf conduisent à une couleur plus foncée que les trois autres liants. Cette différence de couleur est principalement due à la diffusion de volume.

Pour un même pigment, la brillance et la couleur des échantillons dépendent de la technique picturale et donc du liant. La diffusion de surface et de volume seront donc caractérisées et comparées pour un pigment donné, selon la nature du liant.

2.2 Analyse de la diffusion de la lumière

2.2.1 Diffusion de surface

Afin d'étudier la diffusion de surface des échantillons, plusieurs méthodes non destructives et déjà développées à l'INSP sont employées. Tout d'abord, la stratigraphie des peintures est imagée grâce à la tomographie optique cohérente (section a.) permettant ainsi de caractériser qualitativement leur état de surface et d'obtenir un ordre de grandeur de leur rugosité. Puis, la goniophotométrie permet de quantifier ces états de surface avec plus de précision (section b.). Finalement des mesures de brillance sont effectuées afin de relier l'état de surface et la brillance (section c.).

a. Tomographie optique cohérente

La tomographie optique cohérente (OCT) est une technique d'optique interférométrique permettant d'obtenir de façon non destructive des coupes stratigraphiques d'échantillons peu absorbants avec une résolution micrométrique. L'objectif est d'obtenir une image de la surface de nos échantillons et d'évaluer l'ordre de grandeur des caractéristiques de cette surface (rugosité r.m.s. et longueur de corrélation).

Principe L'OCT est basée sur un interféromètre de Michelson éclairé par une source de large bande spectrale. Seules les interfaces à l'intérieur de l'échantillon situées dans la zone de cohérence, définie par l'égalité des chemins optiques à la longueur de cohérence temporelle près (qui est inversement proportionnelle à la largeur spectrale de la source) vont donner lieu à des franges d'interférence. Dans le cas où l'on éclaire par une source de lumière blanche, cette longueur de cohérence est typiquement de l'ordre du micron. On obtient ainsi des coupes virtuelles à l'intérieur de l'échantillon avec une précision micrométrique.

Pour obtenir un système d'imagerie tridimensionnelle (Full field OCT) [Vabre et al., 2002, Dubois et al., 2004], on ajoute un objectif de microscope dans chaque bras et une caméra à la sortie de l'interféromètre afin d'enregistrer, pour une position axiale donnée de l'échantillon, une image (x, y). Cette configuration optique est appelée interféromètre de Linnik. En déplaçant axialement (z) le miroir pas à pas, on obtient une pile d'images $I_z(x, y)$ permettant de reconstruire l'échantillon en 3D.

Dispositif expérimental Une OCT a été développée à l'INSP par Gaël Latour dédiée à l'étude des œuvres d'art [Latour, 2007, Latour et al., 2007b]. À cette fin, le domaine de longueurs d'onde de l'éclairage se situe dans le visible et non dans l'infrarouge. Actuellement, l'OCT est en cours de développement afin d'obtenir une information spectrale sur les constituants des échantillons d'étude et donc de pouvoir au final identifier les composants des couches stratifiées des peintures de façon non-destructive, ce que le domaine de l'infrarouge ne permet pas de faire. Afin d'améliorer la stabilité du dispositif expérimental et de simplifier les réglages optiques en vue d'un futur instrument portable, les deux bras de l'interféromètre de Linnik sont réunis et remplacés par un objectif interférentiel dit de Mirau. Le principe d'un tel objectif est décrit figure 2.3. Il s'agit d'un objectif de microscope dans lequel se trouvent une lame séparatrice et un miroir de référence. La distance entre ces deux éléments est fixée de telle façon à avoir égalité des chemins optiques lorsque l'on met au point sur l'échantillon. Seul le réglage axial du Mirau est donc nécessaire pour superposer le plan de cohérence et le plan de mise au point.

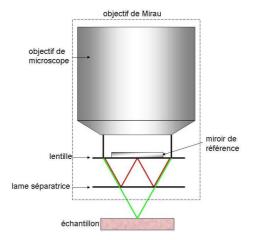


FIG. 2.3 – Principe de l'objectif de Mirau : une lame séparatrice et un miroir de référence sont placés dans un objectif de microscope. Les deux bras de l'interféromètre sont superposés et les chemins optiques (rouge et vert) sont égaux lorsque l'on met au point sur l'échantillon.

Le dispositif expérimental développé à l'INSP est présenté sur la figure 2.4.

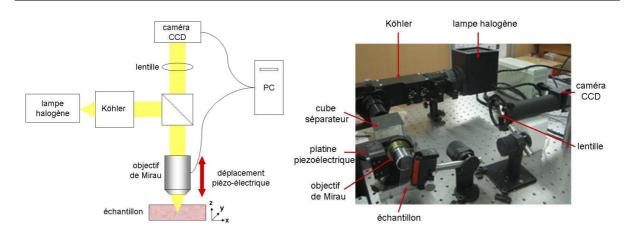


Fig. 2.4 – OCT plein champ dans le domaine du visible développée à l'INSP.

Une lampe halogène d'une puissance de 100W (Illuminateur en lumière réfléchie en L, IX2-RFAL) est utilisée comme source. Son spectre est celui d'un corps noir de température de couleur d'environ 3400 K. Elle possède donc une large bande spectrale dans le domaine du visible et une faible cohérence spatiale. Un système d'éclairage de Köhler permet d'obtenir un faisceau d'illumination homogène et parallèle. L'objectif de Mirau (Objective N PLAN H 20x, Basic interference unit et Interference attachment Mirau 20x, Leica) utilisé depuis peu possède un grandissement de 20 et une ouverture numérique de 0.4. Il a la particularité d'avoir quatre lames séparatrices de coefficients de réflexion différents (5%,25%,50% et 85%) interchangeables. C'est un avantage certain par rapport aux objectifs de Mirau classiques où le coefficient de réflexion équivalente du miroir de référence est de l'ordre de 90% (miroir en argent). Pour des échantillons faiblement réfléchissants tels que les peintures, cela entraînait un déséquilibre de l'intensité entre les deux bras de l'interféromètre et donc un faible contraste des franges. Grâce à cette lame séparatrice variable, on peut équilibrer les intensités dans les deux bras. L'objectif de Mirau est fixé à une platine de déplacement piézo-électrique de type PIFOC (PI P-725.1CD). La résolution est de 0.65nm sur une course de $100\mu m$. Elle permet une translation axiale normale à la surface de l'échantillon afin d'acquérir les différentes images $I_z(x,y)$ pour chacune des positions z du Mirau.

Une lentille de focale 200mm permet de faire l'image de l'échantillon sur une camera Sony (XCD-X710) composée d'un capteur CCD 1024x768 pixels. Compte tenu du spectre de la lampe et de la sensibilité spectrale de la caméra, la plage de longueurs d'onde utilisable est comprise entre 450 et 800nm.

Performances La résolution latérale de l'instrument est fixée par l'objectif de microscope. Dans notre cas, elle est d'environ un micromètre pour une longueur d'onde centrale de 600nm. La résolution axiale est fixée par la longueur de cohérence de la source et par la réponse spectrale de la caméra CDD. Expérimentalement, elle est de $2\mu m$. La profondeur de pénétration, c'est-à-dire la profondeur z maximale pour laquelle on obtient encore un signal interférométrique

mesurable, varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa diffusion et de son absorption. Pour les échantillons que nous avons étudiés, cette profondeur est de quelques dizaines de micromètres.

Pour un échantillon donné, on acquiert une série de plusieurs centaines d'images à différentes profondeurs par pas de 75nm. L'algorithme de Larkin [Larkin, 1996] permet d'extraire le signal interférométrique de chaque interface présente dans l'échantillon grâce à une combinaison d'images. On obtient ainsi une image 3D de l'échantillon de façon non destructive avec une résolution micrométrique dans les trois dimensions dont on peut extraire des coupes stratigraphiques. Elles nous permettent de caractériser qualitativement les surfaces des échantillons mais aussi d'évaluer approximativement le rapport h/l, où h est la rugosité r.m.s. et l la longueur de corrélation, ce qui est caractéristique de l'état géométrique d'une surface aléatoire fortement rugueuse (h et $l > \lambda)$ ce qui correspond aux interfaces air/peinture des échantillons étudiés.

b. Goniophotométrie

La goniophotométrie consiste à mesurer l'intensité lumineuse réfléchie par une surface en fonction de l'angle d'incidence de l'illumination. En utilisant une configuration de rétrodiffusion, un appareil portable a été développé à l'INSP pour l'étude des œuvres d'art. Cette méthode a permis entre autres d'identifier les techniques d'application de l'or telles que l'or sur bol (feuille d'or appliquée sur un liant aqueux chargé en pigments), l'or à la mixtion (le liant aqueux est remplacé par un liant oléo-résineux) et l'or coquille (peinture à l'or) à partir de la rugosité obtenue. Nous avons appliqué cette technique à nos échantillons afin de caractériser leur état de surface d'une façon quantitative.

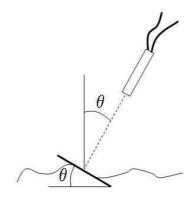


FIG. 2.5 – Principe de la goniophotométrie en configuration de rétrodiffusion : la luminance pour un angle θ est proportionnelle à la densité de probabilité des pentes des facettes faisant un angle θ avec le plan moyen.

Principe La goniophotométrie en configuration de rétrodiffusion permet de sonder la rugosité de la surface [Elias and Menu, 2000]. L'intensité I diffusée par l'échantillon est enregistrée en

fonction de l'angle de rétrodiffusion θ (fig.2.5) pour une longueur d'onde λ donnée.

La surface étudiée est supposée aléatoire et fortement rugueuse $(h \text{ et } l > \lambda)$. Elle peut alors être virtuellement décomposée en microfacettes [Beckmann and Spizzichino, 1987]. Pour chaque angle θ , une partie de la lumière incidente rencontre en incidence normale des facettes de la surface faisant un angle θ avec le plan moyen. Cette lumière est rétrodiffusée et contribue à la lumière enregistrée par le spectrophotomètre. L'intensité est alors proportionnelle à la densité de probabilité des pentes de ces facettes. Dans le cas d'une surface lambertienne, la diffusion de surface est homogène et isotrope, autrement dit il y a équiprobabilité des pentes. L'intensité diffusée par une telle surface ne dépend donc pas de l'angle de rétrodiffusion θ (fig.2.6, courbe rouge).

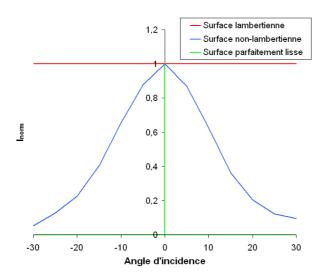


FIG. 2.6 – Courbes de l'intensité lumineuse normalisées I_{norm} en fonction de l'angle d'incidence θ pour une surface lambertienne (rouge), une surface non lambertienne (bleue) et une surface parfaitement lisse (verte).

Une surface rugueuse non lambertienne donnera un profil angulaire d'intensité lumineuse plus complexe (fig.2.6, courbe bleue) dont le maximum reflète les facettes parallèles au plan moyen. Plus la courbe est étroite, plus la surface est lisse. Le cas extrême d'une surface parfaitement lisse, conduira à un Dirac en $\theta=0$ (fig.2.6, courbe verte). Afin de pouvoir comparer les courbes de goniophotométrie, les intensités lumineuses sont normalisées par leur maximum.

Dispositif expérimental Le goniospectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion est présenté à la figure 2.7. L'illumination est fournie par une lampe Xenon de puissance 35W (HPX-2000 d'Ocean Optics) dont le spectre s'étend de 185nm à 2200nm. Afin de couper le rayonnement UV, un filtre en verre est positionné à la sortie de la lampe. La lumière arrive sur l'échantillon

grâce à un faisceau d'une centaine de fibres optiques. Une lentille achromatique est placée à la sortie des fibres afin d'obtenir un faisceau faiblement convergent (idéalement collimaté). Afin d'avoir toujours la même distance entre les fibres et la surface de l'échantillon, on utilise un vernier micrométrique et on maximalise le signal recueilli. Le diamètre du faisceau sur la surface de la peinture est d'environ 5mm. Les fibres optiques sont reliées à un goniomètre permettant de choisir et de mesurer l'angle de rétrodiffusion θ . Un deuxième faisceau d'une centaine de fibres optiques aléatoirement mélangées au premier faisceau permet d'amener la lumière rétrodiffusée au spectromètre USB2000 (Ocean Optics) pour être analysée. Le logiciel SpectraSuite (Ocean Optics) permet d'enregistrer et de visualiser les spectres de luminance en fonction de la longueur d'onde des échantillons.

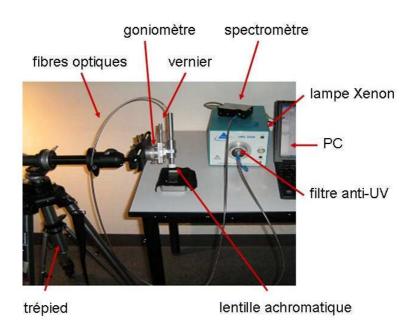


FIG. 2.7 – Goniospectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion développé à l'INSP.

Traitement des données Dans le cas des échantillons de peinture, l'intensité lumineuse collectée par le détecteur n'est pas seulement due à la diffusion de surface. Une partie de cette lumière provient de la diffusion de volume, c'est-à-dire de la lumière qui en pénétrant dans la peinture est diffusée par les pigments. La surface des peintures est fortement rugueuse mais on suppose qu'elle présente peu de facettes très inclinées par rapport au plan moyen. Cette hypothèse pourra être vérifiée avec les coupes stratigraphiques réalisées par tomographie optique cohérente. La lumière collectée aux grands angles est donc principalement liée à la diffusion de volume qui pour une peinture est supposée homogène et isotrope. Cela entraîne une translation verticale des courbes de goniophotométrie. Afin de ne considérer que la diffusion de surface, il faut donc traiter les données enregistrées par le spectromètre.

Les courbes de goniophotométrie se mesurent pour une longueur d'onde donnée. Cependant elles varient peu avec cette longueur d'onde. Afin d'avoir une plus grande statistique sur les courbes de goniophotométrie, pour chaque angle d'incidence θ , les courbes d'intensité sont mesurées et ensuite intégrées sur tout le domaine du visible [380nm;780nm]. L'intensité sera alors notée I_{tot} . Un exemple de courbe de goniophotométrie ainsi obtenue sur l'échantillon de terre d'ombre brûlée et d'huile de Carthame est représenté dans la figure 2.8.

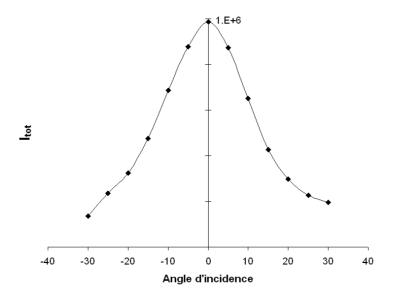


Fig. 2.8 – Intensité I_{tot} en fonction de l'angle d'incidence θ obtenue après intégration sur tout le domaine du visible.

L'intensité I_{tot} pour les grands angles d'incidence n'est pas nulle comme cela serait le cas si seule la diffusion de surface intervenait. On pose donc l'hypothèse que l'intensité recueillie pour les angles d'incidence $\theta = 30^{\circ}$ et $\theta = -30^{\circ}$ est due à la diffusion de volume. On remarque cependant que les valeurs de ces deux intensités ne sont pas égales. Or les courbes de goniophotométrie sont supposées être symétriques par rapport à $\theta = 0^{\circ}$. Les intensités obtenues pour θ et $-\theta$ sont alors moyennées et la valeur pour $\theta = 30^{\circ}$ est soustraite à toute la courbe. Enfin, afin de comparer les courbes de goniophotométrie obtenues pour les différents échantillons, les courbes sont normalisées par leur maximum. La précision sur l'intensité normalisée I_{norm} est de l'ordre de 0.1%. Ce traitement a été effectué sur l'exemple précédent et le résultat est présenté sur la figure 2.9.

Dans le cadre de la théorie des surfaces aléatoires fortement rugueuses, la surface peut être caractérisée quantitativement à partir de ces courbes qui sont proportionnelles à la densité de probabilité des pentes des facettes P. Dans le cas d'une surface fortement rugueuse,

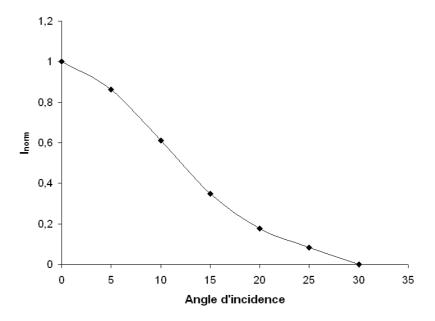


Fig. 2.9 – Intensité I_{norm} en fonction de l'angle d'incidence θ obtenue sur un échantillon de terre d'ombre brûlée et d'huile de Carthame après intégration, soustraction de la diffusion de volume, symétrisation et normalisation par le maximum.

la distribution des pentes est aléatoire et peut être modélisée par une distribution gaussienne [Elias and Menu, 2000]. La valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ peut être déterminée à partir de cette distribution P:

$$P(\theta_{r.m.s.}) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Le paramètre pertinent caractérisant une surface fortement rugueuse est le rapport h/l, où h est la rugosité r.m.s. et l la longueur de corrélation. Plus ce rapport tend vers 0 et plus la surface est plane. Ce rapport peut être calculé à partir de la valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$:

$$\frac{h}{l} = \arctan \theta_{r.m.s.}.$$

La précision sur le rapport h/l est de l'ordre de 5%. Sur la courbe présentée dans la figure 2.9, la valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ est 8.1° ce qui conduit à un rapport h/l de 0.14.

c. Brillance

Principe La notion de brillant d'un objet est liée à la perception visuelle lors de l'observation de sa surface. Elle est directement attachée à la réflexion de la lumière sur cette surface. Plus cette réflexion est de nature spéculaire et plus l'objet est brillant (fig.2.10). La brillance est donc une conséquence de la rugosité d'une surface.

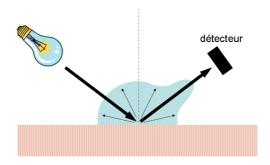


Fig. 2.10 – Principe de la réflectométrie : mesure de la réflexion spéculaire.

La mesure de brillance spéculaire d'un objet est effectuée à l'aide d'un réflectomètre, dit aussi brillancemètre. Celui est conçu pour mesurer l'intensité de la lumière réfléchie spéculairement par une surface I_{mesure} qui est ensuite divisée par la lumière réfléchie par un étalon de calibration I_{etalon} , avec la même configuration. Cette étalon est une plaque de verre noir polie dont l'indice de réfraction est bien défini et égal à 1.567. La valeur de sa brillance est fixée à 100 gloss (unité de brillance).

$$\text{Brillance} = \frac{I_{mesure}}{I_{etalon}} \times 100$$

Dans le cas des échantillons de peinture, la valeur de la mesure se situe entre 0 et 100 gloss. Cette valeur augmente avec l'angle d'incidence d'illumination. Les échantillons sont donc mieux discriminés pour les grands angles car ils sont peu brillants.



Fig. 2.11 – Brillancemètre ZLR 1050 du Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, ©Zehntner.

Dispositif expérimental Les mesures de brillance ont été effectuées au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections du Museum National d'Histoire Naturelle avec la collaboration de Françoise Viénot. Le réflectomètre utilisé est un ZLR 1050 (Zehntner) présenté sur la figure 2.11. L'appareil est extrêmement sensible et permet de caractériser des surfaces mates comme des surfaces très brillantes. Il permet de mesurer la brillance des échantillons pour 3

angles, 20°, 60° et 75°. L'appareil est posé directement sur la surface des échantillons.

2.2.2 Diffusion de volume : spectrométrie de réflexion diffuse

Afin de quantifier la couleur et d'étudier l'influence de la technique picturale sur la couleur et plus particulièrement sur la diffusion de la lumière dans le volume de la peinture, les spectres de réflexion diffuse sont mesurés. Le goniospectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion, utilisé pour la goniophotométrie (section 2.2.1.b.), permet aussi de mesurer les spectres de réflexion diffuse (fig.2.7).

Contrairement à la goniophotométrie, la mesure du facteur de réflectance $R(\lambda)$ nécessite la mesure de la luminance d'un blanc de référence $L_{blanc}(\lambda)$ et d'un noir de référence $L_{noir}(\lambda)$:

$$R(\lambda) = \frac{L_{echantillon}(\lambda) - L_{noir}(\lambda)}{L_{blanc}(\lambda) - L_{noir}(\lambda)}$$

La mesure du noir de référence est effectuée sur un morceau de velours. Cette mesure permet de soustraire le bruit ambiant (la lumière parasite, le bruit électronique...). La mesure du blanc de référence se fait sur un spectralon à base de Teflon (OceanOptics) dont la surface est lambertienne. La précision sur le facteur de réflectance est de 1% et de 2nm sur la longueur d'onde.

En plus des mesures sur les échantillons de peinture, une mesure de réflexion diffuse est effectuée sur le pigment sec, sans liant, donnant ainsi le spectre caractéristique du pigment permettant les comparaisons. La surface de la poudre est légèrement compactée de façon à obtenir une surface lambertienne, testée par goniophotométrie. Le milieu entourant les pigments est alors de l'air et possède un indice de réfraction n_{air} égal à 1.

Ce sont ces spectres qui permettent l'identification des pigments ou des colorants des œuvres d'art présentées précédemment [Dupuis et al., 2002]. L'angle de rétrodiffusion est alors arbitrairement fixé à 16°. La comparaison de ces spectres permet également d'accéder à l'état de surface. Une augmentation de la rugosité se traduira par une translation verticale ascendante du spectre [Simonot and Elias, 2003]. Il est possible de relier le rapport h/l à cette translation. Cependant, dans notre cas, les translations sont trop faible pour obtenir des valeurs significatives du rapport h/l.

2.3 Obtention des propriétés optiques des composants

Les propriétés optiques des couches picturales doivent être déterminées afin d'interpréter les résultats obtenus lors de l'analyse de la diffusion de surface et de volume. Les indices de réfraction des pigments et des liants sont respectivement trouvés dans la littérature ou déterminés par

réfractométrie. Les cœfficients d'absorption k et de diffusion s des couches picturales, composées de pigments entourés de liant, sont déterminés expérimentalement par une méthode basée sur celle de Kubelka et Munk.

2.3.1 Indices de réfraction des pigments

L'indice de réfraction des pigments intervient dans la diffusion de volume. Le rapport de l'indice du pigment sur celui du liant joue sur l'intensité de cette diffusion de la lumière. Plus ce rapport tend vers 1 et plus la diffusion est faible. Ces indices seront donc toujours comparés à ceux des liants.

Les valeurs moyennes des indices réels de réfraction dans le domaine du visible se trouvent dans la littérature [Damour, 2008]. Le tableau 2.1 présente les indices des pigments utilisés dans les échantillons réalisés par Jean-Pierre Brazs. Ces indices de réfraction sont élevés, supérieurs à 2.

Pigments	Indice de réfraction			
Terre d'ombre brûlée	2.3			
Ocre rouge	$2,75 \ \text{a} \ 2,95$			
Blanc de titane (rutile)	2.71			

Tab. 2.1 – Indices de réfraction des pigments utilisés dans les échantillons de Jean-Pierre Brazs

2.3.2 Indices de réfraction des liants

Une des caractéristiques des liants utilisés est leur indice de réfraction qui varie selon leur nature. La détermination de cette grandeur physique est indispensable pour une meilleure compréhension de l'influence du liant sur la couleur engendrée par le couple pigment/liant. L'indice du liant n_{liant} intervient également dans la brillance par le biais du cœfficient de réflexion de Fresnel, où il est alors comparé à celui de l'air. La mesure de la partie réelle n de l'indice peut être réalisée facilement dans le cadre de liants liquides grâce au réfractomètre d'Abbe. Les indices de réfraction des liants augmentent lorsque le solvant s'évapore. Ceci est surtout vrai pour les liants aqueux. Malheureusement, la réfractométrie n'a pas pu être mise en œuvre pour les liants secs puisqu'il faudrait pour cela laisser sécher ces derniers directement sur le prisme du réfractomètre. Des mesures d'indice des liants solides à l'aide de liquides d'indice ou de l'OCT sont en cours d'élaboration. Les valeurs des indices mesurés sur les liants liquides nous permettent cependant de les comparer et d'interpréter qualitativement les résultats regroupés dans la section 2.4.

a. Principe

L'indice de réfraction n d'un milieu liquide et transparent est défini comme le rapport de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide c et sa vitesse dans ce milieu v:

$$n = \frac{c}{v}.$$

Dans la pratique, la mesure se fait par rapport à la vitesse de propagation de la lumière dans l'air et non dans le vide. Lorsque ce milieu est dispersif, n dépend de la longueur d'onde λ dans la zone de transparence selon la loi de Cauchy :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

où A et B sont des constantes liées au milieu, et λ est exprimée en μm . n dépend aussi de la température à laquelle les mesures sont effectuées, celle-ci doit donc être contrôlée.

Un réfractomètre d'Abbe est utilisé pour la mesure des indices de réfraction des différents liquides. Ceux-ci sont déposés sur un prisme de verre d'indice élevé N, d'environ 1.7, qui doit être supérieur aux indices que l'on veut mesurer (fig.2.12).

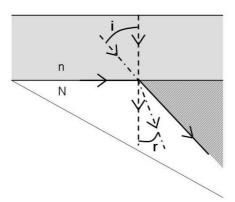


FIG. 2.12 – Principe du réfractomètre d'Abbe : détermination de l'indice réel n du milieu à partir de l'angle limite de réfraction (zone hachurée).

Le milieu est ensuite illuminé par un éclairage monochromatique diffus ce qui signifie que toutes les directions de propagation de la lumière entre 0° et 90° sont présentes. À l'interface liquide/prisme, la lumière est réfractée selon la deuxième loi de Snell-Descartes :

$$n\sin i = N\sin r$$
,

où i et r sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction. Puisque le milieu d'étude possède un indice de réfraction n inférieur à celui du prisme N, il existe une zone obscure délimitée par la réfraction du rayon lumineux rasant, c'est-à-dire i=90° (trait plein sur la fig.2.12). L'indice

de réfraction du milieu étudié est donc égal à :

$$n = N \sin r$$

où r est l'angle de réfraction limite. En pratique, le réfractomètre permet de mesurer des indices de réfraction compris entre 1.3 et 1.7 avec une précision de 10^{-3} .

Lors des mesures au réfractomètre d'Abbe, plusieurs lampes à décharge contenant divers gaz ont été utilisées, leurs raies d'émission servant d'éclairage monochromatique. Le tableau 2.2 récapitule les longueurs d'onde des raies d'émission des différentes lampes utilisées. Lorsque plusieurs raies apparaissent dans un spectre de lampe, un filtre permet de ne sélectionner qu'une seule des raies du spectre.

Gaz	Raies d'émission en nm
Mercure Hg	439, 547, 580
Cadmium Cd	482, 511, 519
Sodium Na	589
Toluène C_7H_8	535

TAB. 2.2 – Lampes à décharge et raies d'émission utilisées pour les mesures d'indice de réfraction des liants liquides.

L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde d'illumination permet de déterminer l'indice de réfraction mais aussi les cœfficients de la loi de Cauchy correspondante.

b. Résultats

La figure 2.13 montre les mesures expérimentales (carrés) obtenues pour les différents liants aux différentes longueurs d'onde d'illumination.

Les courbes en trait plein sont les résultats des ajustements par une loi de Cauchy des mesures expérimentales dont les cœfficients A et B et leur écart-type sont donnés dans le tableau 2.3.

Liants	A	В
liant cellulosique	1.285 ± 0.007	0.016 ± 0.002
lait de cire	1.300 ± 0.012	0.013 ± 0.004
caparol	1.278 ± 0.011	0.020 ± 0.003
huile de carthame	1.420 ± 0.003	0.018 ± 0.001
tempera à l'œuf	1.317 ± 0.029	0.018 ± 0.008

TAB. 2.3 – Cœfficients A et B de la loi de Cauchy pour les différents liants et leur écart-type.

On remarque une moins bonne précision dans la détermination des cœfficients de Cauchy pour la tempera à l'œuf car celle-ci est de couleur jaune et présente donc une absorption non nulle dans le domaine du visible. Or dans ce cas, les relations de Kramers-Kronig conduisent à des variations importantes de la partie réelle de l'indice de réfraction autour de la bande d'absorption, ce dont ne tient pas compte la loi de Cauchy.

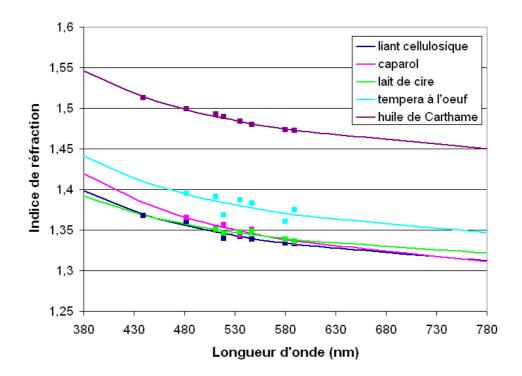


Fig. 2.13 – Indices des différents liants, mesures (carrés) et loi de Cauchy (trait plein).

Les liants principalement aqueux, tels le liant cellulosique, le lait de cire et le caparol ont des indices de réfractions faibles compris entre 1,31 et 1,4 et voisins les uns des autres dans tout le domaine du visible. L'indice de réfraction de la tempera à l'œuf est un peu plus élevé, entre 1.35 et 1.45 environ. Le jaune d'œuf est un milieu oléagineux, on parle en peinture d'huile d'œuf. Son indice de réfraction est plus élevé que celui de l'eau. La tempera à l'œuf préparée pour cette étude est un mélange 50/50 de jaune d'œuf et d'eau ce qui entraîne un indice de réfraction intermédiaire entre les liants aqueux et l'huile de carthame. Ce dernier liant possède en effet l'indice de réfraction le plus élevé parmi les liants étudiés. Il varie entre 1.45 et 1.55 dans le domaine du visible.

Pour conclure, l'ordre des indices de réfraction des différents liants utilisés est :

$$n_{cellulosique} \simeq n_{caparol} \simeq n_{cire} < n_{tempera} \ll n_{huile}$$

On s'attend donc, dans un premier temps, à ce que le coefficient de réflexion de Fresnel, et donc la brillance des échantillons, augmentent suivant cette ordre. Dans un second temps, tous les indices de réfraction des liants étant inférieurs à ceux des pigments, le rapport d'indice m =

 $n_{piqment}/n_{liant}$ pour un pigment donnée diminue dans cette ordre.

$$m_{cellulosique} \simeq m_{caparol} \simeq m_{cire} > m_{tempera} \gg n_{huile}$$

La diffusion de volume, et donc le facteur de réflectance, doit diminuer lorsque l'indice du liant augmente.

Cette diffusion de volume est quantifiée dans la section suivante grâce à la détermination des cœfficients d'absorption et de diffusion des pigments selon les liants dans lesquels ils se trouvent.

2.3.3 Cœfficients d'absorption et de diffusion des pigments dans différents liants

La diffusion de volume est déterminée par les cœfficients d'absorption k et de diffusion s de la couche picturale, la fonction de phase des centres diffuseurs présents dans cette couche et l'épaisseur de la peinture, comme cela a été montré au chapitre 2 de la partie I. Dans le cas des peintures, la taille et la forme des pigments étant aléatoires, on suppose qu'ils sont sphériques de même rayon et possèdent une fonction de phase isotrope. L'épaisseur des échantillons de Jean-Pierre Brazs, bien qu'elle ne soit pas mesurable, doit être importante car leur couleur est opaque. Donc seuls les cœfficients k et s nous intéressent pour cette étude. La théorie de Mie définit ces œfficients pour les centres diffuseurs sphériques par :

$$k = \frac{C}{\frac{4}{3}\pi r^3} C_{abs} \qquad s = \frac{C}{\frac{4}{3}\pi r^3} C_{dif}$$

où C est la concentration pigmentaire volumique, r le rayon des centres diffuseurs et C_{abs} et C_{dif} les sections efficaces des pigments.

Lors de la préparation des pâtes picturales, la concentration volumique pigmentaire C des échantillons réalisés par J.P. Brazs était identique quelque soit le liant utilisé. Cependant lors du séchage des peintures et donc de l'évaporation inégale des solvants présents dans les liants, cette concentration est modifiée selon les échantillons. Les sections efficaces C_{abs} et C_{dif} dépendent principalement des indices de réfraction du pigment n_{pig} et du liant n_{liant} utilisés pour réaliser les échantillons. Ce sont donc ces sections efficaces qui déterminent le rôle du liant sur la diffusion de volume.

Afin de pouvoir comparer la diffusion de volume obtenue en utilisant différents liants, il faut déterminer un paramètre ne prenant pas en compte la concentration volumique pigmentaire C, la taille des pigments r, ni l'épaisseur des couches. On choisit de déterminer l'albédo ϖ de la

couche picturale, défini de la façon suivante :

$$\varpi = \frac{s}{k+s} = \frac{C_{dif}}{C_{abs} + C_{dif}}$$

La détermination de l'albédo passe cependant par la détermination des cœfficients k et s des couches picturales, pour laquelle nous avons choisi d'utiliser la méthode de Kubelka et Munk. Nous nous sommes inspirés de la méthode développée antérieurement à l'INSP [Latour et al., 2007a] que nous avons systématisée; d'où le développement qui suit.

a. Principe

La détermination des cœfficients d'absorption et de diffusion des couches picturales, respectivement k et s, présentée ici, est basée sur la méthode des 2 flux développée par Kubelka et Munk en 1931 [Kubelka, 1931], citée dans la première partie de ce mémoire. Les détails des calculs se trouvent dans l'annexe C. Une méthode plus rigoureuse a cependant été developpée à l'INSP à partir de la méthode de la fonction auxiliaire mais nécessite un nombre important d'échantillons et est donc d'utilisation moins aisée [Latour et al., 2007a].

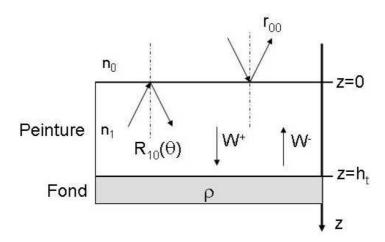


Fig. 2.14 – Notation pour la méthode de Kubelka-Munk à 2 flux.

On suppose que la peinture est appliquée sur un fond lambertien dont le facteur de réflectance est ρ . Son épaisseur est h_t . Les interfaces air/peinture et peinture/fond sont supposées planes. Le flux incident W_i est supposée diffuse. Dans la méthode de Kubelka et Munk, les flux lumineux diffus $w(\theta,\phi)$ se propageant dans le volume de la peinture sont supposés orthotropes. Ils sont alors divisés en deux : le flux descendant W^+ (z croissant) et le flux montant W^- (z décroissant). Les notations sont présentées sur la figure 2.14.

L'interaction de la lumière et de la peinture dans le volume est modélisée par le système

d'équations suivant :

$$\frac{dW^{+}}{dz} = -(K+S)W^{+} + SW^{-} \tag{2.1}$$

$$\frac{dW^{-}}{dz} = +(K+S)W^{-} - SW^{+} \tag{2.2}$$

où K=2k est le coefficient extrinsèque d'absorption et S=s le coefficient extrinsèque de diffusion de la couche picturale. Afin de résoudre le système d'équation, il faut introduire les conditions aux limites.

En z=0, la relation entre le flux descendant W^+ et le flux ascendant est W^- :

$$W^{+}(0) = W_0 + rW^{-}(0)$$

où $W_0 = t_{01}W_i = (1 - r_{00})W_i$ est le flux incident transmis dans la peinture définie et r est le coefficient de Fresnel intégré tel que :

$$r = \int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{10} \cos \theta \sin \theta d\theta$$

avec $R_{10}(\theta)$ est le coefficient énergétique de réflexion de Fresnel.

En $z=h_t$, on suppose que la peinture et le fond ont le même indice de réfraction, il n'y a pas de réflexion sur cette interface. Cependant la lumière atteint le fond coloré de facteur de réflectance ρ , il faut donc tenir compte de la diffusion par le fond. La condition en $z=h_t$ s'écrit donc :

$$W^-(h_t) = \rho W^+(h_t)$$

Lors des mesures, nous enregistrons les spectres de réflexion diffuse. La configuration expérimentale se rapprochant le plus des hypothèses de Kubelka et Munk est la configuration 0° /diffus [Simonot, 2002], c'est-à-dire une lumière incidente normale à la surface et un flux collecté sur tout l'hémisphère supérieur et enregistré grâce à une sphère intégrante et tenant compte du flux réfléchi spéculaire. Le facteur de réflectance s'écrit donc :

$$R = r_{00} + (1 - r) \frac{W^{-}(0)}{W_{i}}$$

où r_{00} est le coefficient de Fresnel, défini pour une lumière incidente normale à la surface :

$$r_{00} = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}\right)^2$$

Considérant l'indice de l'air n_0 égal à 1 et celui de la peinture n_1 égal à 1.5, le cœfficient r_{00} est égal à 4%.

Lorsque l'on résout le système d'équations en introduisant les conditions aux limites (voir Annexe C, le facteur de réflectance peut s'écrire :

$$R = r_{00} + (1 - r)t_{01} \frac{(\sin \varphi - \rho) \tanh(\tau_{KM} \cos \varphi) + \rho \cos \varphi}{(1 - r\rho) \cos \varphi + (1 - (r + \rho) \sin \varphi + r\rho) \tanh(\tau_{KM} \cos \varphi)}$$
(2.3)

où les variables inconnues sans dimensions sont introduites :

- l'albédo $\varpi_{KM} = \frac{S}{K+S} = \sin \varphi$
- l'épaisseur optique totale $\tau_{KM} = (K+S)h_t$

On obtient ainsi une équation à deux inconnues, $\sin \varphi$ et τ_{KM} en fonction de deux grandeurs mesurables, le facteur de réflectance de la peinture R et du fond ρ :

$$\tau_{KM}(\varphi) = \frac{1}{2\cos\varphi} \ln\frac{1+x(\varphi)}{1-x(\varphi)}$$
(2.4)

avec

$$x(\varphi) = \frac{\left[\rho - \frac{R - r_{00}}{(1 - r)t_{01}}(1 - r\rho)\right]\cos\varphi}{\frac{R - r_{00}}{(1 - r)t_{01}}\left[1 - (r + \rho)\sin\varphi + r\rho\right] + \rho - \sin\varphi}$$

Afin de déterminer les variables inconnues $\sin \varphi$ et τ_{KM} , il faut donc deux équations C.20 ayant des grandeurs R et ρ différentes. Deux mesures de facteurs de réflectance R_1 et R_2 doivent donc être effectuées sur une même peinture, de même épaisseur et appliquée sur deux fonds lambertiens différents de facteurs de réflectance ρ_1 et ρ_2 . Pour que la détermination des deux variables soit faisable, il faut que R_1 et R_2 soient discriminés pour des fonds différents.

La détermination de l'albédo et de l'épaisseur optique se fait numériquement grâce à un programme en langage IDL. Lorsque l'épaisseur optique τ_{KM} n'est pas définie sur un domaine de φ , sa valeur est arbitrairement fixée à 0. Ceci est montré sur la figure 2.15 représentant les épaisseurs optiques τ_{KM1} et τ_{KM2} , obtenues respectivement pour les grandeurs (R_1, rho_1) et (R_2, rho_2) en fonction de φ pour différentes longueurs d'onde λ . La solution du système, si elle existe, se trouve à l'intersection de ces deux courbes, $\tau_{KM1}(\varphi)$ et $\tau_{KM2}(\varphi)$, c'est à dire quand $\tau_{KM1}(\varphi) = \tau_{KM2}(\varphi)$, ce qui est représenté sur la figure 2.15.

Si R_1 et R_2 sont très similaires, cette solution n'existe pas. Ceci est le cas pour $\lambda=380$ nm, 430nm, 530nm et 580nm sur la figure 2.15. L'épaisseur optique de la peinture est alors trop importante pour discriminer les facteurs de réflectance R_1 et R_2 sur les deux différents fonds. Dans ce cas, on pose l'hypothèse que l'épaisseur optique de la peinture est infinie et ne peut donc pas être déterminée comme le montre le graphique de gauche de la figure 2.16 représentant l'épaisseur optique de la couche picturale. Ceci permet d'avoir une approximation sur l'albédo $\varpi_{KM} = S/(K+S) = \sin \varphi$ sur tout le domaine du visible. L'albédo ainsi obtenu est présenté

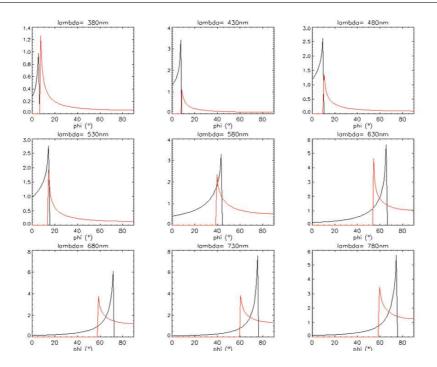


Fig. 2.15 – Exemples de courbes des épaisseurs optiques τ_{KM1} et τ_{KM2} en fonction de φ pour différentes longueurs d'onde entre 380nm et 780nm par pas de 50nm : la solution du système d'équation se trouve à l'intersection des deux courbes.

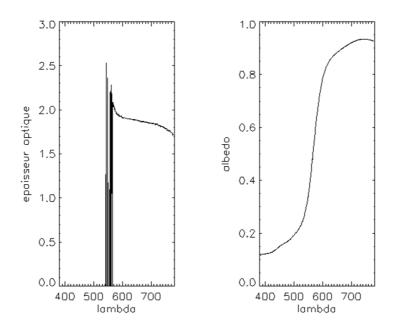


Fig. 2.16 – Courbes de l'épaisseur optique τ_{KM} et de l'albédo ϖ_{KM} en fonction de la longueur d'onde λ correspondant à la solution des courbes précédentes. Entre 380nm et 590nm, l'épaisseur a été fixée comme infinie afin de déterminer l'albédo.

sur le graphique de droite de la figure 2.16.

À partir de l'albédo $\varpi_{KM}=S/(K+S)$ obtenu par la méthode de Kubelka et Munk, l'albédo $\varpi=s/(k+s)$ est calculé :

$$\varpi = \frac{2\varpi_{KM}}{1 + \varpi_{KM}}.$$

Afin de déterminer l'albédo et l'épaisseur optique des couches picturales, il faut réaliser de nouveaux échantillons ayant deux fonds de couleurs différentes.

b. Échantillons d'étude spécifiques

Afin de pouvoir déterminer les propriétés optiques (k et s) des couches picturales et plus particulièrement de l'albédo ϖ qui ne dépend que de la nature du couple pigment/liant et non de la concentration volumique pigmentaire et de l'épaisseur de la couche picturale, nous avons dû préparer de nouveaux échantillons.

Une lame de verre est utilisée comme support comme le montre figure 2.17. Sur l'une des faces, les fonds sont appliqués. Il s'agit soit d'une peinture blanche acrylique à base de blanc de titane très couvrant et soit d'une peinture noire acrylique à base de noir de Mars. L'épaisseur du fond est suffisamment importante pour que cette peinture soit opaque. Sur l'autre face, toutes les combinaisons possibles entre les 5 liants et les 4 pigments (ou mélanges pigmentaires), utilisées pour les échantillons de Jean-Pierre Brazs, sont appliquées à l'aide d'un étaleur avec une épaisseur humide de $60\mu m$. L'utilisation de la lame de verre entre le fond et la peinture étudiée permet une application plus facile des peintures et l'utilisation de l'étaleur. De plus, l'indice de réfraction du verre est proche de l'indice des peintures étudiées et les interfaces faisant intervenir la lame de verre peuvent donc être ignorées dans la modélisation précédente.



FIG. 2.17 – Schéma des échantillons nécessaires à la détermination des propriétés optiques (k et s) des couches picturales.

La figure 2.18 montre les échantillons sur verre ainsi réalisés pour la détermination des propriétés optiques des couches picturales.

Pour chaque couple d'échantillons (un sur fond blanc et un sur fond noir), la pâte picturale utilisée est la même donc la concentration pigmentaire volumique est la même. De plus l'épais-

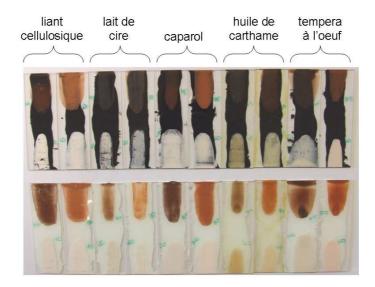


Fig. 2.18 – Photographie des échantillons nécessaires à la détermination des propriétés optiques des couches picturales.

seur des peintures humides est la même. Sachant que le liant pour chaque couple est le même, on suppose que l'épaisseur finale une fois la peinture sèche est la même. L'épaisseur optique et l'albédo des deux échantillons sont donc identiques ce qui permet d'utiliser la méthode précédemment décrite afin de déterminer l'albédo ϖ et comparer les différentes peintures entre elles.

Pour chaque couple, les spectres de réflexion diffuse en configuration 0° /diffus sont mesurés à l'aide du spectromètre CARY et d'une sphère intégrante, décrits à la section 1.4 de la partie II. Quatre mesures sont effectuées sur :

- le fond blanc seul, R_{q1} ,
- la peinture appliquée sur fond blanc, R_1 ,
- le fond noir seul, R_{q2} ,
- la peinture appliquée sur fond noir, R_2 .

Les mesures sur les fonds seuls prennent en compte la lumière collimatée réfléchie. Cette composante doit être soustraite afin d'obtenir les facteur de réflectance ρ_1 et ρ_2 nécessaire à la résolution du système d'équations. Pour cela, l'indice de réfraction est supposé égale à 1.5 ce qui conduit à un cœfficient de Fresnel r_{00} de 4% puisque la lumière incidence est normale à la surface.

2.4 Résultats

Nous présentons ici les résultats obtenus sur les échantillons de Jean-Pierre Brazs par les méthodes décrites précédemment : la tomographie optique cohérente, la goniophotométrie et la brillance pour l'étude de la diffusion de surface et la spectrométrie de réflexion diffuse et la spectrométrie de réflexion diffuse pour l'étude de la diffusion de volume et la détermination

de l'albédo sur les échantillons sur verre. L'influence du liant sur l'aspect visuel est analysée pour chaque pigment (terre d'ombre brûlée et ocre rouge) et mélange pigmentaire (blanc de plomb + terre d'ombre brûlée et blanc de plomb + ocre rouge) qui se retrouvent souvent dans les carnations des peintures. Ces résultats sont ensuite comparés entre eux et nous verrons que les résultats ne mènent pas toujours aux mêmes conclusions lorsque l'on passe d'un pigment à l'autre.

2.4.1 Terre d'ombre brûlée

Les méthodes d'analyse de diffusion de surface et de volume précédemment citées ont été appliquées aux échantillons réalisés à partir de terre d'ombre brûlée (fig.2.19).

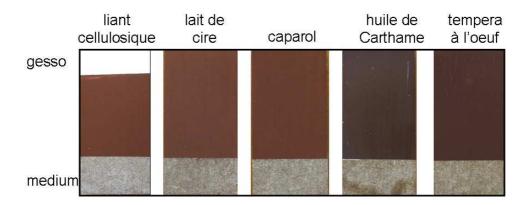


Fig. 2.19 – Échantillons de Jean-Pierre Brazs réalisés à partir de terre d'ombre et différents liants.

a. Diffusion de surface

Dans un premier temps, la diffusion de surface des peintures est étudiée. L'état de surface conditionne la brillance des échantillons. Plus une peinture est lisse, plus elle est brillante et inversement plus une peinture est rugueuse, plus elle est mate. En regardant les échantillons, ces deux comportements sont observés. D'un côté, les échantillons à base de liant cellulosique, de lait de cire, de caparol et de tempera à l'œuf (liants aqueux) sont mats, l'aspect visuel étant le même lorsque l'angle d'observation change, ce qui suggère une surface fortement rugueuse. D'un autre côté, l'échantillon à base d'huile de carthame montre un effet visuel très brillant démontrant un surface plus lisse. Afin de confirmer ces observations, des mesures d'OCT, de goniophotométrie et de brillance sont effectuées.

Les mesures d'OCT ont été faites sur deux échantillons présentant deux brillances différentes observées à l'œil nu, le premier est à base de liant cellulosique (fig.2.20 (a)) et le deuxième à base

d'huile de carthame (fig.2.20 (b)).

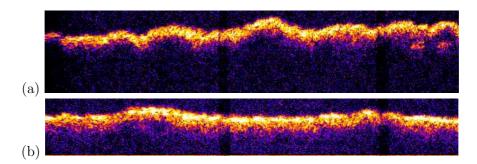


FIG. 2.20 – Coupes stratigraphiques en fausses couleurs obtenues par OCT sur les échantillons de terre d'ombre brûlée avec (a) le liant cellulosique $(320\mu m \times 75\mu m)$ et (b) l'huile de carthame $(320\mu m \times 52.5\mu m)$.

On distingue très clairement sur ces deux coupes stratigraphiques une différence d'état de surface, l'échantillon fait à partir de liant cellulosique présentant une forte rugosité alors que l'huile de carthame présente une surface beaucoup plus lisse. De façon quantitative, l'état de surface est caractérisé par un nombre sans dimension défini par le rapport h/l, h étant la rugosité r.m.s et l la longueur de corrélation, ces deux paramètres étant grossièrement évaluables séparément sur les coupes stratigraphiques obtenues par OCT. Pour le liant cellulosique, le rapport h/l est approximativement égal à 0.27, ce qui est très élevé par rapport à celui obtenu pour l'huile de carthame, qui est à peu près égal 0.10. Ces valeurs confirment les observations faites sur nos échantillons.

Afin d'évaluer encore plus quantitativement la rugosité des surfaces de nos peintures, des mesures de goniophotométrie sont effectuées. La figure 2.21 montre les courbes de goniophotométrie obtenues sur les échantillons de terre d'ombre brûlée selon les différents liants après traitement des données.

Là encore, deux types de courbes peuvent être observés. Quatre courbes correspondant au liant cellulosique (bleu foncé), au lait de cire (rose), au caparol (vert) et à la tempera à l'œuf (violet), sont très larges comparées à la courbe obtenue pour l'huile de carthame (bleu turquoise). Plus la courbe est étroite, plus le rapport h/l, déterminé à partir de la valeur r.m.s. de l'angle de rétrodiffusion $\theta_{r.m.s.}$, est petit et plus la surface est lisse. Le tableau 2.4 présente les valeurs de $\theta_{r.m.s.}$ obtenues à partir des courbes précédentes $(I_{norm}(\theta_{r.m.s.}) = 1/\sqrt{2})$ et les rapports $h/l = \arctan \theta_{r.m.s.}$ correspondant.

L'échantillon à base d'huile de carthame conduit à un rapport h/l égal à 0.14, ce qui est inférieur à ceux mesurés pour les autres liants qui sont supérieurs à 0.20. Ces rapports h/l obtenus par goniophotométrie sont en accord avec ceux obtenus grossièrement grâce aux coupes

stratigraphiques d'OCT. La surface de l'échantillon à base d'huile de carthame est donc plus lisse que celle des autres échantillons ce qui entraîne un aspect visuel plus brillant.

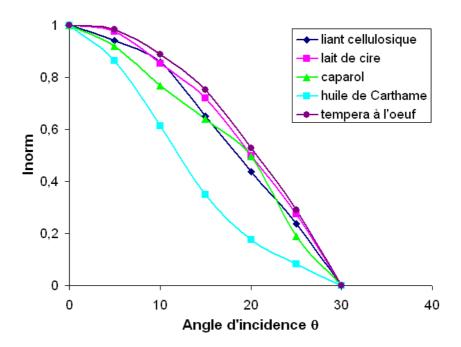


Fig. 2.21 – Courbes de goniophotométrie obtenues sur les échantillons à base de terre d'ombre brûlée selon les liants.

Liant	$\theta_{r.m.s.}$	h/l
liant cellulosique	13.6	0.23
lait de cire	15.3	0.26
caparol	12.4	0.21
huile de carthame	8.1	0.14
tempera à l'œuf	16	0.27

TAB. 2.4 – Résultats de la goniophotométrie effectués sur les échantillons à base de terre d'ombre brûlée selon la nature du liant : détermination de la valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ et calcul du rapport h/l.

Des mesures de brillance ont été effectuées pour confirmer ces résultats. Le tableau 2.5 montre les résultats moyennés obtenus pour 3 différentes localisations sur les échantillons et pour 3 angles de mesures, 20°, 60° et 75°.

Les mesures de brillance sont plus discriminantes pour les grands angles d'incidence (60° et 75°). Les valeurs de brillance sont plus élevées pour l'échantillon à base d'huile de carthame ce qui est en accord avec les résultats d'OCT montrant une surface plus lisse et donc plus brillante

et les résultats de goniophotométrie qui montre une courbe plus étroite et donc une surface plus lisse et plus brillante.

	20°	60°	75°
liant cellulosique	0.5	0.6	0.9
lait de cire	0.5	0.6	0.6
caparol	0.5	0.6	0.7
huile de carthame	0.7	3.6	11.9
tempera à l'oeuf	0.4	0.7	1.3

TAB. 2.5 – Résultats de brillance en gloss pour les angles 20°, 60° et 75° mesurés sur les échantillons de terre d'ombre brûlée pour différents liants.

Nous venons d'analyser la diffusion de surface des échantillons réalisés à partir de terre d'ombre brûlée par OCT, goniophotométrie et mesures de brillance. Toutes ces méthodes conduisent aux mêmes conclusions. La surface, obtenue lorsque l'huile de carthame est utilisée, est lisse, ce qui entraîne un aspect brillant de la peinture. Au contraire les liants aqueux, le liant cellulosique, le lait de cire, le caparol et la tempera à l'œuf, conduisent à une surface plus rugueuse et donc à un effet visuel mat. Il est cependant difficile de discriminer ces quatre états de surface correspondant aux liants aqueux. La différence entre les liants aqueux et à base d'huile est due à l'évaporation du solvant présent dans les liants, principalement un solvant oléagineux pour l'huile de carthame et de l'eau pour les autres liants. Contrairement à l'huile qui peut mettre plusieurs mois voire plusieurs années à sécher, l'eau s'évapore très vite et laisse les pigments à la surface ce qui conduit à une surface rugueuse. Pour la peinture à l'huile, un pellicule de liant reste à la surface et lisse celle-ci. Cela explique les effets visuels observés à l'œil nu, un effet brillant pour la peinture à l'huile et un effet mat pour les liants aqueux.

Pour conclure provisoirement sur ces différents états de surface, nous résumons les résultats obtenus par les différentes méthodes, OCT, goniophotométrie et brillance en les comparant aux indices de réfraction des liants.

h/l par OCT	cellulosique				>>				huile
h/l par goniophotométrie	tempera	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	caparol	\gg	huile
Brillance	cellulosique	\simeq	cire	\simeq	caparol	\simeq	tempera	\ll	huile
Indice de réfraction	cellulosique	\simeq	cire	\simeq	caparol	\ll	tempera	\ll	huile

TAB. 2.6 – Récapitulatif des résultats de l'analyse de la diffusion de surface par les différentes techniques expérimentales.

Ces résultats sont en accord entre eux. Plus h/l diminue, plus la rugosité de la surface est faible. La peinture est plus brillante et donc la valeur de la brillance augmente. On observe enfin

que tous les liants aqueux ont sensiblement le même comportement, qui se distingue nettement de celui de l'huile de carthame, due à l'évaporation du solvant précédemment évoquée. On note de plus que l'indice de réfraction n de ces liants varie dans le même sens que la brillance. En effet, le facteur de réflexion de Fresnel augmentant avec n, la lumière réfléchie spéculairement et donc la brillance varie dans le même sens.

L'état de surface n'agit pas seulement sur le brillant ou la matité de la peinture mais a aussi une influence sur la couleur de celle-ci. En effet, plus la surface d'un échantillon est rugueuse, plus la surface réfléchit de la lumière. Cette lumière réfléchie est indépendante de la longueur d'onde et s'ajoute à la lumière diffusée par le volume. La couleur est donc plus claire. Ceci s'observe sur les spectres de réflexion diffuse, plus la surface est rugueuse et plus le spectre est translaté verticalement vers le haut.

b. Diffusion de volume

Les spectres de réflexion diffuse sont mesurés avec le goniospectrophotomètre en configuration de rétrodiffusion à 16°. Cela permet de les comparer et de comprendre d'où vient la différence de couleur observée, et de voir si seule la diffusion de surface permet d'expliquer cette différence ou si la diffusion de volume intervient.

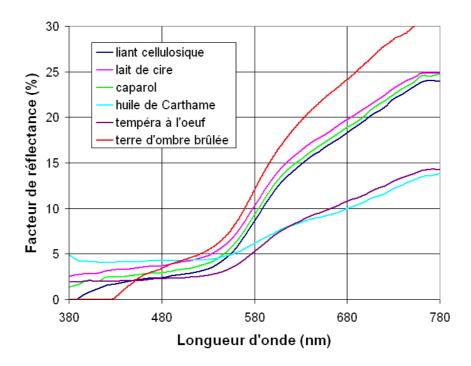


Fig. 2.22 – Spectres de réflexion diffuse des échantillons de terre d'ombre brûlée avec différents liants et du pigment pur sec.

La figure 2.22 présente les spectres de réflexion diffuse mesurés sur les 5 échantillons à base de terre d'ombre brûlée ainsi que celui du pigment pur (plus rugueux).

Tout d'abord, on remarque que tous les spectres ont la même allure, des points d'inflexion aux mêmes longueurs d'onde, c'est-à-dire le même front d'absorption autour de 560nm, correspondant à celui du pigment pur (rouge). Cette allure est la signature permettant l'identification des pigments sur les œuvres d'art.

Deuxièmement, les spectres obtenus sur les échantillons à base de liant cellulosique (bleu foncé), de lait de cire (rose) et de caparol (vert) sont voisins et la légère différence semble provenir d'une translation verticale indépendante de la longueur d'onde λ pouvant être expliquée par une petite variation de leur rugosité de surface.

Ensuite, les spectres de réflexion diffuse des échantillons à partir d'huile de carthame (bleu turquoise) et de tempera à l'œuf (violet) sont les plus bas, ce qui correspond bien à une couleur plus foncée, observée visuellement. De plus, le spectre obtenu pour l'huile de carthame a une allure particulière, il coupe tous les autres spectres. On ne peut pas passer d'un spectre à l'autre par une simple translation verticale. Les différences ne peuvent donc pas être imputées à la diffusion de surface.

D'un côté, l'échantillon de tempera à l'œuf possède à peu près la même rugosité de surface que celle des échantillons à base de liant aqueux mais possède un spectre de réflexion diffuse plus bas avec des pentes différentes. D'un autre côté, la surface lisse de l'huile de carthame, démontrée par les méthodes d'analyse de la diffusion de surface, ne permet pas d'expliquer l'allure particulière du spectre de cet échantillon. Malgré des allures et des points d'inflexion identiques entre les spectres mesurés sur ces deux échantillons de peinture et sur le pigment sec, les pentes sont différentes selon les liants utilisés. Ici la diffusion de volume peut expliquer ces deux spectres. De plus, les mesures d'indice de réfraction des liants ont montré que ces deux liants possèdent les indices les plus grands. Ils donnent donc lieu à une diffusion de volume de la lumière plus faible par le pigment entouré de liant, d'où les spectres plus bas.

L'albédo $\varpi = s/(k+s)$, dépendant des indices de réfraction des liants, est donc déterminé afin d'étudier l'influence du liant sur la diffusion de volume indépendamment de la concentration volumique pigmentaire et de l'épaisseur de la peinture. Les résultats de l'albédo ϖ en fonction du liant utilisé avec la terre d'ombre brûlée se trouvent sur la figure 2.23.

En préambule, on remarque un albédo négatif obtenu pour le liant cellulosique et le caparol ce qui n'est physiquement pas possible. Ceci peut venir des mesures ou de la méthode de détermination de l'albédo. En effet, la terre d'ombre brûlée est un pigment brun très absorbant dans les courtes longueurs d'onde. Dans ce domaine les facteurs de réflectance mesurés sur deux

fonds différents sont très similaires et conduisent à une grande incertitude de mesure sur l'albédo pour les courtes longueurs d'onde. De plus lors de ces mesures, le facteur de réflectance mesuré est parfois inférieur à $r_{00}=4\%$ qui est la fraction théorique de lumière spéculairement réfléchie prise en compte dans la méthode utilisée. Le cœfficient de Fresnel r_{00} est ainsi surévalué dans la résolution de la méthode à 2 flux et peut ainsi conduire à des valeurs négatives pour l'albédo.

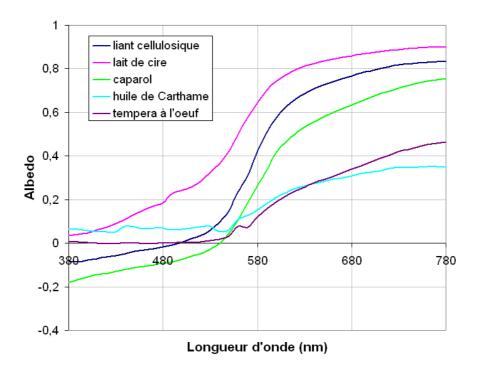


Fig. 2.23 – Courbes d'albédo des échantillons sur verres réalisés à partir de terre d'ombre brûlée et différents liants déterminées par la méthode de Kubelka-Munk.

Un point commun à toutes ces courbes est un albédo et donc une diffusion plus importante dans les grandes longueurs d'onde et surtout moins d'absorption, caractéristique d'un pigment rouge-brun. Cependant, selon le liant utilisé pour préparer les échantillons, l'albédo présente des évolutions différentes. Dans l'ordre décroissant des albédos pour $\lambda > 640$ nm, on trouve le lait de cire, le liant cellulosique, le caparol, la tempera à l'œuf et l'huile de carthame. On observe un croisement des albédos de l'huile de carthame et de la tempera aux alentours de 640nm qui se retrouve sur les spectres de réflexion diffuse (fig.2.22).

Les allures des albédos correspondant au liant cellulosique, au lait de cire et au caparol sont similaires. La différence d'intensité peut difficilement être expliquée par une différence d'indice de réfraction, ceux-ci étant quasi-identique en phase liquide. Bien qu'une fois secs, ces indices pour-raient présenter des disparités, les variations observées sur l'albédo semblent trop importantes pour être expliquées par ce phénomène. Il est plus probable qu'il s'agisse d'une autre consé-

quence de la surévaluation du cœfficient de Fresnel r_{00} dans la modélisation décrite plus haut. Cependant, leurs albédos plus importants, bien que peut-être sous-évalués, explique la couleur plus claire observée.

En revanche, les albédos de l'huile de carthame et de la tempera à l'œuf sont nettement plus faible et à priori non affectés par le surévaluation de r_{00} . L'albédo de l'huile de carthame peut être expliqué par son fort indice de réfraction comparé aux autres liants. En effet, l'indice de réfraction de la terre d'ombre brûlée est supérieur à l'indice de réfraction de tous les liants ($n_{terre} = 2.3$), même secs. La différence d'indice entre le pigment et l'huile de carthame est donc plus petite, conduisant à une plus faible diffusion de la lumière que pour les autres liants. Dans le cas de la tempera à l'œuf, bien que de son indice de réfraction soit plus petit que celui de l'huile de carthame entraînant une plus grande différence d'indices, son albédo est très proche de celui de l'huile de carthame. Une explication pourrait provenir de l'absorption du liant. En effet, la tempera à l'œuf reste jaunâtre, même à l'état solide. La diffusion de volume prend en compte cette absorption en plus de celle du pigment, diminuant ainsi l'albédo. Visuellement, ces deux échantillons, huile de carthame et tempera, présentent en effet un aspect plus foncé dû à leur faible albédo.

Le tableau 2.7 récapitule les résultats obtenus (pour $\lambda > 580$ nm) lors de l'analyse de la diffusion de volume par les différentes méthodes expérimentales, la spectrométrie de réflexion diffuse R, la détermination de l'albédo ϖ en comparaison avec l'indice de réfraction des liants.

Facteur de réflectance R	cire	\geq	caparol	\geq	cellulosique	>>	tempera	>	huile
Albédo ϖ	cire	>	cellulosique	>	caparol	\gg	tempera	>	huile
Indice de réfraction	cire	\simeq	caparol	\simeq	cellulosique	\ll	tempera	\ll	huile

TAB. 2.7 – Récapitulatif des résultats de l'analyse de la diffusion de volume par les différentes techniques expérimentales.

On observe que, au-delà de 580nm, l'ordre des courbes d'albédo suit celui des spectres de réflexion diffuse (fig.2.22) hormis l'échange entre le caparol et le liant cellulosique. Cependant la différence entre les spectres de réflexion diffuse de ces deux échantillons est très faible, voisine de la précision de l'appareil de mesure. C'est donc bien la diffusion de volume qui discrimine ici les différents liants. On observe enfin que cet ordre est inversé par rapport aux valeurs des indices de réfraction. L'indice du pigment ($n_{pigment}$ =2.3) est, cependant, toujours plus grand que celui des cinq liants étudiés. Plus la différence d'indice est grand et plus l'intensité de la lumière diffusée sera importante, plus l'albédo sera important. Ceci confirme les résultats croisés des mesures d'indice, de spectres et d'albédo.

Les deux tableaux présentés sur la figure 2.24 sont peints tous les deux avec de la terre d'ombre brûlée dans la couche picturale supérieure. Cependant les techniques picturales sont différentes.

Le portrait du Fayoum Klaudianè est une encaustique alors que La Joconde est une peinture à l'huile. Le portrait du Fayoum n'est pas vernis et La Joconde a été dévernie virtuellement afin de ne pas se laisser influencer par l'absorption du vernis. Il reste à habituer notre perception à ces différences d'aspect visuel (brillance et couleur) lors de nos visites dans les musées.





FIG. 2.24 – À gauche : *Klaudianè*, 130-140 ap. JC, encaustique sur bois, 37x16.5cm, Musée des Beaux Arts de Dijon. À droite : *La Joconde* dévernie virtuellement, Léonard de Vinci, 1503-1506, huile sur bois, 77x53cm, Musée du Louvre, Paris, ©P. Cotte.

2.4.2 Ocre rouge

Pour voir si les résultats précédents peuvent être généralisés, nous réitérons les mêmes mesures pour un pigment différent. L'analyse de la diffusion de surface et de volume a donc été effectuée sur les échantillons préparés à partir d'ocre rouge présentés à la figure 2.25.

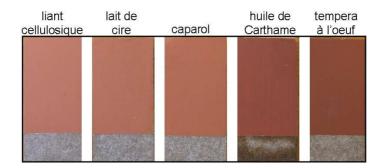


Fig. 2.25 – Échantillons de Jean-Pierre Brazs réalisés à partir d'ocre rouge et différents liants.

Dans un premier temps, la diffusion de surface est étudiée. Visuellement, les échantillons d'ocre rouge ne présentent pas de différence de brillant significative. En effet, l'aspect des échantillons ne changent pas lors que l'on fait varier l'angle d'observation.

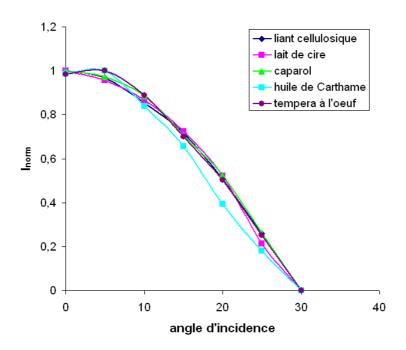


Fig. 2.26 – Courbes de goniophotométrie obtenues sur les échantillons à base d'ocre rouge selon les liants.

Les mesures de goniophotométrie permettent de caractériser quantitativement l'état de surface grâce à la détermination de l'angle r.m.s. d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ et donc du rapport h/l. Les courbes de goniophotométrie sont montrées sur la figure 2.26. Aucune différence ne peut être remarquée confirmant ainsi la constatation visuelle des échantillons. De même, les coupes stratigraphiques obtenues par tomographie optique cohérente ne permettent pas plus la discrimination des échantillons. Elles ne sont donc pas présentées ici.

Liant	$\theta_{r.m.s.}$	h/l
liant cellulosique	15.2	0.26
lait de cire	15.4	0.26
caparol	15	0.26
huile de carthame	13.3	0.23
tempera à l'oeuf	14.8	0.25

TAB. 2.8 – Résultats de la goniophotométrie effectués sur les échantillons à base d'ocre rouge selon le liant : détermination de la valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ et calcul du rapport h/l.

Les valeurs de $\theta_{r.m.s.}$ et h/l déterminées à partir des courbes de goniophotométrie sont rapportées dans le tableau 2.8 et là encore aucun des liants ne conduit à une surface significativement plus lisse bien que l'huile de carthame mène à un état de surface légèrement moins rugueux. Les valeurs obtenues sont similaires aux échantillons mats à base de terre d'ombre brûlée, supérieures à 0.2.

Contrairement à l'échantillon contenant de la terre d'ombre brûlée, l'huile de carthame ne permet pas de lisser significativement la peinture pour obtenir un effet brillant lorsqu'une ocre rouge est utilisée. Cela peut provenir de la taille du pigment qui serait plus gros que celui de la terre d'ombre brûlée et dépasserait de la surface. Une deuxième hypothèse pourrait être que la densité de l'ocre plus faible que celle de la terre d'ombre, elle-même beaucoup plus faible que celle de l'huile de carthame, conduirait à une remontée des pigments à la surface plus importante dans le cas de l'ocre rouge lors du séchage. Tout comme les autres méthodes d'analyse de la diffusion de surface, les mesures de brillance confirme l'homogénéité des états de surface pour tous les échantillons d'ocre rouge.

Dans un deuxième temps, la couleur et donc la diffusion de volume est étudiée. Visuellement, les échantillons d'huile de carthame et de tempera à l'œuf sont plus foncés que ceux à base de liant cellulosique, de lait de cire et de caparol, comme cela a déjà été remarqué pour les échantillons à base de terre d'ombre. Tout d'abord les spectres de réflexion diffuse sont mesurés sur les échantillons mais aussi sur le pigment sec. Les résultats se trouvent sur la figure 2.27.

Tous les spectres ont la même allure caractéristique de l'ocre rouge sous forme de pigment sec. Tout comme les échantillons de terre d'ombre, le liant cellulosique, le lait de cire et le caparol conduisent à des spectres quasiment identiques, à l'incertitude de mesure près. Les spectres obtenus pour l'huile de carthame et la tempera à l'œuf sont plus bas, correspondant bien à la couleur plus foncée observée. Cette différence ne peut pas être expliquée par la diffusion de surface dont on a vu précédemment qu'elle était identique pour tous les échantillons. Si tel était le cas, cela se traduirait sur les spectres de réflexion diffuse par une simple translation verticale, ce qui n'est pas le cas ici. Il s'agit donc d'un effet de diffusion de volume. L'albédo ϖ des couches picturales doit donc être déterminé afin de comprendre le rôle du liant dans la variation des couleurs obtenues.

La figure 2.28 montre les courbes d'albédo ϖ déterminées par notre méthode basée sur celle de Kubelka et Munk.

L'ocre rouge absorbe principalement la lumière dans les courtes longueurs d'onde, les facteurs de réflectance mesurés sur les échantillons sur lame de verre dans ce domaine sont similaires malgré la différence de couleur des fonds. En conséquence, la modélisation de l'albédo dans cette gamme de longueurs d'onde est relativement peu fiable, on s'intéressera donc à l'albédo des différentes couches picturales après 540nm.

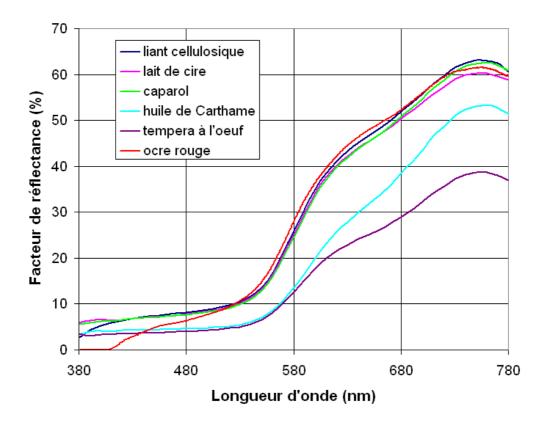


Fig. 2.27 – Spectres de réflexion diffuse des échantillons d'ocre rouge avec différents liants et du pigment pur sec.

Les albédos correspondant au liant cellulosique, au lait de cire et au caparol sont quasi identiques et les plus élevés. L'indice de réfraction de ces liants est en effet plus faible que celui des deux autres liants utilisés. L'indice de réfraction de l'ocre rouge étant supérieur à n'importe lequel de ces liants (entre 2.75 et 2.95), la différence d'indice entre le pigment et le liant est plus grand et donc la diffusion plus importante, de même que l'albédo ϖ et le facteur de réflectance R. Ceci explique la couleur plus claire observée sur ces échantillons.

L'huile de carthame présente, quant à lui, l'albédo le plus faible et donc la diffusion de volume la plus faible, correspondant bien à une couleur plus foncée et à l'indice de réfraction le plus élevé.

En ce qui concerne la tempera à l'œuf, son albédo et donc sa diffusion sont supérieurs à ceux de l'huile ce qui est cohérent avec son indice de réfraction en milieu liquide ($n_{cellulosique} < n_{tempera} < n_{huile}$). Cependant, cet échantillon possède un spectre de réflexion diffuse plus bas que celui de l'huile de carthame. Une explication à ce comportement inversé entre albédo et réflexion diffuse peut porter sur une concentration volumique pigmentaire plus importante pour la tempera en raison du taux d'évaporation du solvant plus élevé que pour l'huile. Pour résumer,

la tempera à l'œuf présente à la fois une diffusion de volume plus grande et une absorption plus forte dans le rouge que l'huile de carthame due peut-être à des concentrations volumiques différentes.

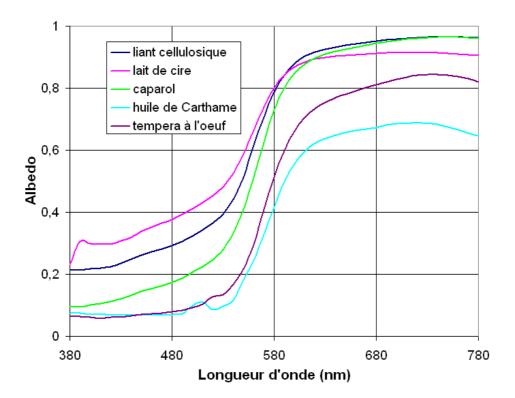


FIG. 2.28 – Courbes d'albédo des échantillons sur verres réalisés à partir d'ocre rouge et différents liants.

Les résultats portant sur la diffusion de surface et de volume obtenus pour les deux pigments, la terre d'ombre de brûlée et l'ocre rouge, sont comparés entre eux. Ces deux pigments possèdent des indices de réfraction différents, $n_{terre}=2.3$ et $n_{ocre}=2.75-2.95$. Ils conduisent aussi à des conclusions un peu différentes sur l'aspect visuel des peintures. Le tableau 2.9 présentent les rapports h/l déterminés par goniophotométrie pour les deux pigments.

terre	tempera (0.27)	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	caparol	>>	huile (0.14)
ocre	caparol (0.26)	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	tempera	\geq	huile (0.23)

Tab. 2.9 – Comparaison des rapports h/l obtenus par goniophotométrie pour les échantillons de terre d'ombre brûlée et d'ocre rouge.

Toutes les surfaces des échantillons réalisés à partir des liants aqueux (liant cellulosique, lait de cire, caparol, tempera à l'œuf) sont rugueuses et donc mates. En ce qui concerne l'huile de carthame, les deux états de surface sont différents, rugueuse pour l'ocre rouge (bien que un peu

moins rugueuse que pour les liants aqueux) et lisse pour le terre d'ombre brûlée. Ceci pourrait venir de leur différence de densité, plus faible pour l'ocre qui pourrait ainsi remonter à la surface de l'échantillon.

Le tableau 2.10 compare les résultats obtenus pour l'analyse de la diffusion de volume, le facteur de réflectance R et l'albédo ϖ , pour les deux pigments étudiés.

R	terre	cire	\geq	caparol	\geq	cellulosique	>>	tempera	>	huile
	ocre	cellulosique	\simeq	caparol	\simeq	cire	\gg	huile	>	tempera
ϖ	terre	cire	>	cellulosique	>	caparol	>>	tempera	>	huile
	ocre	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	caparol	\gg	tempera	>	huile
n		cellulosique	\simeq	cire	\simeq	caparol	«	tempera	«	huile

TAB. 2.10 – Récapitulatif des résultats de l'analyse de la diffusion de volume par les différentes techniques expérimentales et indices de réfraction n des liants.

Les échantillons à base des liants aqueux (liant cellulosique, lait de cire et caparol) présentent les facteurs de réflectance les plus élevés, en accord avec leur albédo élevé et leur faible indice de réfraction. Ceci coïncide aussi avec leur couleur plus claire. Les échantillons d'huile de carthame conduisent à de faibles facteurs de réflectance, donc à une couleur foncée, en accord avec son faible albédo et son indice de réfraction élevé. Le cas de la tempera à l'œuf est plus complexe. Bien que son indice de réfraction, et donc son albédo, soit intermédiaire entre ceux de l'huile de carthame et des autres liants aqueux, son facteur de réflectance est plus faible et donc sa couleur est le plus foncée. Ceci peut être expliqué par un taux d'évaporation du solvant plus élevé qui accroît la concentration volumique pigmentaire lorsque la peinture sèche.

2.4.3 Mélanges pigmentaires

Nous terminerons cette étude par le cas des mélanges pigmentaires. Les échantillons réalisés à partir des mélanges pigmentaires, blanc de titane (TiO_2) et terre d'ombre brûlée d'une part et blanc de titane et ocre rouge d'autre part, sont analysés de la même façon (fig.2.29).

Visuellement, les échantillons à base d'huile de carthame sont les plus brillants. Cependant ceux à base de tempera à l'œuf sont, eux aussi, brillants, bien que dans une moindre mesure. Les mesures de goniophotométrie, présentées sur la figure 2.30 confirment ces observations ainsi que les valeurs de $\theta_{r.m.s.}$ et h/l déduites de ces courbes et récapitulées dans le tableau 2.11.

Les faibles valeurs de h/l pour l'huile de carthame montrent un état de surface lisse de ces échantillons. La tempera à l'œuf conduit à une surface intermédiaire entre l'huile de carthame et les échantillons de liant cellulosique, de lait de cire et de caparol. Ces résultats sont confirmés par les coupes stratigraphiques obtenues par OCT. Tous ces rapports h/l sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les échantillons de terre d'ombre brûlée.

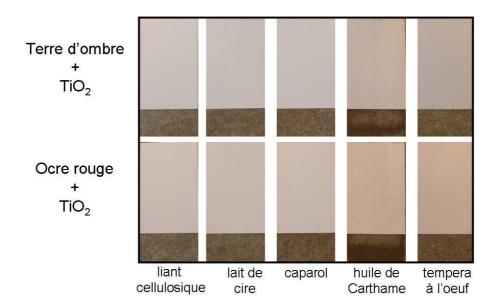


Fig. 2.29 – Échantillons de Jean-Pierre Brazs réalisés à partir des mélanges pigmentaires et différents liants.

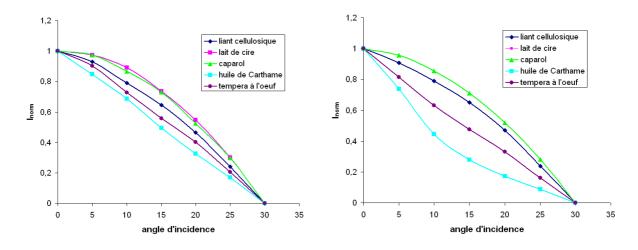


Fig. 2.30 – Courbes de goniophotométrie obtenues sur les échantillons de mélanges pigmentaires en fonction des liants. À gauche : blanc de titane et terre d'ombre brûlée. À droite : blanc de titane et ocre rouge.

La couleur des échantillons d'huile de carthame et de tempera à l'œuf observée à l'œil est plus foncée comme pour les échantillons étudiés précédemment. Ces observations sont en accord avec les spectres de réflexion diffuse mesurés et présentés sur la figure 2.31.

TiO₂ + terre d'ombre brûlée

1102 telle d oll	iore ora:	
Liant	$\theta_{r.m.s.}$	h/l
liant cellulosique	12.9	0.22
lait de cire	15.7	0.27
caparol	15.6	0.27
huile de carthame	9.3	0.16
tempera à l'oeuf	10.6	0.18

 TiO_2 + ocre rouge

Liant	$\theta_{r.m.s.}$	h/l
liant cellulosique	13	0.22
lait de cire		
caparol	15.1	0.26
huile de carthame	5.5	0.10
tempera à l'oeuf	8	0.14

TAB. 2.11 – Résultats de la goniophotométrie effectués sur les échantillons de mélanges pigmentaires; à gauche : blanc de titane et terre d'ombre brûlée et à droite : blanc de titane et ocre rouge, selon le liant. Détermination de la valeur r.m.s. de l'angle d'incidence $\theta_{r.m.s.}$ et calcul du rapport h/l.

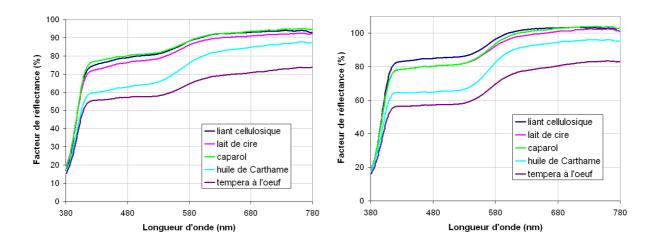


FIG. 2.31 – Spectres de réflexion diffuse des échantillons de mélanges pigmentaires avec différents liants : à droite, blanc de titane et terre d'ombre brûlée et à gauche, blanc de titane et ocre rouge.

Le liant cellulosique, le lait de cire et le caparol conduisent à des spectres similaires élevés. L'huile de carthame possède des spectres plus bas, et la tempera à l'œuf conduit aux spectres les plus bas, comme pour l'ocre rouge seule. Les mesures d'albédo ne sont pas exploitables. En effet les albédos tendent vers 1 sur pratiquement toute la gamme spectrale d'intérêt quelque soit le liant utilisé en raison de la grande diffusion des pigments de blanc de titane. Cependant, il en ressort que l'huile de carthame conduit à l'albédo le plus faible et non la tempera à l'œuf. Les mêmes raisons que celles évoquées précédemment pour les échantillons d'ocre rouge seuls s'appliquent à ces échantillons. Le taux d'évaporation du solvant dans la tempera, étant plus élevé que celui de l'huile de carthame, entraîne une concentration pigmentaire volumique plus élevée.

2.4.4 Comparaison des résultats entre pigments et mélanges pigmentaires

Pour conclure cette étude, les résultats de l'analyse de la diffusion de surface et de volume pour tous les pigments et mélanges pigmentaires sont comparés. Le tableau 2.12 présente les rapports h/l obtenus par goniophotométrie. Les deux mélanges pigmentaires donnant les mêmes résultats, ils sont regroupés sous le nom "mélange".

terre	tempera	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	caparol	>>	huile
ocre	caparol	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	tempera	\geq	huile
mélange	caparol	\simeq	cire	\simeq	cellulosique	>	tempera	\gg	huile

Tab. 2.12 – Classement des rapports h/l obtenus par goniophotométrie pour tous les échantillons.

Les liants aqueux conduisent à une surface rugueuse et donc à un effet mat, à l'exception de la tempera à l'œuf qui, dans le cas des mélanges pigmentaires, présente une surface un peu plus lisse. Ceci peut être dû à la nature huileuse du jaune d'œuf. Quant à l'huile de carthame, elle conduit à une surface lisse et donc à un aspect brillant, sauf dans le cas de l'ocre rouge. L'état de surface d'une peinture dépendant donc du liant utilisé mais aussi du pigment, de leur taille et de leur densité.

Le tableau 2.13 présente les résultats de l'analyse de la diffusion de volume. La couleur correspondant aux échantillons à base de liant cellulosique, de lait de cire et de caparol est claire, leurs spectres de réflexion diffuse sont élevés, en accord avec un albédo élevé et un indice de réfraction faible. L'huile de carthame conduit à une couleur foncée donc à des spectres de réflexion diffuse bas, coïncidant avec l'albédo le plus faible et l'indice de réfraction le plus élevé. La tempera à l'œuf est un cas plus complexe. Son indice de réfraction est intermédiaire entre les autres liants aqueux et l'huile de carthame, conduisant ainsi à un albédo intermédiaire. Mais le taux d'évaporation du solvant plus élevé que celui de l'huile, conduit à une plus grande concentration pigmentaire volumique des échantillons secs et donc à des facteurs de réflectance similaires ou plus faibles.

R	terre	cire	\geq	caparol	\geq	cellulosique	>>	tempera	>	huile
	ocre	cellulosique	\simeq	caparol	\simeq	cire	\gg	huile	>	tempera
	mélange	cellulosique	\simeq	caparol	\simeq	$_{ m cire}$	\gg	huile	>	tempera
$\overline{\omega}$	terre	cire	>	cellulosique	>	caparol	>>	tempera	>	huile
	ocre	cire	\simeq	cellulosique	\simeq	caparol	\gg	tempera	>	huile
	mélange								>	huile
n		cellulosique	\simeq	cire	\simeq	caparol	«	tempera	«	huile

TAB. 2.13 – Récapitulatif des résultats de l'analyse de la diffusion de volume par les différentes techniques expérimentales pour tous les échantillons et indices de réfraction n des liants.

2.5 Conclusions

Les carnations, comme représentation de la peau humaine dans les œuvres d'art, ont toujours été au cœur de la peinture. Dès l'Antiquité, des écrits décrivent des portraits peints par de grands artistes tels que Apelle. Au Moyen-âge, des manuscrits décrivent la manière de procéder afin de peindre des carnations, recommandant par exemple de peindre d'une couleur "chair" moyenne puis de superposer les ombres et les "lumières". Au cours des siècles, les mêmes pigments ont été utilisés, des terres rouges, des ocres, du vermillon et du blanc de plomb ainsi que des terres vertes pour les ombres. Cependant les techniques picturales ont évolué, passant de l'encaustique, aux détrempes et temperas pour finir avec la peinture à l'huile. Depuis, les découvertes de la chimie ont apporté des matériaux organiques tels que les liants acryliques et vinyliques.

L'influence de ces techniques picturales, telles que les temperas, les détrempes, l'huile et les liants modernes, sur l'aspect visuel des peintures a été étudiée. Les échantillons de peinture testés ne sont pas parfaits. En effet, bien que leur préparation aient été contrôlée, il reste encore trop de paramètres flottants, tels que les concentrations volumiques pigmentaires des couches sèches et les épaisseurs des couches picturales, ceci étant dû à l'évaporation du solvant. Cependant, des conclusions ont pu être tirées de ces analyses, concernant l'influence du liant sur la brillance et la couleur des œuvres d'art.

Dans un premier temps, la brillance, découlant de la diffusion de surface, est analysée qualitativement par tomographie optique cohérente, puis quantitativement par goniophotométrie et des mesures de brillance. Dans un second temps, la couleur est étudiée par l'analyse de la diffusion de volume des couches picturales. Pour cela, la spectrométrie de réflexion diffuse est employée afin de qualitativement comparer les couleurs. Pour interpréter ces résultats, les propriétés optiques des peintures (cœfficients d'absorption k et de diffusion s, albédo ϖ et indice de réfraction n) ont été mesurées en fonction de la nature du liant.

Seule la technique à l'huile conduit à un effet brillant de la peinture en lissant la surface. Les autres liants étudiés, tous aqueux, le liant cellulosique, le lait de cire, le caparol et la tempera à l'œuf, donnent une surface rugueuse et donc un aspect mat. Ceci est dû au taux d'évaporation des solvants présents dans les liants. Pour l'huile, ce taux est très faible et le temps de séchage est plus long. Les pigments restent enrobés et la surface extérieure a le temps de s'aplanir. Dans le cas des autres liants, le solvant principal est l'eau, il s'évapore très vite laissant les pigments à la surface. Cette différence n'est pas observée dans le cas des pigments d'ocre rouge. Cela peut venir de la taille des pigments ou de leur densité. Celle-ci est plus faible que celle de l'huile permettant aux pigments de remonter à la surface et donc d'obtenir une surface rugueuse.

Dans le cas de l'étude de la couleur, seules l'huile de carthame et la tempera à l'œuf conduisent à une diffusion de volume discriminante. Tout d'abord, le liant cellulosique, le lait de cire et le

caparol diffusent la lumière de façon importante (albédo élevé) menant à une couleur claire de la peinture. Ceci est dû à un indice de réfraction de ces liants similaires et faibles par rapport aux autres liants. Ensuite, la tempera à l'œuf montre une diffusion plus faible et donc une couleur plus foncée due à un indice de réfraction plus élevé. Puis, l'huile de carthame conduit à la diffusion de volume la plus faible, ce qui est cohérent avec le fait que l'indice de réfraction de l'huile est le plus élevé (proche de 1.5). Cependant la couleur des échantillons à l'huile est plus claire que celle de la tempera malgré un albédo plus faible. Cela peut provenir de la concentration volumique pigmentaire (CVP) de la couche picturale dont l'albédo ϖ ne tient pas compte. Le taux d'évaporation du solvant plus important dans la tempera à l'œuf conduit à une CVP plus grande que celle de l'huile de carthame et donc à une couleur plus foncée.

Afin d'étudier plus en détail les carnations dans les œuvres d'art, il reste encore beaucoup de travail à fournir et de paramètres à maîtriser, à relier avec l'étude d'œuvres d'art réelles.

Conclusion générale et perspectives

Le groupe "Optique et Art" de l'Institut des NanoSciences de Paris, au sein duquel cette thèse a été effectuée, s'intéresse à la diffusion de la lumière dans les milieux diffusants stratifiés et principalement dans les couches picturales. Jusqu'à présent, les centres diffuseurs, c'est-à-dire les pigments, étaient considérés comme sphériques et ayant une diffusion isotrope. La particularité de la peau humaine vient du fait que c'est un milieu naturel stratifié contenant des centres diffuseurs de tailles très différentes, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres, ayant une diffusion non isotrope. Le niveau de complexité de ce système est donc bien plus grand. Une telle étude se justifie également par ses applications aux domaines de la cosmétique, du biomédical et éventuellement de l'infographie.

Afin d'étudier la diffusion de la lumière dans ces structures multicouches, des outils de modélisation basés sur l'équation de transfert radiatif résolue par la méthode de la fonction auxiliaire ont déjà été développés dans le groupe. Ils permettent d'obtenir les spectres de réflexion diffuse et donc les couleurs des objets d'étude à partir de leurs structures et de leurs propriétés optiques.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons élaboré un nouveau modèle optique de la peau saine, de type caucasien, prenant en compte les propriétés optiques des différents constituants de la peau : les mélanosomes, les cellules sanguines, le collagène et la kératine [Magnain et al., 2007]. Ce modèle a été validé avec succès en comparant les spectres de réflexion diffuse simulés à des spectres expérimentaux de peaux réelles. Cette modélisation a permis ensuite d'étudier de façon quantitative et systématique l'influence sur la couleur de la peau des cinq principaux paramètres physiologiques de notre modèle : la concentration volumique des mélanosomes, la concentration volumique des cellules sanguines, la saturation en oxygène du sang et l'épaisseur de l'épiderme et du derme. Il en est ressorti que seuls les trois premiers paramètres jouent un rôle significatif.

Dans un second temps, nous avons résolu le problème inverse, c'est-à-dire déterminer les paramètres physiologiques d'une peau saine à partir d'une simple mesure spectrale obtenue sur une peau réelle de façon non-destructive [Magnain et al., 2008].

Cependant, ces recherches ne s'appliquent aujourd'hui qu'à des peaux caucasiennes. Elles

restent à être étendues aux autres types de peaux. La structure de la peau étant la même, seul l'épiderme, et en particulier les mélanosomes (tailles et concentrations plus importantes), changent. Sous réserve que le domaine de validité de l'équation de transfert radiatif reste applicable à des concentrations de centres diffuseurs plus importante, l'extension à d'autres types de peaux ne devrait pas être problématique. Pour une éventuelle application dans le domaine biomédical, il serait nécessaire de développer l'étude du problème inverse pour une configuration de rétrodiffusion, qui permettrait d'enregistrer des mesures sur n'importe quelle partie du corps, et non plus exclusivement sur la main ou l'avant-bras, et en n'importe quel lieu. Il s'agit d'un problème essentiellement numérique qui nécessite la prise en compte de toutes les harmoniques sphériques dans le développement des flux lumineux en série de Fourier, ce qui conduira à une augmentation significative des temps de calculs pour établir une nouvelle base de données. Une autre extension majeure de ce modèle optique de la peau consisterait à prendre en compte les pathologies de la peau (hyperpigmentation, mélanomes, mélanosomes dermiques...). Dans le cas de l'application au domaine cosmétique, un tel modèle pourra aisément être utilisé en ajoutant soit une couche supplémentaire à la surface de la peau (étude d'un fond de teint, d'un fard à paupière par exemple) soit en modifiant les paramètres de l'épiderme (étude de l'hydratation).

Faisant partie du groupe "Optique et Art", nous avons naturellement étendu notre étude à la représentation de la peau en art, dont le terme consacré est la carnation. Ces deux sujets présentent en effet des similitudes évidentes, tant au niveau aspect visuel (couleur) qu'au niveau stratigraphique (système diffusant multicouche). De plus, la diffusion de la lumière dans ces deux milieux est modélisée par la même équation de transfert radiatif, bien que la résolution soit simplifiée pour les couches picturales.

L'évolution des carnations au cours des siècles n'ayant, à notre connaissance, jamais été étudiée du point de vue de l'histoire de l'art, nous avons tenté succinctement de mettre en évidence les grandes lignes de cette évolution à travers les matériaux utilisés par les peintres, à partir de la lecture des textes anciens. Nous avons limité notre étude aux peintures de chevalet occidentales. L'analyse expérimentale de nombreuses œuvres d'art dans les musées, ainsi que les textes, ont montré que les pigments employés dans la couche superficielle des carnations ont peu changé : des terres, des ocres, du vermillon et du blanc de plomb principalement. En revanche, les techniques artistiques ont évolué au gré des inventions, des innovations, des découvertes de la chimie et de l'industrialisation. Cette évolution porte principalement sur la nature des liants utilisés. Ces derniers modifient l'aspect visuel des peintures, c'est-à-dire la brillance et la couleur des œuvres d'art. L'étude de l'influence du liant ne pouvant pas être réalisée sur de vraies peintures, nous avons fait appel à un peintre, Jean-Pierre Brazs, afin de réaliser des échantillons d'étude à base de différents liants. Nous avons clairement discriminé 3 types de techniques picturales conduisant à une clarté et une brillance différentes des peintures. Les liants aqueux donnent un aspect mat et une couleur claire. La tempera à l'œuf conduit à un aspect un peu plus brillant et une couleur foncée. Pour finir, les peintures à l'huile de carthame sont brillantes et de couleur foncée. Ces

résultats sont à nuancer selon les pigments utilisés, qui, par leur taille et leur densité différentes, peuvent modifier ces conclusions.

Ce travail n'est que le début de l'étude des carnations dans les œuvres d'art. De nombreux autres paramètres doivent être pris en compte, tels que la stratification de la peinture, la composition de chaque couche et leur influence sur la couleur des carnation. La modélisation de telles structures a déjà été réalisée [Latour, 2007], elle reste à être appliquée à notre cas d'étude. La tomographie optique cohérente dans le visible, développée à l'INSP est en cours d'amélioration afin d'obtenir la signature spectrale des pigments, ce qui permettra l'analyse non destructive des couches superposées et l'identification des composants des œuvres d'art réelles. De plus, l'utilisation d'une caméra multispectrale, telle que celle développée par Lumière et Technologie, enregistrant un très grand nombre de spectres, permettrait une étude plus approfondie sur la manière dont les artistes modulent les concentrations pigmentaires volumiques pour la représentation des ombres et des lumières d'un visage par exemple. Cela permettrait également une étude plus systématique des pigments utilisés dans la couche superficielle.

L'étude historique réalisée au cours de cette thèse a été réduite aux peintures de chevalet en Occident. Elle mériterait donc d'être étendue dans l'espace et dans le temps, en incluant par exemple l'art asiatique, les fresques très présentes en Égypte et durant l'Antiquité (Pompei). Plus particulièrement, aucune œuvre de Jean-Auguste-Dominique Ingres (1780 -1867) n'a été étudiée, alors que ce dernier est considéré comme le maître des nus féminins. A noter que, au cours de ce travail, l'application à l'histoire de l'art n'a été qu'une extension de l'étude scientifique. À l'avenir, la physique, et l'optique appliquées aux œuvres d'art, pourraient, par exemple, servir de support et de validation à une étude historique de l'évolution des techniques picturales à travers les siècles.

Ce sujet de thèse, "la modélisation de la couleur de la peau et sa représentation dans les œuvres d'art", est un sujet original et multidisciplinaire, alliant la physique, la biologie et le domaine de l'héritage culturel. Dans un premier temps, l'interaction lumière/matière a été traitée de manière théorique, allant jusqu'à la résolution du problème du problème inverse. Dans un second temps, cette interaction a été étudiée de manière expérimentale avec la mise en œuvre de techniques récentes et innovantes, donc certaines sont en cours de développement.

Annexe A

Théorie de Mie

Cette théorie a été développée en 1908 par Gustav Mie [Mie, 1908, Bohren and Huffman, 1983]. Cette annexe détaille les calculs des propriétés optiques de centres diffuseurs sphériques, elle est largement inspirée de Hulst [Hulst, 1981]. Les particules sont supposées être des centres diffuseurs sphériques, de rayon a et d'indice de réfraction complexe n_{inc} , baignant dans un milieu d'indice n_{mil} (figure A.1).



Fig. A.1 – Notations pour la théorie de Mie.

Les centres diffuseurs soumis à un champ électromagnétique incident \vec{E}_{inc} et \vec{H}_{inc} (supposés correspondre à ceux d'une onde plane) se comportent comme des multipôles. La méthode de Mie consiste à calculer les champs électriques et magnétiques absorbés (\vec{E}_{abs} et \vec{H}_{abs}) et diffusés (\vec{E}_{dif} et \vec{H}_{dif}). Il faut donc résoudre les équations de Maxwell dans l'inclusion et dans le milieu environnant en tenant compte des conditions aux limites à la surface de la sphère. Pour cela, on introduit deux vecteurs \vec{M} et \vec{N} construits à partir d'une même fonction scalaire et satisfaisant aux équations d'ondes vectorielles et aux propriétés des champs électriques et magnétiques :

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi)$$

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}$$

où \vec{c} est un vecteur constant et k le module du vecteur d'onde. Les vecteurs \vec{M} et \vec{N} forment une

base de solutions pour les équations des champs. ψ doit satisfaire l'équation d'onde scalaire :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

Si $\vec{c} = \vec{e_r}$, représentant le vecteur unitaire radial, alors les solutions seront adaptées à la symétrie sphérique du problème. L'équation d'onde devient donc en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + k^2\psi = 0 \tag{A.1}$$

On cherche les solutions sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

ce qui en substituant dans (A.1) donne trois équations différentielles :

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[k^2r^2 - l(l+1)\right]R = 0\tag{A.2}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \tag{A.3}$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0\tag{A.4}$$

 \rightarrow Les solutions de l'équation (A.2) sont les fonctions de Bessel sphériques de 1^{re} et 2^{nde} espèces,

$$j_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+1/2}(kr), \qquad y_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} Y_{l+1/2}(kr)$$

ainsi que leurs combinaisons linéaires dont les plus fréquentes sont les fonctions de Bessel sphériques de 3^{eme} espèce (fonctions de Hanckel) :

$$h_l^{(1)} = j_l(kr) + iy_l(kr),$$
 $h_l^{(2)} = j_l(kr) - iy_l(kr)$

Par la suite, les solutions de R(r) de l'équation A.2 seront notées $z_l(kr)$.

- \rightarrow Les solutions de l'équation (A.3) sont les polynômes de Legendre associés d'ordre m et de degré l, $P_l^m(\cos\theta)$, qui sont des harmoniques sphériques.
- \rightarrow La dernière équation (A.4) permet de séparer les solutions en deux familles : la famille des fonctions paires ψ_p où $\Phi_p = \cos m\phi$ et la famille des fonctions impaires ψ_i où $\Phi_i = \sin m\phi$.

Les solutions de l'équation d'onde scalaire en coordonnées sphériques sont donc de la forme :

$$\psi_{mmn} = \cos m\phi P_l^m(\cos \theta) z_l(kr) \tag{A.5}$$

$$\psi_{imn} = \sin m\phi P_l^m(\cos \theta) z_l(kr) \tag{A.6}$$

ce qui permet de construire les vecteurs \vec{M}_{pml} , \vec{M}_{iml} , \vec{N}_{pml} et \vec{N}_{iml} et de développer les champs électriques et magnétiques (incidents, absorbés et diffusés) sur cette base, tout en tenant compte des conditions d'orthogonalité (cela impose m=1) et des conditions à l'origine (au centre de la sphère). Les champs incidents et absorbés nécessitent l'utilisation des fonctions de Bessel sphériques de 1^{re} espèce $j_l(kr)$ que l'on notera par l'exposant (1).

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_{inc} = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (\vec{M}_{il}^{(1)} - i \vec{N}_{pl}^{(1)}) \\ \\ \vec{H}_{inc} = -\frac{k}{\omega \mu} \sum_{l=1}^{\infty} E_l (\vec{M}_{pl}^{(1)} + i \vec{N}_{il}^{(1)}) \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_{abs} = \sum_{l=1}^{\infty} E_l (c_l \vec{M}_{il}^{(1)} - i d_l \vec{N}_{pl}^{(1)}) \\ \\ \vec{H}_{abs} = -\frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{l=1}^{\infty} E_l (d_l \vec{M}_{pl}^{(1)} - i c_l \vec{N}_{il}^{(1)}) \end{array} \right.$$

où k est la norme du vecteur d'onde dans le milieu ambiant, k_1 celle dans la sphère, μ la perméabilité du milieu et μ_1 celle de la sphère (dans notre cas on prend $\mu = \mu_1 = 1$, la perméabilité du vide) et $E_l = i^l E_0(2l+1)/l(l+1)$, E_0 étant l'amplitude du champ électrique incident. En ce qui concerne les champs diffusés, on peut utiliser les fonctions de Hankel sphériques $h_l^{(1)}(kr)$ que l'on indiquera par l'exposant (3) :

$$\vec{E}_{dif} = \sum_{l=1}^{\infty} E_l(ia_l \vec{N}_{nl}^{(3)} - b_l \vec{M}_{il}^{(3)})$$

$$\vec{H}_{dif} = -\frac{k}{\omega \mu} \sum_{l=1}^{\infty} E_l(ib_l \vec{N}_{il}^{(3)} - a_l \vec{M}_{pl}^{(3)})$$

Les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs à la surface de la sphère (pour r = a) permettent de déterminer les coefficients a_l , b_l , c_l et d_l :

$$(\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif} - \vec{E}_{abs}) \times \vec{e}_r = (\vec{H}_{inc} + \vec{H}_{dif} - \vec{H}_{abs}) \times \vec{e}_r = 0$$
 (A.7)

On en déduit donc 4 équations qui permettent de trouver les 4 inconnues :

$$E_{inc,\theta} + E_{abs,\theta} = E_{dif,\theta},$$
 $E_{inc,\phi} + E_{abs,\phi} = E_{dif,\phi}$
 $H_{inc,\theta} + H_{abs,\theta} = H_{dif,\theta},$ $H_{inc,\phi} + H_{abs,\phi} = H_{dif,\phi}$

où l'indice θ et ϕ signifie la composante suivant les vecteurs unitaires \vec{e}_{θ} et \vec{e}_{ϕ} respectivement. On trouve donc les coefficients a_l , b_l , c_l et d_l en supposant les perméabilités égales à 1 :

$$a_{l} = \frac{m\psi_{l}(mx)\psi'_{l}(x) - \psi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}{m\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - \xi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}, \qquad b_{l} = \frac{\psi_{l}(mx)\psi'_{l}(x) - m\psi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}{\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - m\xi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}$$
(A.8)

$$a_{l} = \frac{m\psi_{l}(mx)\psi'_{l}(x) - \psi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}{m\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - \xi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}, \qquad b_{l} = \frac{\psi_{l}(mx)\psi'_{l}(x) - m\psi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}{\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - m\xi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}$$

$$c_{l} = m\frac{\psi_{l}(x)\xi'_{l}(x) - \xi_{l}(x)\psi'_{l}(x)}{\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - m\xi_{l}(x)\psi'_{l}(x)}, \qquad d_{l} = m\frac{\psi_{l}(x)\xi'_{l}(x) - \xi_{l}(x)\psi'_{l}(x)}{m\psi_{l}(mx)\xi'_{l}(x) - \xi_{l}(x)\psi'_{l}(mx)}$$
(A.8)

où les fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre l utilisées sont :

$$\psi_l(kr) = krj_l(jr),$$
 $\xi_l(kr) = krh_l^{(1)}(kr)$

et x est le paramètre de taille $x=ka=\frac{2\pi n_{mil}a}{\lambda}$ et m l'indice de réfraction relatif $m=\frac{n_{inc}}{n_{mil}}$:

On peut maintenant calculer les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{dif} définies de la façon suivante :

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}}, \qquad C_{dif} = \frac{W_{dif}}{I_{inc}}$$

où W sont les énergies électromagnétiques (absorbées ou diffusées) calculées grâce au flux du vecteur de Poynting à travers une surface sphérique $(W_i = \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\vec{E}_i \times \vec{H}_i) r^2 \sin\theta d\theta d\phi)$ et I_{inc} l'intensité incidente. On peut également parler de section efficace d'extinction définie telle que $C_{ext} = C_{abs} + C_{dif}$. On trouve :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)Re(a_l+b_l)$$

$$C_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2)$$

 C_{abs} est déduite des sections efficaces précédentes.

On peut aussi définir la matrice de diffusion S telle que :

$$\begin{pmatrix} E_{dif}^{//} \\ E_{dif}^{\perp} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{inc}^{//} \\ E_{inc}^{\perp} \end{pmatrix}$$
(A.10)

Grâce à cette matrice qui décrit le champ diffusé dans toutes les directions, on peut définir la fonction de phase $p(\gamma)$, c'est-à-dire la probabilité qu'un photon arrivant dans une direction \vec{u}' soit diffusé dans une autre direction \vec{u} , avec $\vec{u}' \cdot \vec{u} = \cos \gamma$:

$$p(\vec{u}, \vec{u}') = p(\gamma) = \frac{4\pi}{C_{dif}} \underbrace{\frac{\partial C_{dif}(\gamma)}{\partial \Omega}}_{SED}$$
(A.11)

où SED est la section efficace différentielle. La fonction de phase est normalisée à 4π .

$$\int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u'}) d\Omega = 4\pi.$$

 $p(\vec{u}, \vec{u'}) = 1$ décrit une diffusion isotrope dans toutes les directions de l'espace.

Les fonctions de phase de particules sphériques peuvent être décomposées en polynômes de Legendre. Plus la diffusion se fait vers l'avant et plus le nombre de polynômes de Legendre nécessaire pour décrire la fonction de phase est important. Ce nombre est déterminé par le critère de Wiscombe [Wiscombe, 1980].

Annexe B

Espace Colorimétrique CIE-Lab 1976

Les coordonnées colorimétriques sont calculées à partir des spectres de réflectance $R(\lambda)$ [Wyszecki and Stiles, 2000]. Ces coordonnées prennent en compte la densité spectrale de l'illuminant $S(\lambda)$. Dans notre cas, nous utilisons l'illuminant D65 simulant la lumière durant une journée ensoleillée en Europe occidentale, défini par la Commission International de l'Éclairage (CIE) dont la densité spectrale est représentée ci-dessous (fig.B.1).

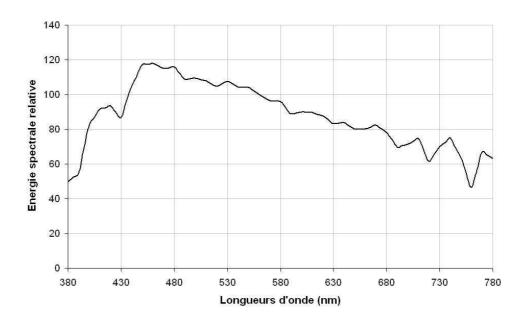


Fig. B.1 – Densité spectrale de l'illuminant D65.

De plus les coordonnées tiennent compte des fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ d'un observateur standard pour un angle d'observation de 2°, définies par la CIE en 1931, présentées ci-dessous (fig.B.2).

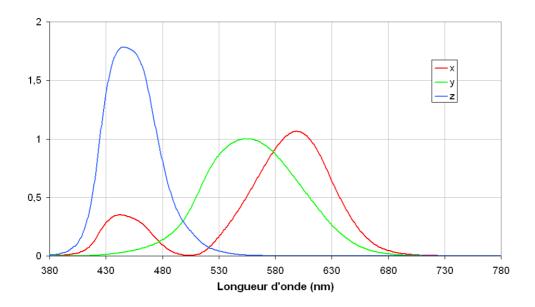


Fig. B.2 – Fonctions colorimétriques de l'observateur standard (2°).

Les coordonnées trichromatiques sont tout d'abord calculées dans l'espace CIE 1931 XYZ.

$$X = K \int S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda,$$

$$Y = K \int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda,$$

$$Z = K \int S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda,$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda}.$$

L'espace CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (fig.B.3) est préféré à l'espace CIE XYZ pour sa meilleure uniformité. Il a été défini en 1976 par la CIE. Les coordonnées L^* , a^* et b^* sont calculées à partir des coordonnées trichromatiques X, Y et Z.

$$L^* = f(\frac{Y}{Y_B}),$$

$$a^* = \frac{500}{116} \left[f(\frac{X}{X_B}) - f(\frac{Y}{Y_B}) \right],$$

$$b^* = \frac{200}{116} \left[f(\frac{Y}{Y_B}) - f(\frac{Z}{Z_B}) \right],$$

οù

$$f(A) = 116A^{1/3} - 16$$
 if $f(A) \ge 8$,
$$f(A) = \left(\frac{29}{3}\right)^3 A$$
 if $f(A) \le 8$ (Pauli correction).

 X_B , Z_B et Z_B sont les coordonnées trichromatiques d'un blanc de référence, c'est-à-dire un facteur de réflectance égal à 1 sur tout le domaine du visible. Ces coordonnées dépendent donc de l'illuminant et de l'observateur. Dans le cas d'un illuminant D65 et d'un observateur standard (2°) :

$$X_B = 95.04$$
 $Y_B = 100$ $Z_B = 108.88$.

La coordonnée L^* est la clarté achromatique dont la valeur va de 0 pour le noir, à 100 pour le blanc. a^* et b^* sont les coordonnées chromatiques. a^* est la valeur sur l'axe vert (valeur négative) - rouge (valeur positive) et b^* est la valeur sur l'axe bleu (valeur négative) - jaune (valeur positive).

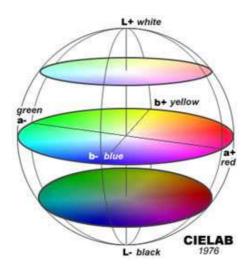


FIG. B.3 – Représentation de l'espace CIE $L^*a^*b^*$ défini en 1976 par la CIE, L^* est la clarté, a^* l'axe rouge-vert et b^* l'axe bleu-jaune.

Si l'on considère deux spectres, 1 et 2, leurs coordonnées dans l'espace CIE $L^*a^*b^*$ sont respectivement (L_1^*, a_1^*, b_1^*) et (L_2^*, a_2^*, b_2^*) . L'écart de couleur entre ces deux spectres est calculé de la façon suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}.$$

Lorsque cet écart de couleur est inférieur à 2, la norme industrielle considère que les couleurs correspondant aux deux spectres ne sont pas distinguables par l'œil humain.

On utilise parfois les coordonnées cylindriques L^* , h^* et C^* où h^* est l'angle de teinte (ou

teinte) et C^* le chroma (ou saturation). Ces coordonnées sont calculées de la façon suivante :

$$h^* = \arctan(b^*/a^*),$$

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

Annexe C

Calculs pour la détermination des propriétés optiques des couches picturales

La détermination des cœfficients d'absorption et de diffusion des couches picturales, respectivement k et s, présentée ici, est basée sur la méthode des 2 flux développée par Kubelka et Munk en 1931 [Kubelka, 1931], citée dans la première partie de ce mémoire.

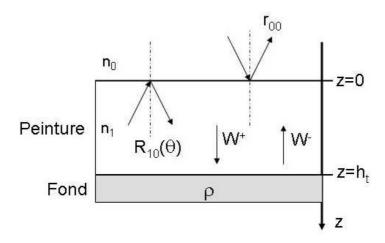


Fig. C.1 – Notation pour la méthode de Kubelka-Munk à 2 flux.

On suppose que la peinture est appliquée sur un fond lambertien dont le facteur de réflectance est ρ . Son épaisseur est h_t . Les interfaces air/peinture et peinture/fond sont supposées planes. La lumière incidente est supposée diffuse. Dans la méthode de Kubelka et Munk, les flux lumineux

diffus $w(\theta, \phi)$ se propageant dans le volume de la peinture sont supposés orthotropes :

$$w(\theta, \phi) = \frac{W}{\pi} \cos \theta,$$

où W est le flux total défini de la façon suivante :

$$W = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} w(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

Ils sont divisés en deux : le flux descendant W^+ (z croissant) et le flux montant W^- (z décroissant). Les notations sont présentées sur la figure C.1.

L'interaction de la lumière et de la peinture dans le volume est modélisée par le système d'équations suivant :

$$\frac{dW^{+}}{dz} = -(K+S)W^{+} + SW^{-} \tag{C.1}$$

$$\frac{dW^{-}}{dz} = +(K+S)W^{-} - SW^{+} \tag{C.2}$$

où K=2k est le coefficient extrinsèque d'absorption et S=s le coefficient extrinsèque de diffusion de la couche picturale.

Par commodité, on pose :

$$\alpha = K + S$$
,

 $\sin \varphi = S/(K+S)$, qui correspond à l'albédo dans la méthode Kubelka-Munk.

Le système peut être réécrit :

$$\frac{dW^{+}}{dz} = -\alpha W^{+} + \alpha \sin \varphi W^{-} \tag{C.3}$$

$$\frac{dW^{-}}{dz} = +\alpha W^{-} - \alpha \sin \varphi W^{+} \tag{C.4}$$

En dérivant l'équation C.3 par rapport à z, on obtient :

$$\frac{d^2W^+}{dz^2} = \alpha^2 \cos^2 \varphi W^+$$

Une équation similaire est trouvée pour W^- . Les solutions générales sont :

$$W^{+} = a^{+}e^{\alpha z\cos\varphi} + a^{-}e^{-\alpha z\cos\varphi} \tag{C.5}$$

$$W^{-} = b^{+}e^{\alpha z\cos\varphi} + b^{-}e^{-\alpha z\cos\varphi} \tag{C.6}$$

En reportant ces solutions dans les équations C.3 et C.4, les cœfficients peuvent être reliés entre

eux par:

$$a^{+}\cos(\varphi/2) = b^{+}\sin(\varphi/2)$$
$$a^{-}\sin(\varphi/2) = b^{-}\cos(\varphi/2)$$

Finalement, en posant $A = b^+/\cos(\varphi/2)$ et $B = b^-/\sin(\varphi/2)$, le système d'équation à résoudre est :

$$W^{+} = A \sin \frac{\varphi}{2} e^{\alpha z \cos \varphi} + B \cos \frac{\varphi}{2} e^{-\alpha z \cos \varphi}$$
 (C.7)

$$W^{-} = A\cos\frac{\varphi}{2}e^{\alpha z\cos\varphi} + B\sin\frac{\varphi}{2}e^{-\alpha z\cos\varphi}$$
 (C.8)

À ce stade, les conditions aux limites doivent être définies pour résoudre ce système. La configuration expérimentale se rapprochant le plus des hypothèses de Kubelka et Munk est la configuration 0°/diffus [Simonot, 2002], c'est-à-dire une lumière incidente normale à la surface et un flux collecté sur tout l'hémisphère supérieur et enregistré grâce à une sphère intégrante. Le flux collecté a donc deux composantes, un flux spéculaire réfléchi W_{sr} et un flux diffus W_{dr} . Pour écrire les conditions aux limites, on tient compte de cette configuration de mesure.

En z=0, la lumière incidente W_i rencontre la première interface air/peinture. Une partie de cette lumière est réfléchie spéculairement W_{sr} et contribue à la lumière recueillie par le détecteur avec le cœfficient de réflexion de Fresnel r_{00} :

$$W_{sr} = r_{00}W_i$$

Pour une lumière incidente en incidence normale, le cœfficient r_{00} s'écrit :

$$r_{00} = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}\right)^2$$

Considérant l'indice de l'air n_0 égal à 1 et celui de la peinture n_1 égal à 1.5, le cœfficient r_{00} est égal à 4%.

Le flux diffus W_{dr} par la couche picturale enregistré par le détecteur est défini tel que :

$$W_{dr} = tW^{-}(0) = (1 - r)W^{-}(0)$$
(C.9)

où r est le coefficient de réflexion de Fresnel intégré d'un flux orthotrope tel que :

$$r = \int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{10} \cos \theta \sin \theta d\theta$$

où $R_{10}(\theta)$ est le coefficient énergétique de réflexion de Fresnel.

Le flux total mesuré est donc :

$$W_{tot} = W_{sr} + W_{dr}t = r_{00}W_i + (1 - r)W^{-}(0)$$
(C.10)

soit le facteur de réflectance R mesuré :

$$R = \frac{W_{tot}}{W_i} = r_{00} + (1 - r) \frac{W^-(0)}{W_i}$$
 (C.11)

Le flux descendant W^+ en $z{=}0$ possède deux composantes. La première provient du flux incident transmis dans la peinture W_0 :

$$W_0 = t_{01}W_i = (1 - r_{00})W_i$$

où t_{01} est le cœfficient de transmission de Fresnel de l'air dans la peinture. La deuxième composante contribuant au flux $W^+(0)$ est la réflexion du flux ascendant sur l'interface, qui vaut $rW^-(0)$. Finalement, la condition aux limites en z=0 est :

$$W^{+}(0) = W_0 + rW^{-}(0)$$
(C.12)

En $z=h_t$, on suppose que la peinture et le fond ont le même indice de réfraction, il n'y a pas de réflexion sur cette interface. Cependant la lumière atteint le fond coloré de facteur de réflectance ρ , il faut donc tenir compte de la diffusion par le fond. La condition en $z=h_t$ s'écrit donc :

$$W^-(h_t) = \rho W^+(h_t)$$
(C.13)

Aux épaisseurs z=0 et $z=h_t$, les flux s'écrivent :

$$W^{+}(0) = A \sin \frac{\varphi}{2} + B \cos \frac{\varphi}{2}$$

$$W^{-}(0) = A \cos \frac{\varphi}{2} + B \sin \frac{\varphi}{2}$$

$$W^{+}(h_t) = A \sin \frac{\varphi}{2} e^{\tau_{KM} \cos \varphi} + B \cos \frac{\varphi}{2} e^{-\tau_{KM} \cos \varphi}$$

$$W^{-}(h_t) = A \cos \frac{\varphi}{2} e^{\tau_{KM} \cos \varphi} + B \sin \frac{\varphi}{2} e^{-\tau_{KM} \cos \varphi}$$

où $\tau_{KM} = \alpha h_t = (K+S)h_t$ est l'épaisseur optique totale de la couche picturale pour la méthode de Kubelka-Munk.

En introduisant les deux conditions aux limites C.12 et C.13 dans les équations précédentes,

le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\left[\sin\frac{\varphi}{2} - r\cos\frac{\varphi}{2}\right]A + \left[\cos\frac{\varphi}{2} - r\sin\frac{\varphi}{2}\right]B = W_0 \tag{C.14}$$

$$\left[\cos\frac{\varphi}{2} - \rho\sin\frac{\varphi}{2}\right]e^{\tau_{KM}\cos\varphi}A + \left[\sin\frac{\varphi}{2} - \rho\cos\frac{\varphi}{2}\right]e^{-\tau_{KM}\cos\varphi}B = 0 \tag{C.15}$$

Ce système est de la forme :

$$aA + bB = W_0$$

$$cA + dB = 0$$

dont les solutions sont :

$$A = \frac{d}{ad - bc} W_0$$

$$B = \frac{-c}{ad - bc} W_0$$

soit:

$$A = \frac{-\left[\sin\frac{\varphi}{2} - \rho\cos\frac{\varphi}{2}\right]e^{-\tau_{KM}\cos\varphi}}{(1 - r\rho)\cos\varphi\cosh(\tau_{KM}\cos\varphi) + (1 - (r + \rho)\sin\varphi + r\rho)\sinh(\tau_{KM}\cos\varphi)}W_{0} \qquad (C.16)$$

$$B = \frac{\left[\cos\frac{\varphi}{2} - \rho\sin\frac{\varphi}{2}\right]e^{\tau_{KM}\cos\varphi}}{(1 - r\rho)\cos\varphi\cosh(\tau_{KM}\cos\varphi) + (1 - (r + \rho)\sin\varphi + r\rho)\sinh(\tau_{KM}\cos\varphi)}W_{0} \qquad (C.17)$$

$$B = \frac{\left[\cos\frac{\varphi}{2} - \rho\sin\frac{\varphi}{2}\right] e^{\tau_{KM}\cos\varphi}}{(1 - r\rho)\cos\varphi\cosh(\tau_{KM}\cos\varphi) + (1 - (r + \rho)\sin\varphi + r\rho)\sinh(\tau_{KM}\cos\varphi)}W_0 \qquad (C.17)$$

Les coefficients A et B étant déterminés, le facteur de réflectance diffus pour un fond ρ peut être défini par l'équation C.11:

$$R = r_{00} + t \cdot t_{01} \frac{(\sin \varphi - \rho) \tanh(\tau_{KM} \cos \varphi) + \rho \cos \varphi}{(1 - r\rho) \cos \varphi + (1 - (r + \rho) \sin \varphi + r\rho) \tanh(\tau_{KM} \cos \varphi)}$$
(C.18)

Il faut maintenant exprimer l'épaisseur optique τ_{KM} en fonction de la deuxième inconnue φ permettant de calculer l'albédo. Pour cela, on introduit le paramètre suivant :

$$M = \frac{R - r_{00}}{t \cdot t_{01}}$$

qui ne contient que des grandeurs calculables $(r_{00}, t \text{ et } t_{01})$ ou mesurables (R). On déduit de l'équation C.18:

$$x(\varphi) = \tanh(\tau_{KM}\cos\varphi) = \frac{[\rho - M(1 - r\rho)]\cos\varphi}{M[1 - (r + \rho)\sin\varphi + r\rho] + \rho - \sin\varphi}$$
(C.19)

Pour admettre une solution, $x^2(\varphi)$ doit être supérieur à 1. Finalement, on obtient l'équation suivante:

$$\tau_{KM}(\varphi) = \frac{1}{2\cos\varphi} \ln\frac{1+x(\varphi)}{1-x(\varphi)}$$
 (C.20)

Annexe D

Publications

C. Magnain, M. Elias and J.M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method", J. Opt. Soc. Am. A 24 No. 8, pp. 2196-2205 (2007).

Cet article traite de la modélisation de la couleur de la peau en utilisant l'équation de transfert radiatif résolue par AFM. Il présente les étapes du développement du modèle optique de la peau, basé sur sa stratigraphie et sur les propriétés optiques des centres diffuseurs (mélanosomes, cellules sanguines, kératine et collagène). Le modèle est validé par une comparaison avec des spectres de réflexion diffuse de peaux caucasiennes. L'influence de chacun des paramètres physiologiques de la peau sur sa couleur est discutée.

C. Magnain, M. Elias and J.M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method: inverse problem", J. Opt. Soc. Am. A 25 No. 7, pp. 1737-1743 (2008).

Cet article présente la résolution du problème inverse, c'est-à-dire la détermination des paramètres physiologiques de la peau à partir d'un spectre de réflexion diffuse d'une peau caucasienne. Deux critères sont successivement examinés : la minimisation de l'écart de couleur et de l'écart-type entre le spectre mesuré et une base de spectres simulés à partir du modèle précédemment décrit.

2196 J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 24, No. 8/August 2007

Magnain et al.

Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method

Caroline Magnain,* Mady Elias, and Jean-Marc Frigerio

Institut des NanoSciences de Paris, Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France *Corresponding author: caroline.magnain@insp.jussieu.fr

Received December 14, 2006; revised March 13, 2007; accepted March 22, 2007; posted April 10, 2007 (Doc. ID 78071); published July 11, 2007

The auxiliary function method is an efficient technique for solving the radiative transfer equation without adding any assumption and was applied until now only for theoretical stratified media. The first application (to our knowledge) of the method to a real case, the human skin, is presented. This makes it possible to validate the method by comparing model results with experimental reflectance spectra of real skin. An excellent agreement is obtained for a multilayer model of the skin made of 22 sublayers and taking into account the anisotropic phase function of the scatterers. Thus there is the opportunity to develop interest in such models by quantitatively evaluating the influence of the parameters commonly used in the literature that modify skin color, such as the concentration of the scatterers and the thickness of each sublayer. © 2007 Optical Society of America

OCIS codes: 030.5620, 170.3660, 290.4210, 300.6550, 330.1690.

1. INTRODUCTION

Modeling skin color is of great interest, with diverse applications such as in cosmetics and in computer rendering. It needs a topographic model of the skin, which is a very complex structure [1] containing different layers (at least epidermis, dermis, and hypodermis) and several scatterers (melanosomes, blood cells, keratin, and collagen). The light propagation can then be described by using the radiative transfer equation [2] (RTE) that leads to reflectance spectra and trichromatic coordinates of human skin.

Several attempts to model skin appearance following this scheme have already been published, two of which are close to the process that is applied here. A rather similar study has been undertaken by Poirier [3] in the framework of skin color rendering in computer graphics. His modeling is based on a four-layer skin model and uses the Kubelka-Munk [4] two-flux method, which cannot take into account the size of the scatterers and especially the already known fragmentation [5] of the melanosomes in the epidermis. Its experimental validation is rather satisfactory in the middle of the visible range, but not for small and large wavelengths. The influence of different parameters on the reflectance spectra, such as the concentration of the various scatterers and the thickness of the different layers, is studied there; the results are interesting but cannot be compared with ours, since the values of the fixed parameters are not given. Another work carried out by Nielsen [6] presents skin modeling mostly in the UV domain. It takes into account the fragmentation of melanosomes as they move up in the epidermis. It uses the discrete-ordinate method [7] to solve the RTE. The model of the present work is inspired by Nielson's 7-layer model and has been developed into a 22-layer model. In our work, the optical properties of the melanosomes are directly calculated from Mie theory [8] without using the simplified reduced scattering coefficients employed in the previous paper. Unlike asymptotic methods, the N-flux method [9] and the discrete-ordinate method [7], an exact method is used here, the auxiliary function method [10] (AFM). This method has already been successfully developed for monolayers to explain the visual aspect of art glazes [11]. The same method has also been developed for multilayers but has been applied only in theoretical cases [12]. The presented study deals with human Caucasian skin, which is a concrete case, and it will allow the model to be validated for the first time to our knowledge with experiments for multilayer media.

In Section 2, the RTE [2] is recalled and written for diffuse flux, and the general AFM [12] is summarized. Section 3 presents the structure of human Caucasian skin, the optical properties of the main scatterers, and the measured reflectance spectra of real skins. In Section 4, a final 22-layer model is presented, and the modeled and measured reflectance spectra are compared. For the first time to our knowledge the good agreement validates the efficient AFM with experiments on a real case. The interest of such modeling is then developed by quantitatively evaluating the influence of the parameters, commonly used in the literature, that modify skin color, such as the concentration of the scatterers, the oxygen saturation of blood, and the thickness of each sublayer, and finally the influence of the five parameters.

2. RTE AND AFM

The AFM has already been developed to solve the RTE in inhomogeneous stratified scattering media [12]. It has

1084-7529/07/082196-10/\$15.00

Magnain et al.

been applied to theoretical systems with a continuously varying albedo and phase function, with different refractive index in sublayers. The present work deals with the application of AFM for the human skin, which is a real stratified medium. The results of simulations can be compared with measurements, which would not be possible for theoretical models. Although the RTE can be solved with the AFM for a stratified medium with a different refractive index in each layer by using Fresnel and Snell laws for boundary conditions at each interface, our application on skin will use only one refractive index in all layers. The Fresnel and Snell laws are then used only at both extreme interfaces. We present here only an overview of the RTE solved by the AFM applied to our system. All the details of the method can be found in a previous paper [12], and the same notation is used throughout.

We consider a medium containing scatterers, assumed to be spherical to allow us to simply use Mie theory [8]. These scatterers are in low concentration, and the incident light is incoherent and unpolarized so that the RTE can be applicable. Moreover, the incident light is collimated in the direction of a unit vector \mathbf{u}_0 outside the system defined by the angle θ_0 as shown in Fig. 1. The interfaces of this system are supposed to be planes. The collimated and diffuse flux, respectively, are denoted Fand f. Figure 1 summarizes collimated flux and diffuse flux created by single (1) and multiple (2) scattering inside the medium. The purpose of the calculation is to express both reflected flux outgoing from the system for each wavelength and for all directions in order to obtain its reflectance spectrum, which is accessible to experiments.

The collimated flux F is calculated separately. It is refracted at the first air–medium interface, following Fresnel and Snell laws. F will then keep the same direction \mathbf{u}' inside the system. In our case, the incident collimated light will be taken normal to the surface $(\theta_0 = 0^\circ)$ to match the experimental conditions.

The diffuse flux are calculated by using the RTE, which expresses the diffuse flux balance through an homogeneous elementary slab with an optical thickness $d\tau$. It is written for a given wavelength λ , depth z, and direction, defined by the angles θ and ϕ or by the unit vector \mathbf{u} . The scatterers embedded in the medium are characterized by their absorption and scattering coefficients, respectively, k and s. The albedo $\varpi = s/(k+s)$ and the optical depth $\tau = \int_0^z (k+s) \mathrm{d}z$ are used as reduced quantities to write the RTE:

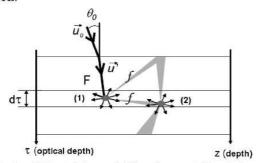


Fig. 1. Collimated flux and diffuse flux created by single and multiple scattering inside the medium.

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}f(\mathbf{u},\tau)}{\mathrm{d}\,\tau} &= -\frac{f(\mathbf{u},\tau)}{\mu} + \frac{\varpi}{4\,\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \frac{F(\mathbf{u}',\tau)}{|\mu'|} p(\mathbf{u},\mathbf{u}') \\ &+ \frac{\varpi}{4\,\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \! \int_0^{4\pi} \! \frac{f(\mathbf{u}_1,\tau)}{|\mu_1|} p(\mathbf{u},\mathbf{u}_1) \mathrm{d}\Omega_1, \end{split} \tag{1}$$

where $\mu = \cos \theta$ and $p(\mathbf{u}, \mathbf{u}_i)$ is the phase function describing the probability for an incident light with the direction \mathbf{u}_i to be scattered in the direction \mathbf{u} . Single and multiple scattering are separated here and are respectively expressed by the second and third terms on the right-hand side of Eq. (1).

In order to solve this equation, the angle variables θ and ϕ must be separated. Therefore, the scatterers being spherical, their phase function depends only on $\cos \gamma = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_1$ and is expanded in $(\nu_{\max} + 1)$ Legendre polynomials, calling on the associated Legendre polynomials P_l^m , where ν_{\max} is determinated with the Wiscombe criteria [13]. With the same aim, the diffuse flux $f(\mu, \phi, \tau)$ is expanded in a Fourier series. One RTE is obtained for each component $f^{(m)}(\mu, \tau)$ of the Fourier series and reads as

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}f^{(m)}(\mu,\tau)}{\mathrm{d}\,\tau} &= -\frac{f^{(m)}(\mu,\tau)}{\mu} + \sum_{l=m}^{r_{\max}} r_l^{(m)}(\tau) P_l^m(\mu) \Bigg[\frac{F(\tau) P_l^m(\mu')}{\pi \eta_m |\mu'|} \\ &+ \int_{-1}^1 \frac{f^{(m)}(\mu_1,\tau)}{|\mu_1|} P_l^m(\mu_1) \mathrm{d}\mu_1 \Bigg], \end{split} \tag{2}$$

with $r_l^{(m)}(\tau) = \varpi \alpha(l,m) \, \eta_{m} p_l(\tau)/4$, $\alpha(l,m) \, \eta_m = 2$ for m=0 and $\alpha(l,m) \, \eta_m = 2(l-m)!/(l+m)!$ for $m \neq 0$. Here $p_l(\tau)$ are the coefficients of the Legendre polynomials obtained by Mie theory for each kind of scatterer. These $(\nu_{\max} - m + 1)$ integro-differential equations are coupled because of the multiple-scattering term and are ill conditioned for $\theta = \pi/2 \, (\mu = 0)$.

The AFM enables us to uncouple these equations, to transform them into integral equations, and to eliminate the ill conditioning. The auxiliary function $A_l^{(m)}(\tau)$ is introduced:

$$A_l^{(m)}(\tau) = \int_{-1}^1 \frac{f^{(m)}(\mu_1,\tau)}{|\mu_1|} P_l^m(\mu_1) \mathrm{d}\mu_1. \eqno(3)$$

This quantity is introduced in Eq. (2) and leads [12] to the integral Fredholm equation (4) dealing with $A_l^{(m)}(\tau)$, which is easily solved:

$$\begin{split} A_l^{(m)}(\tau) &= \sum_{l_1=m}^{\nu_{\text{max}}} \int_0^{\tau_h} [H^{(m)}(l,l_1,\tau,y) + U^{(m)}(l,l_1,\tau,y)] (A_{l_1}^{(m)}(y) \\ &+ s_{l_1}^{(m)}(y)) \mathrm{d}y \,. \end{split} \tag{4}$$

The term $H^{(m)}(l,l_1,\tau,y)$ corresponds to the multiple scattering and is a function of the medium involving its albedo and its phase function. The term $U^{(m)}(l,l_1,\tau,y)$ depends on the boundary conditions, and at this step each case leads to its own expression. Finally, $s_l^{(m)}(y)$ is the source function of the radiative transfer equation due to the single scattering. In our case, where the incident light is collimated, it is written as

2198 J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 24, No. 8/August 2007

$$s_1^{(m)}(\tau) = F_k(\tau)P_1^m(\mu_k)/(\pi \eta_m |\mu_k|).$$
 (5)

The expressions for $H^{(m)}(l, l_1, \tau, y)$ and $U^{(m)}(l, l_1, \tau, y)$ applied to our particular case are given in Appendix A.

For each of the $(\nu_{\text{max}}+1)$ values of m, there are $(\nu_{\text{max}}$ -m+1) uncoupled integral equations (4) to be solved that are divergence free. This number of equations is equal to the number of unknown quantities $A_i^{(m)}$. Therefore the final system of integral equations is exact and does not need any assumption to be solved, which is not the case in the methods where an angular discretization is performed (N-flux and discrete ordinate methods) and an infinite values of directions and an infinite number of integrodifferential equations would be necessary to describe the exact system. The auxiliary functions $A_l^{(m)}$ are numerically calculated. The $(\nu_{\text{max}}+1)$ components $f^{(m)}$ are then deduced and summed to obtain the diffuse flux f in each direction and for each wavelength. The global diffuse flux is deduced by integration over the upper half space. The reflectance factor, needed to compare the modeling with spectroscopic measurements, is then the sum of the integrated diffuse flux and the collimated flux calculated separately, if the upper surface is assumed to be a perfect diffuser. Finally, the reflectance factor for each wavelength of the visible spectrum are gathered to obtain the reflectance spectrum.

3. OPTICAL PROPERTIES AND REFLECTANCE SPECTRA OF HUMAN SKIN

The description of the stratified model and the optical properties of the scatterers are necessary for solving the RTE. We recall here the data already published that will allow us to obtain the albedo, the optical thickness, and the phase function with its expansion in Legendre polynomials of each layer or scatterer. These quantities are used to deduce the coefficients $r_l^{(m)}$ and $P_l^{(m)}$ that appear in $H^{(m)}$ and $U^{(m)}$ of Eq. (4) and that allow us to get the solution. We also point out the different parameters that influence skin color, commonly found in the literature, in order to later study their influence in a quantitative way.

Human skin is a natural stratified medium presented in Fig. 2. It can be divided into three main layers [1]. The most superficial one is the epidermis, which can also be divided into five sublayers called the stratum corneum, the stratum lucidum, the stratum granulosum, the stratum spinosum, and finally the stratum germinativum, which is the deepest. The thickness of the epidermis varies with the location of the skin on the body from 30 to 100 $\mu \rm m$. The intermediate layer is the dermis, which is divided into the papillary dermis and the reticular dermis separated by the horizontal plexus. Its thickness can reach several millimeters. The deepest layer of the skin is the hypodermis, which can measure up to several centimeters.

Each main layer has specific scatterers. In the epidermis, melanin is contained in rather spherical cells called melanosomes. These cells are created in the deepest sublayer, the stratum germinativum. The melanosomes are fragmented [5], and their radius shortens as they move up from the lower to the upper layer. The skin color de-

Magnain et al.

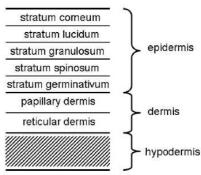


Fig. 2. Skin structure.

pends on the volume concentration C of melanosomes contained in the epidermis. C can vary from 1% for lightly pigmented skins (Caucasian) to 46% for strongly pigmented skins (Negroid). Keratin is also contained in the epidermis and is located in cells called keratinocytes. In the dermis, there are veins containing red blood cells, composed of oxyhemoglobin $\ensuremath{\mathrm{HbO_2}}$ and deoxyhemoglobin Hb. The skin color depends on the volume concentration CS of blood cells in the dermis and on the oxygen saturation S, which is the percentage of HbO2 in the blood. In our model, the red blood cells are assumed to be spheres with the same volume as the real ones. CS varies from 1% to 10%. S varies from 30% for veins to 95% for arteries. The dermis is also constituted of collagen fibers, which have an effect on skin color. In the hypodermis, white fat and blood vessels are found.

A. Optical Properties of Scatterers

We first consider the melanosomes and the red blood cells that we assume to be spherical scatterers. We use Mie theory [8] in our own code to determine the absorption and scattering coefficients k and s of the scatterers that will allow us to express the albedo and optical depth and their phase function $p(\cos \gamma)$. The refractive index of the surrounding medium and the radius and complex refractive index of the scatterers are needed to implement Mie calculations. All these data are found in the literature, as specified afterward by a reference in each case. The embedding medium for each layer is assumed to have a refractive index equal to 1.36 [6].

Melanosomes. Melanosomes have a radius r ranging from 31.25 to 500 nm [6]. The complex refractive index of melanin is given by the following phenomenologic law according to Nielsen [6]:

$$\tilde{n}_{\rm mel} = 1.57 + i \frac{\mu_a \lambda}{4\pi},\tag{6}$$

where λ is the wavelength in μm and μ_a is the absorption in μm^{-1} , whose variations are shown in Fig. 3. Mie calculations lead to the absorption coefficient k and the scattering coefficient s of the scatterers (Fig. 4). k and s decrease monotonically like μ_a when λ increases, and they increase with the radius. s dominates k except for the smallest melanosomes. The albedo ϖ and the optical depth τ can then be determinated. ϖ is independent of the volume concentration C and almost independent of the

wavelength in the visible range but increases with the radius from $\varpi = 0.4$ for r = 31.25 nm to $\varpi \approx 1$ for r = 500 nm. τ is proportional to C; it decreases with λ but increases with r and C. As shown in Fig. 5, the phase function $p(\cos \gamma)$ of the melanosomes depends on their radius. For the smallest scatterer (r=31.25 nm), it tends to be isotropic, whereas for the largest scatterer (r=500 nm), it presents a strong asymmetry with a predominantly forward scattering. The more anisotropic the phase function is, the larger the number of Legendre polynomials that are used in its expansion. For the smallest melanosomes, only four polynomials are needed. For the largest melanosomes, 22 polynomials are required. On the one hand, all these melanosomes are present in the studied medium. On the other hand, calculations are done simultaneously by taking into account the global system. The maximum order of the Legendre polynomials corresponding to the largest melanosomes must be taken into account in each slab, and the final runtime is proportional to this order. To reduce this runtime, we have studied the influence of this maximum order on the integrated diffuse flux and on the final reflectance factor. For more than eight polynomials,

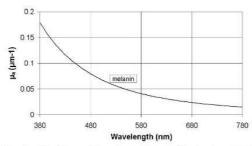


Fig. 3. Variation of the absorption μ_a of melanin with λ .

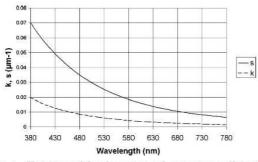


Fig. 4. Variations of the absorption and scattering coefficients k and s with $\lambda,$ for $r\!=\!125$ nm.

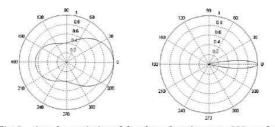


Fig. 5. Angular variation of the phase function at $\lambda=380$ nm for two melanosomes r=31.25 nm (left) and r=500 nm (right).

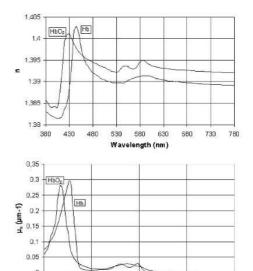


Fig. 6. Variations of the real parts of the refractive indexes (top) and of the absorption (bottom) of HbO_2 and Hb with λ .

Wavelength (nm)

480

the variation of the reflectance factor is always less than 1%, which is the experimental precision of the spectrometer. So we limit our expansion to the seventh order.

Red blood cells. Red blood cells are assumed to be spheres of 2.78 μ m radius [14]. The refractive index of blood is taken as a linear combination of the refractive indexes of ${\rm HbO_2}$ and ${\rm Hb}$, so that $\tilde{n}_{\rm blood} = n + i \kappa$, where n $= n_{{
m HbO}_o} S + n_{{
m Hb}} (1 - S)$ and $\kappa = (\lambda/4\pi) [\mu_{a,{
m HbO}_2} S + \mu_{a,{
m Hb}} (1 - S)]$. The variation of the real part of the refractive index [14] and of the absorption [15] μ_a of HbO₂ and Hb are shown in Fig. 6. Some wavelengths are noticeable, especially for $\mu_a(\lambda)$, where the minima will fit the maxima of the reflectance spectrum. Local minima for Hb at $\lambda=480$ nm and for HbO₂ at $\lambda = 505$ nm and $\lambda = 560$ nm will thus be the signature of blood. Both absorptions are negligible for $\boldsymbol{\lambda}$ ≥600 nm and will correspond to a large and rather constant reflectance factor in this range. The coefficients kand s of the red blood cells follow the combined absorption of HbO2 and Hb, with s always larger than k. However, with our hypothesis red blood cells are large spheres with $r=2.78 \mu m$, which implies an even more important forward scattering than the largest melanosomes. Mie calculations also give the asymmetric factor g, which is the proportion of light scattered forward, and here is larger than 0.99. Because of this strong anisotropy, 132 Legendre polynomials would be needed for the expansion of the phase function. That is why the blood scattering will be approximated below by the reduced scattering coefficient s' = s(1-g) associated with an isotropic phase function. We then calculate the albedo and the optical depth of the red blood cells, and only the latter depends on the volume concentration CS of blood in the dermis. Figure 7 shows the variation of the albedo and of the optical depth of a blood cell according to λ for CS=2% and S=30% using k and s'.

Keratin and collagen. Unlike the previous scatterers, keratin and collagen fibers are not spherical. Even if it 2200 J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 24, No. 8/August 2007

Magnain et al.

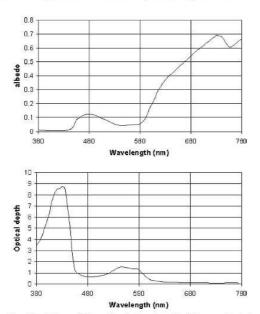


Fig. 7. Variation of the albedo (top) and of the optical depth (bottom) for CS=2% and S=30% according to λ .

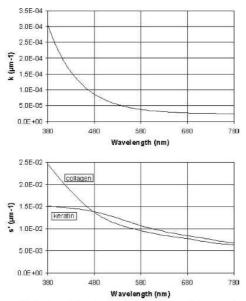


Fig. 8. Variation of the absorption coefficient k (top) and of the reduced scattering coefficients s' (bottom) of keratin and collagen fibers according to λ .

were possible to implement Mie calculations, the phase functions would not be expressed according to $\cos \gamma$, and the AFM could not be applied. Consequently we use the absorption coefficients [16] k and the reduced scattering coefficients [17] s' found in the literature associated with an isotropic phase function as for blood. Their variations are presented in Fig. 8. Values of k are supposed to be identical [16] for keratin and collagen fibers, but s' values are different, mostly for small wavelengths. In the hypodermis, we will follow all the authors who do not care

about the absorption of blood vessels and consider only the scattering of white fat, which implies $\varpi = 1$ associated with an isotropic phase function.

Every optical property of each layer is now determined by the couple (albedo, optical depth) and the phase function of the scatterers. They are introduced into Eq. (4), and the system is numerically solved at last to obtain the reflectance factor for each wavelength, as explained at the end of Section 2.

B. Skin Reflectance Spectra

To test the model, reflectance spectra of real skin were recorded to be compared with the modeling results. A class spectrophotometer CARY 5 is used, with an integrating sphere, which collects both the diffuse and specular light. The incident light is set at normal incidence. The reflected light is then collected in the same configuration as the results of our calculations. Typical reflectance spectra are presented in Fig. 9. It shows different measurements on real skin for two different subjects, at different locations and at different times separated by 14 days. We can notice in all these spectra that the wavelengths of the relative maxima are identical to the wavelengths of the absorption minima (λ between 460 and 505 nm and λ =560 nm).

The skin color depends on several factors, already quoted in the previous section and commonly used in the literature. First, the skin color varies according to the person, mainly because there are more or fewer melanosomes in the epidermis. Second, the color can be different on the same person according to the location on the body. Generally, different factors must be then taken into account:

- ullet The volume concentration C of melanosomes,
- The volume concentration CS of blood in the dermis,
- The oxygen saturation S,
- · The thickness of both epidermis and dermis.

Third, the outer conditions play a role in skin color. Measurements on the same person at the same place but separated by several days can show differences. In fact, the outside temperature and the hygrometry can change the structure of the skin, for example by modifying the thickness of the skin. Exposure to UV radiation can also change the skin color by increasing the number of melanosomes produced in the stratum germinativum and so changing the concentration of melanosomes ${\cal C}$.

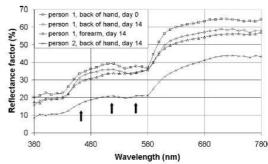


Fig. 9. Different reflectance spectra of real Caucasian skins.

4. MODELING RESULTS

A. From a 5-Layer Model to a 22-Layer Model

To study the reflectance spectra in the UV range, Nielsen et al. [6] proposed a model based on the skin stratification with 7 layers, presented in Fig. 10 (box 2). The epidermis is composed of five layers of equal thickness (10 μ m) and equal volume concentration C of melanosomes. The radius of the scatterers embedded in the lower layer is 500 nm and is divided by two each time they move up toward the upper layer. The dermis has a thickness of 2 mm and includes blood. Finally, the hypodermis of 3 cm thick skin does not absorb light as already mentioned. The calculations of Nielsen et al. [6] show that a strongly pigmented skin absorbs less UV radiation than a lightly pigmented skin owing to the scattering of melanosomes. They did not try to compare in detail the measured reflectance spectra with the modeling in the visible range. We try to do this, begining with their model.

In a first step, we consider the epidermis with the same five layers as Nielsen, containing only melanosomes in Figs. 10 (box 1). The light is assumed to be totally reflected at the lowest interface. Figure 11 shows the reflectance spectrum resulting from this model (squares) and its comparison with one of real skin (solid curve). Both spectra are different, except for their quasi-similar slope over 600 nm. The reflectance factor is too large, and all the characteristics, previously described and linked to the blood are obviously missing, showing that the blood is playing a great role in Caucasian skin color.

In a second step, we add the dermis and the hypodermis in a seven-layer model including red blood cells but without keratin and collagen fibers, Fig. 10 (box 2). The obtained reflectance spectrum is presented in Fig. 11 (diamonds) and is still not satisfactory. Although the characteristics due to the blood fortunately appear, the reflectance factor is too low for the short wavelengths and too large for wavelengths over 600 nm. This will be corrected by introducing the collagen fibers and the keratin, because they scatter more light in the short wavelengths.

In a third step, we add the keratin in the epidermis and the collagen fibers in the dermis. Unfortunately, for the epidermis melanosomes and keratin do not have the same phase functions, a mean phase function is not realistic, and the RTE is not currently adapted to such an inhomogeneous medium. Each of the five layers is then split into

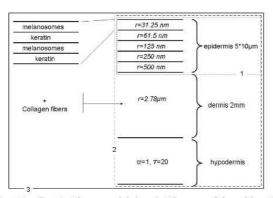


Fig. 10. Box 1, 5-layer model, box 2, 7-layer model, and box 3, 22-layer model.

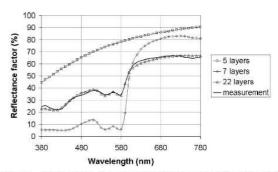


Fig. 11. Comparison between reflectance spectra for skin models of $5,\,7,\,$ and 22 layers and a measured spectrum.

sublayers of the same thickness, containing only one type of scatterer. Several configurations with an increasing number of sublayers are tested, ensuring that the global optical thickness τ is equal to that of a unique layer 10 μ m thick containing a mixture of both scatterers. The results are satisfactory for four sublayers, and over this number the reflectance factor does not vary more than our experimental precision. Each layer is then split into four parts, two sublayers containing melanosomes with the concentration C and two sublayers containing keratin with the concentration (100-C). Moreover, the results are better when the upper sublayer contains melanosomes as shown in Fig. 10 (box 3).

For the dermis, the collagen and the red blood cells are assumed to have the same isotropic phase function, and it is not necessary to split the dermis into sublayers. The concentration of collagen fibers is assumed to be (100 – CS). Both scatterers can be considered to be contained in an homogeneous layer, with the scattering and the absorption coefficient being the sum of those of the red blood cells and of the collagen fibers with $s_{\rm dermis} = s_{\rm blood}' + s_{\rm collagen}'$ and $k_{\rm dermis} = k_{\rm blood} + k_{\rm collagen}$.

Our final satisfactory model is a 22-layer stratified medium, summarized in Fig. 10 (box 3). It leads to the spectrum presented in Fig. 11 (triangles) and is in excellent agreement with C=1.5%, CS=2%, S=95%. In this case, the standard deviation ϵ between model and experiment is equal to 1.3%. It will be verified in the next subsection for different skins and thus for different values of the parameters.

B. Experimental Validation

The spectra for two different Caucasian persons at three different places (back of the hand, palm, and forearm) are represented as solid curves in Fig. 12. All of them have the same overall shape already discussed in the previous subsection. However, these spectra are different, with reflectance factors more or less large and with various slopes around 600 nm.

The spectra with symbols represent the results of the modeling after adjusting the parameters C, CS, and S and the total thickness of the epidermis to fit the experimental data. They are in rather good agreement with the measured spectra of real skin. Similar results were obtained with other persons. The same features due to the blood are present once more. However, it can be seen that the calculated spectra do not perfectly fit those of the real

2202 J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 24, No. 8/August 2007

80 70 60 60 60 780 60 780 60 780 Wavelength (nm)

Fig. 12. Reflectance spectra of real skins (solid curves 1–4) and associated modeling (1, pluses; 2, triangles; 3, diamonds; 4, squares).

Table 1. Standard Deviation ϵ and Color Change ΔE Sets of Fig. 12

Set	ϵ	ΔE
1	2	4.4
2	4.6	2
3	4.6 2.8	0.8 2.7
4	1.3	2.7

skin for large wavelengths (red, over 630 nm). Nevertheless, this graphic difference has low impact on the final color change ΔE between experiment and modeling. This quantity is calculated from the coordinates L^* , a^* , and b^* of each spectrum (measured and modeled) in the CIE-Lab space (see Appendix B):

$$\Delta E = [(L_{\text{meas}}^* - L_{\text{mod}}^*)^2 + (a_{\text{meas}}^* - a_{\text{mod}}^*)^2 + (b_{\text{meas}}^* - b_{\text{mod}}^*)^2]^{1/2}.$$
(7)

For a large reflectance factor, the relative gap is smaller. This conclusion can be seen in Table 1, where the standard deviation

$$\epsilon = \frac{\sqrt{\sum_{N} (R_{\text{meas}} - R_{\text{mod}})^2}}{N - 1},$$
(8)

with N=41 being the number of wavelengths for which the modeling has been implemented between 380 and 780 nm, and the color change ΔE is calculated for each set of Fig. 12.

Actually, set 3 clearly shows that an important standard deviation due to the noticeable gap with a large reflectance factor for large wavelengths is associated with a small color change. The opposite case appears for set 1. After this validation, we are now able to fully use the possibilities of the modeling to go beyond experiments.

C. Influence of the Parameters

We here study the influence of the parameters already emphasized in previous sections: volume concentration Cof melanosomes, oxygen saturation S, volume concentraMagnain et al.

tion CS of blood, and epidermal and dermal thicknesses. The reflectance spectra and the induced range of skin color change are calculated by changing only one of these parameters and are presented in Fig. 13.

First, the influence of the volume concentration C of melanosomes is shown in Fig. 13(a), for S=50%, CS=2%, and thicknesses of epidermis and dermis $z_e=50~\mu\mathrm{m}$ and $z_d=2000~\mu\mathrm{m}$. As C varies from 1.5% to 7.5%, the reflectance spectrum is lowered and flattens; the features are smoothed. Actually, the number of melanosomes increases with C, and so does the light absorption. The less light reaches the dermis, the lower the scattered light by red blood cells and the smoother the features of the final spectrum. With this variation of C, the maximun skin color change ΔE is equal to 13.7.

Second, the influence of the oxygen saturation S is shown in Fig. 13(b), for C=2%, CS=2%, $z_e=50 \mu m$, and z_d =2000 μ m. The reflectance factor of the plateau over 600 nm increases with S because HbO_2 absorption is smaller than that of Hb. This absorption also decreases more rapidly for HbO2 than for Hb (Fig. 6), which explains the increase of the sharp slope in the spectra around 590 nm. The influence of HbO2 can also be seen in the local maximum of the spectra at 560 nm: HbO2 has a minimum of absorption at this wavelength that does not exist for Hb; therefore the reflectance factor increases with S. The last observation concerns the second local maxima of the spectra between 430 and 540 nm: its wavelength increases with S and is due to the different position of the local minimum of the absorption μ_a (Fig. 6, bottom) for HbO2 and Hb. Finally, as S increases from 30% to 90%, the color change ΔE is equal to 3.6.

Third, the influence of the volume concentration CS of blood is shown on Fig. 13(c), for C=2%, S=50%, $z_e=50~\mu\mathrm{m}$, and $z_d=2000~\mu\mathrm{m}$. The reflectance spectra is lowered as CS increases. Moreover the spectrum flattens when CS decreases. The variation of the reflectance factor between 580 and 780 nm increases with CS. By looking at the mean absorption spectrum deduced from Fig. 6, the previous observation can be explained. As CS varies from 1% to 10%, the skin color change ΔE is equal to 13.5.

Fourth, the influence of the epidermal thickness z_e is shown in Fig. 13(d) for C=1.5%, S=70%, CS=2%, and z_d =2000 μ m. When the epidermis becomes thicker, the reflectance spectrum is lowered and flattens. As z_e varies from 50 to 70 μ m, the skin color change ΔE is equal to 2.7

Fifth, the influence of the dermal thickness z_d is shown in Fig. 13(e) for the same parameters and z_e =50 μ m. In the same way, the reflectance spectrum is lower when z_d is larger but only in the plateau range, after 600 nm. As z_d varies from 1000 to 2000 μ m, the skin color change ΔE is equal to 1.4.

On the one hand, these five parameters always influence the plateau, either on its reflectance factor or on its slope, and thus the redness of the skin. On the other hand, for smaller wavelengths, the influence of these five parameters on the spectra is variable: nil for z_d , low for S, a little more important for z_e , and important for CS and C. With the variation domains previously mentioned, the smallest color change is obtained by varying the dermal thickness, and the largest color change, as expected, is ob-

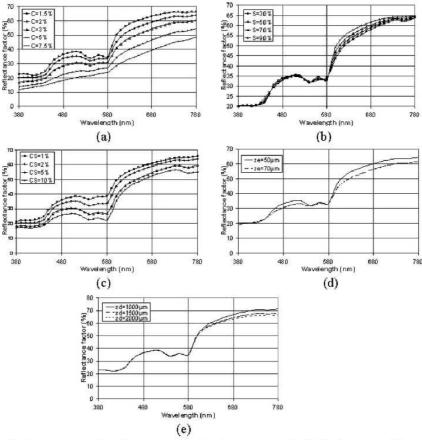


Fig. 13. Influence of each parameter on the reflectance spectra: (a) volume concentration C of melanosomes, (b) oxygen saturation S, (c) volume concentration CS of blood, (d) epidermal thickness z_e , (e) dermal thickness z_d .

tained by varying the volume concentration C of melanosomes, which is the accurate parameter that discriminates Caucasian or Negroid skin types, for example.

5. CONCLUSION

This is the first time to our knowledge that RTE resolved by AFM has been applied to concrete examples and thus has been verified by experimental results. Starting from previous publications, a 22-layer model of human Caucasian skin has been developed and fully validated. Using this model, the results are satisfactory compared with the reflectance spectra of real skin by adjusting the characteristic parameters of the different scatterers as well as the different thicknesses of the layers. The possibilities of the model are then fully used for studying the influence of the characteristic parameters on the reflectance spectra of the skin and the corresponding color change, such as the volume concentration of melanosomes in the epidermis, the volume concentration and the oxygen saturation of blood in the dermis, the thicknesses of the epidermis and the dermis. Each of these parameters has a particular effect on the spectra and can be singled out. For Caucasian skin, although red blood cells lie under a 50 μ m thick scattering medium, the influence of blood is predominant in skin color and is emphasized in each feature of the spectra. The volume concentration of melanosomes generates an important variation of the spectra and thus of the skin color and explains the different colors according to ethnic pigmentation, localizations on the body, and tanning.

The successful stratified model and software developed in this study will be applied, in the near future, to model the color of Negroid and Asian skins, where the main differences with Caucasian skins are the size, the shape, and the space distributions of the melanosomes in the epidermis. The calculations will also be done for different configurations, bidirectional and backscattering ones. This last original configuration is fully justified because such a portable goniospectrophotometer is at our disposal and allows us to measure real skin reflectance spectra on any part of a body. A method allowing two scatterers with different phase function in the same layer will be developed. In this study, the interfaces have been assumed to be planar, so their roughness will be introduced later in the modeling. We already know that the rms roughness of the surfaces is larger than the wavelengths in the visible range, and this surface scattering, inducing an upward translation of the previous reflectance spectra, will not change their shapes. Finally, the effects of external condi2204 J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 24, No. 8/August 2007

Magnain et al.

tions, such as UV radiation, temperature, and hygrometry, will be analyzed and included in the model.

APPENDIX A: CALCULATIONS OF $A_i^{(m)}(\tau)$

The equation we have to solve is

$$\begin{split} A_l^{(m)}(\tau) &= \sum_{l_1=m}^{\nu_{\text{max}}} \int_0^{\tau_h} \left[H^{(m)}(l,l_1,\tau,y) + U^{(m)}(l,l_1,\tau,y) \right] \\ &\times \left[A_{l_1}^{(m)}(y) + s_{l_1}^{(m)}(y) \right] \mathrm{d}y \,. \end{split} \tag{A1}$$

We shall now express each term, $H^{(m)}(l,l_1,\tau,y)$ and $U^{(m)} \times (l,l_1,\tau,y)$, by taking into account the characteristics of our application. We consider a slab (1) with an optical thickness τ_h between an upper (0) and a lower (2) medium with refractive indices respectively named n_1,n_0 , and n_2 .

The boundary conditions for the diffuse flux are written, at each interface,

for
$$\tau = 0$$
, $f^{+(m)}(\mu, 0) = R_{10}f^{-(m)}(\mu, 0)$, (A2)

for
$$\tau = \tau_h$$
, $f^{-(m)}(\mu, \tau_h) = R_{19} f^{+(m)}(\mu, \tau_h)$, (A3)

where $f^{+(m)}$ and $f^{-(m)}$ are the diffuse flux, respectively, in the direction of increasing τ and decreasing τ and $R_{ij}(\mu)$ are the Fresnel's reflexion coefficients from medium i to medium j.

We are looking for the total flux, integrated on the upper half-space. Only the case m=0 leads to a nonnull result, due to the integration on ϕ , and must be calculated.

The right-hand terms of Eq. (A1) are written as

$$H^{(0)}(l,l_1,\tau,\mathbf{y}) = C r_{l_1}^{(0)}(\mathbf{y}) \int_0^1 \frac{P_l^0(\mu) P_{l_1}^0(\mu)}{\mu} \exp(-x/\mu) \mathrm{d}\mu, \tag{A4} \label{eq:A4}$$

with C=1 for $y < \tau$ and $C=(-1)^{l+l_1}$ for $y > \tau$,

$$\begin{split} U^{(0)}(l,l_1,\tau,\mathbf{y}) &= r_{l_1}^{(0)}(\mathbf{y}) \int_0^1 \mathrm{d}\mu \\ &\times \frac{P_l^{(0)}(\mu) P_{l_1}^{(0)}(\mu)}{\mu} \frac{1}{\exp(2\pi l \mu) - R_{10}(\mu) R_{12}(\mu)} \\ &\times \left\{ R_{10}(\mu) R_{12}(\mu) \left[\exp\left(\frac{\mathbf{y} - \tau}{\mu}\right) \right. \right. \\ &\left. + (-1)^{l+l_1} \exp\left(-\frac{\mathbf{y} - \tau}{\mu}\right) \right] \\ &\left. + (-1)^l R_{12}(\mu) \exp\left(\frac{\mathbf{y} + \tau}{\mu}\right) \\ &\left. + (-1)^{l_1} R_{10}(\mu) \exp\left(-\frac{\mathbf{y} + \tau}{\mu}\right) \exp\left(\frac{2\tau}{\mu}\right) \right\}. \end{split}$$
 (A5)

APPENDIX B: CIE-LAB SPACE

For more details concerning colorimetric caculations, see

The trichromatic coordinates of the color are computed from the measured reflectance spectrum. These coordinates take into account the spectral density of the illuminant (λ), the three relative sensibility curves of the standard observer $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, and the diffuse reflectance spectrum of the sample (λ). Here the illuminant D65, which simulates daylight, and the standard observer defined by the CIE-1931 are chosen. The calculation of the X, Y, Z trichromatic components is first implemented according to

$$X = K \int S(\lambda)\overline{x}(\lambda)R(\lambda)d\lambda$$

$$Y = K \int S(\lambda)\overline{y}(\lambda)R(\lambda)d\lambda$$

$$Z = K \int S(\lambda) \overline{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \overline{y}(\lambda) d\lambda}.$$

Then the $L^*a^*b^*$ space, defined by the CIE-1976, which is more uniform than the $X,\,Y,\,Z$ space, can be deduced from the former according to

$$L^* = f\left(\frac{Y}{Y_B}\right),$$

$$a^* = \frac{500}{116} \left[f\left(\frac{X}{X_B}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_B}\right) \right],$$

$$b^* = \frac{200}{116} \left[f\left(\frac{Y}{Y_B}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_B}\right) \right],$$

with

$$f(A) = 116A^{1/3} - 16$$
 if $f(A) \ge 8$,

$$f(A) = \left(\frac{29}{3}\right)^3 A \quad \text{if } f(A)$$

≤ 8 (Pauli correction).

 $X_B,\,Y_B,\,{\rm and}\,Z_B$ are the white reference XYZ coordinates $(R_B=1$ for all of the visible range) with the chosen illuminant and standard observer.

The three coordinates of the CIE-Lab space are the achromatic lightness L^* and the two chromatic components: a^* (green–red axis) and b^* for the Cartesian coordinates.

REFERENCES

- L. A. Goldsmith, Physiology, Biochemistry, and Molecular Biology of the Skin (Oxford U. Press, 1998).
- S. Chandrasekhar, Radiative Transfer (Dover, 1960).
- G. Poirier, "Human skin modelling and rendering," Master of Mathematics in Computer Science thesis (University of Waterloo, 2004).
- P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," Z. Tech. Phys. (Leipzig) 12, 593–601 (1931). R. R. Anderson and J. A. Parrish, "Optical properties of human skin," in *The Science of Photomedicine* (Plenum,
- human skin," in The Science of Photomedicine (Plenum, 1982), pp. 147–194.
 K. P. Nielsen, L. Zhao, P. Juzenas, J. J. Stamnes, K. Stamnes, and J. Moan, "Reflectance spectra of pigmented and nonpigmented skin in the UV spectral region," Photochem. Photobiol. 80, 450–455 (2004).
 K. Stamnes, S. Chee Tsay, W. Wiscombe, and K. Jayaweera, "Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layer media," Appl. Opt. 27, 2502–2510 (1988)
- C. F. Bohren and D. R. Hoffman, Absorption and Scattering
- of Light by Small Particles (Wiley-VCH, 1983).
 P. S. Mudgett and L. W. Richards, "Multiple scattering calculations for technology," Appl. Opt. 10, 1495–1502

- M. Elias and G. Elias, "New and fast calculation for incoherent multiple scattering," J. Opt. Soc. Am. A 19, 894-901 (2002).
- L. Simonot and M. Elias, "Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation," Appl. Opt. 43, 2580–2587 (2004).
- Elias and G. Elias, "Radiative transfer inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method," J. Opt. Soc. Am. A 21, 580–589 (2004).
- (2004).
 W. J. Wiscombe, "Improved Mie scattering algorithms," Appl. Opt. 19, 1505–1509 (1980).
 D. J. Faber, M. C. G. Aalders, E. G. Mik, B. A. Hooper, M. J. C. van Gemert, and T. G. van Leeuwen, "Oxygen saturation-dependent absorption and scattering of blood," Phys. Rev. Lett. 93, 028102 (2004).
 S. L. Jacques, http://omlc.ogi.edu/spectra/hemoglobin/
- index.html (1999).
- L. Jacques, http://omlc.ogi.edu/news/jan98/ skinoptics.html (1998).
- M. J. C. van Gemert, S. L. Jacques, H. J. C. M. Sterenborg, and W. M. Star, "Skin optics," IEEE Trans. Biomed. Eng.
- 36, 1146–1154 (1989). G. Wyszecki and W. S. Stiles, *Color Science: Concepts and* Methods, Quantitative Data and Formulae, 2nd ed. (Wiley Interscience, 1982).

Magnain et al.

Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method: inverse problem

Caroline Magnain,* Mady Elias, and Jean-Marc Frigerio

Institut des NanoSciences de Paris, UMR CNRS 7588, Université Pierre et Marie Curie, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France
*Corresponding author: caroline.magnain@insp.jussieu.fr

Received February 5, 2008; revised April 11, 2008; accepted May 13, 2008; posted May 14, 2008 (Doc. ID 92406); published June 25, 2008

In a previous article [J. Opt. Soc. Am. A 24, 2196 (2007)] we have modeled skin color using the radiative transfer equation, solved by the auxiliary function method. Three main parameters have been determined as being predominant in the diversity of skin color: the concentrations of melanosomes and of red blood cells and the oxygen saturation of blood. From the reflectance spectrum measured on real Caucasian skin, these parameters are now evaluated by minimizing the standard deviation on the adjusted wavelength range between the experimental spectrum and simulated spectra gathered in a database. © 2008 Optical Society of America OCIS codes: 030.5620, 170.3660, 290.4210, 330.1690.

1. INTRODUCTION

Skin color and its variations are important in different fields such as cosmetics, dermatology, and medicine, as well as computer rendering. The diversity of skin colors among people, or according to different locations on the same person, at different times depends mostly on three main characteristic parameters: The concentration of melanosomes, the concentration of red blood cells, and the oxygen saturation of blood. The determination of these three parameters are of great interest. Previous studies to determine one or two of them have used the reflectance and absorbance spectra measured on real skin. For instance, Shimada et al. [1] model the light propagation by the modified Beer-Lambert law and use a multiple regression analysis to determine the concentration of melanin and blood. Others use reflectance measurements at selected bands to estimate the melanin index and the erythema index, or the CIELAB coordinates to evaluate the individual typology angle that is related to the skin's pigmentation [2]. Other studies determining the melanin contents in the epidermis needed skin samples to perform a Fontana-Masson stain to distinguish the melanosomes [3]. The results led to absolute values of the volumic concentration. A model based on the real skin structure [4] has previously been developed to study the interaction between the light and all the skin components, such as the melanin, the blood, the keratin, and the collagen. This model takes into account both the absorption and the scattering of each component in every direction. This paper presents an original way to determine these parameters from an experimental reflectance spectrum obtained on real skin with neither sampling nor contact. The method presented in this paper does not need any biopsy of the skin and the melanin concentrations obtained on a computer are also absolute. Moreover, we get two more pieces of information at the same time: The concentration of blood and the oxygen saturation.

In Section 2, the model used to describe Caucasian skin is recalled. Also recalled are the radiative transfer equation (RTE) which allows one to quantify the interaction of the light through this complex multilayered structure, and its solution through the auxiliary function method (AFM). In Section 3 five parameters of the model are then studied to bring up the main ones responsible for the diversity in human skin color. Finally, in Section 4 the inverse problem is solved. The method consists in the minimization of the standard deviation or of the color change between an experimental spectrum and all the spectra of a database. Both methods are compared and results on real skin reflectance spectra are presented.

2. SKIN COLOR

The skin color is the result of the interaction between light and human skin. The latter is a complex multilayered structure [5] containing various scatterers, either spherical—such as melanosomes and red blood cells—or nonspherical, such as collagen fibers and keratin.

The scatterers are in low concentration, which implies that when an incoherent light goes through it, it stays incoherent. That is the reason why the RTE can be used to model the interaction between light and the skin, first developed by Chandrasekhar [6] for the neutron scattering. To implement an exact solution the AFM is used [7].

A. Skin Model

We have previously defined and validated a model based on the real structure of Caucasian skin (Fig. 1) [4] inspired by Nielsen *et al.* [8]. First there is the upper main layer, the epidermis, made of five sublayers containing

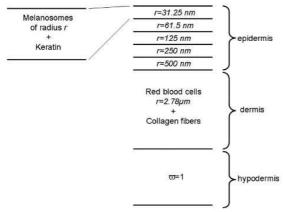


Fig. 1. Skin structure.

the melanosomes with a constant volumic concentration C, which varies between 1% and 7.5% for Caucasian skin [9,10]. These scatterers are produced in the lower sublayer, the *stratum basale*. As the cells move up in the epidermis, they shorten [11]. We consider them as spherical with a radius lying between 500 and 31.25 nm [8]. Keratin is also found in the epidermis. The thickness of the whole epidermis z_e is of several tens of micrometers.

Then there is the intermediate layer, the dermis, which contains the red blood cells. They are biconcave disks but in order to use Mie theory we consider them as spherical with a radius of 2.78 μ m [12], which allows them to have the same volume. It has been proved to be appropriate when evaluating the scattering cross sections [13]. Their volumic concentration is noted as CS and lies mostly between 1% and 5% [14]. Blood is made, among other substances, of deoxyhemoglobin (Hb) and oxyhemoglobin (HbO₂) with different properties as their complex refractive index [12,15]. Let S be the oxygen saturation, meaning the percentage of oxyhemoglobin. This percentage depends on the location, in veins or arteries, from 47% to almost 100% [9]. Collagen fibers are also found in the dermis. The thickness of the dermis z_d can reach several millimeters.

Finally, there is the hypodermis, which contains mainly lipids and blood. However we consider that the lipids are here predominant and therefore that the hypodermis only scatters the light. The thickness of the hypodermis goes from none to several centimeters.

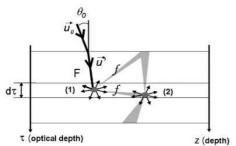


Fig. 2. Scattering in a complex medium.

B. Radiative Transfer Equation and the Auxiliary Function Method

The RTE expresses the diffuse flux balance through an elementary scattering and homogeneous slab with an optical thickness $d\tau$ for a given wavelength λ and a given direction symbolized by the unit vector ${\bf u}$.

The incident beam is here considered as collimated in the direction $\mathbf{u_0}$, which can stay collimated (flux F), or become diffuse (flux f) as shown in Fig. 2. It writes

$$\mu \frac{\mathrm{d}f(\mathbf{u},z)}{\mathrm{d}z} = -(k+s)f(\mathbf{u},\tau) + \frac{s}{4\pi}F(\mathbf{u}',z)p(\mathbf{u},\mathbf{u}')$$
$$+ \frac{s}{4\pi} \int_{0}^{4\pi} f(\mathbf{u}_{1},z)p(\mathbf{u},\mathbf{u}_{1})\mathrm{d}\Omega_{1}, \tag{1}$$

where k and s are, respectively, the absorption and the scattering coefficients of the scatterers (in m⁻¹) and z is the thickness. It writes with the reduced quantities, the albedo $\varpi = s/(s+k)$ and the optical depth $\tau = (k+s)z$,

$$\frac{\mathrm{d}f(\mathbf{u},\tau)}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{f(\mathbf{u},\tau)}{\mu} + \frac{\varpi}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \frac{F(\mathbf{u}',\tau)}{|\mu'|} p(\mathbf{u},\mathbf{u}') + \frac{\varpi}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \int_{0}^{4\pi} \frac{f(\mathbf{u}_{1},\tau)}{|\mu_{1}|} p(\mathbf{u},\mathbf{u}_{1}) \mathrm{d}\Omega_{1}, \quad (2)$$

with $\mu = \cos \theta$.

The first term on the right-hand side corresponds to the light decrease due to the scattering and the absorption of the scatterers. The second term expresses the simple scattering of the collimated light [labeled (1) in Fig. 2]. The third term expresses the multiple scattering [labeled (2) in Fig. 2]. The medium is characterized by the albedo ϖ and the optical thickness τ . The phase function $p(\mathbf{u},\mathbf{u}_1)$ also characterizes the scatterers by the proportion of light coming with the direction \mathbf{u}_1 and scattered in the direction \mathbf{u} .

The AFM, already developed in our group [7,16], is used to solve the RTE. The multiple scattering term is replaced by an auxiliary function [third term on the right-hand side of Eq. (2)]. An exact system of integral Fredholm equations relative to the auxiliary function is then obtained instead of integrodifferential ones where the different directions are uncoupled. No assumptions are needed for further calculations. And contrary to other methods (Nflux [17], discrete ordinate method [18], etc.), there is no need for an angular discretization. The auxiliary function is calculated, which leads to the diffuse flux f that determines the reflectance factor for each wavelength and therefore the diffuse reflectance spectrum. The detailed calculations can be found in previous papers [4,16].

We applied this equation to our previously discussed skin model. The incident light is set at normal incidence. The diffuse flux is integrated over the upper half of the space. The simulated spectra obtained by this modeling have been validated with experimental spectra measured on different persons. A Cary spectrometer (Varian), coupled with an integration sphere including the specular light, is used to measured those spectra in the same configuration, 0°/diffuse, as the modeling.

1739

Magnain et al.

Five parameters can be adjusted: The concentrations of melanosomes C and red blood cells CS, the oxygen saturation S, and the thicknesses of the epidermis z_e and of the dermis z_d . The variables ϖ , τ , and $p(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1)$ are either taken from the literature [10,19] or calculated using Mie theory [20].

3. INFLUENCE OF THE PARAMETERS

The reflectance spectra measured on real skin are different from one individual to another as well as for two different locations on the same person. The color of the skin also depends on the conditions of the experiment: The room hydrometry and temperature for instance. All these color differences can be explained by different values of only five characteristic parameters: The thicknesses of the dermis z_d and of the epidermis z_e , the oxygen saturation of the blood S, and the concentrations of the red blood cells CS and the melanosomes C.

The influence of each parameter on the reflectance spectra is studied within their physiological boundaries [9,10,14] in order to identify the ones that are the most responsible for the diversity of Caucasian skin colors. Each spectrum is associated with a color in the CIELAB space defined in 1976 [21] that can be described by three coordinates: L^* , the lightness; a^* , the green–red coordinate; and b^* , the blue–yellow coordinate. The D 65 illuminant and the 2° standard observer have been used for the calculations. The color change ΔE between two extreme spectra numbered 1 and 2 is then defined by

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}.$$
 (3)

One is said to distinguish two colors if the color change between them is more than 2.

Table 1 summarizes the color change ΔE between two spectra obtained with the extreme values of one parameter (bold) and the other ones fixed. First, the influence of the dermal thickness z_d is studied for values from 1 to 2 mm. The difference between the corresponding simulated spectra cannot explain how the skin color can be so different from one to another. Actually, the corresponding color change ΔE in the CIELAB space is only of 1.34, which is too small to be relevant.

Second, the thickness of the epidermis z_e varies from 40 to 70 μ m. In the same manner, the separation between the extreme spectra is not large enough to explain the difference in the human complexions. The corresponding

Table 1. Influence of Each Parameter on the Color Change ΔE Calculated between the Two Extreme Values^a

z_d	z_e	S	CS	C	ΔE
(mm)	(μm)	(%)	(%)	(%)	
1-2	50	70	2	1.5	1.34
2	40-70	70	2	1.5	1.66
2	50	50-90	2	1.5	3.09
2	50	70	1-5	1.5	10.71
2	50	70	2	1.5-7.5	12.86

[&]quot;Bold indicates one parameter; lightface indicates fixed parameters.

color change ΔE for this extreme variation of the thickness is only equal to 1.66, which is once more too small.

Then, we study the difference in the spectra due to the variation of the oxygen saturation of the blood (S). The shape of the spectra between 430 and 530 nm changes with the variation of the oxygen saturation. Moreover, a peak appears at 560 nm as S increases [4]. The main variation is the increase of the reflectance factor with S for larger wavelengths, corresponding to a plateau. This parameter thus explains the change of shape of the real skin spectra. Actually the color change ΔE is equal to 3.09 between the spectra with the extreme values S=50% and 90%. At the same time, a^* and b^* increase, meaning that the skin is redder and less blue, consistent with the increase of the oxygen saturation.

The influence of the volumic concentration of red blood cells (CS) is then studied. As CS increases, the reflectance spectrum is translated downwards [4]. This parameter covers a wide range of reflectance spectra and is important for the modeling of the skin color. The color change between the spectra with CS=1% and CS=5% is 10.71. As CS increases, the lightness L* decreases and a* increases, meaning that the skin becomes darker and redder

Finally, the influence of the volumic concentration of melanosomes is the most important and the different spectra are recalled on Fig. 3. That is what makes the difference between Caucasian and negroid skin. The larger the melanosomes concentration, the darker the skin. The color change ΔE is equal to 12.86 between the spectra of concentration C varying between 1.5% and 7.5%. It is the lightness L^* that mainly decreases as C increases.

The three main parameters that can explain the difference in color complexion among people are, therefore, the volumic concentration of melanosomes (C), the volumic concentration of red blood cells (CS), and the oxygen saturation (S). Afterwards we will try to find only these three parameters from an experimental skin spectrum and we will fix the two others to their mean values: $z_e = 50~\mu\mathrm{m}$ and $z_d = 2000~\mu\mathrm{m}$.

4. INVERSE PROBLEM

To solve the inverse problem, i.e., to determine the values of the three previous characteristic parameters corresponding to an experimental reflectance spectrum of real Caucasian skin, the main process will be to minimize a function depending on the difference between the experimental spectrum and numerous spectra calculated and gathered in a database. This function can come from a geometric difference between the spectra and the standard deviation ϵ is then required. It can also be directly tied to the trichromatic coordinates and the color change ΔE is then required. It must be noticed that the wavelength range is adjustable in the first case, but is strictly dictated by the visible range in the second case.

A. Solving Method

1. Database

To build a database of reference spectra and to later compare an experimental skin spectrum with all of them, ref-

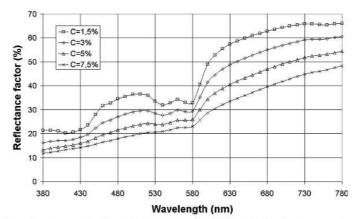


Fig. 3. Influence of the volumic concentration of melanosomes C on the modeled reflectance spectrum of Caucasian skin.

erence spectra are first generated for all the possible combinations obtained for seven concentrations of melanosomes C, seven concentrations of red blood cells CS; and three oxygen saturations of the blood S, which cover the physiological ranges.

- C: [0.01% 1.5% 3% 4.5% 6% 7.5% 9%]
- CS: [0.5% 2% 2.75% 3.5% 4.25% 5% 9%]
- S: [50% 70% 90%]

The ranges of variation of C and CS are extended to two extreme values, 0.01%-9% and 0.5%-9%, respectively, in order to avoid any further nonrelevant extrapolation outside the physiological ranges. Only three oxygen saturations S are used because it has been previously shown that this parameter does not influence the skin color a lot.

The calculations of the previous simulated reference spectra lead to reflectance factors for 41 wavelengths depending on C, CS, and S. To increase the accuracy of the further adjustment with an unknown spectrum, a quadratic interpolation is implemented around the nearest closest reference (NCR). It consists in evaluating a reflectance factor for each wavelength defined on the rectangular three-dimensional grid C, CS, and S, by the quadratic polynomial

$$\begin{split} R(\lambda, C, CS, S) &= a + \sum_{x = C, CS, S} (b_x x + c_x x^2) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{x = C, CS, S} \sum_{y = C, CS, S \neq x} d_{x,y} x \cdot y, \end{split} \tag{4}$$

where $d_{x,y} = d_{y,x}$.

The ten adjustable constants a, b_x , c_x , and $d_{x,y}$ are determined by the values of the ten nearest reference points surrounding NCR.

2. Validation

Let $R_{\rm unknown}(\lambda_i)$ and $R_{\rm ref}(\lambda_i)$ be the reflectance factors of the unknown spectrum and of one of the reference spectra. Let ϵ be the standard deviation between them defined by

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i_{\text{max}}=41} (R_{\text{unknown}}(\lambda_i) - R_{\text{ref}}(\lambda_i))^2}{i_{\text{max}}-1}},$$
 (5)

and ΔE be [Eq. (3)] the color change also calculated between the same spectra.

The process uses a quasi-Newton method to find the minimum of the function ϵ or ΔE depending on the three variables C, CS, and S. It leads to three values of the three parameters corresponding to the best match.

In a preliminary step this inverse solving has been tested on 21 spectra that we have simulated with known parameters, different from the ones used for building the database. Table 2 shows the relative error (in percentages) for each parameter, using either the minimization of the standard deviation ϵ or the minimization of the color change ΔE .

The parameters obtained by the inverse solving process are in quite good agreement with those used to obtain the simulated spectra. The method can now be applied to measured reflectance spectra of real skin for which the previous parameters are unknown. It can be noticed that the minimization of ϵ leads to better results for C and S. Moreover, in this case, the wavelength range can be adapted to a more significant one.

To improve the method, the range of wavelengths used to calculate the standard deviation is then discussed and adjusted. The results obtained by the minimization of the standard deviation calculated in the adequate range and of the color change calculated in the whole visible range are then compared.

Table 2. Relative Error in Percentages on the Determination of the Parameters C, CS, and S for Both Minimizations of ϵ or ΔE

Parameters	Method ϵ	Method ΔE		
C	1.4%	2.8%		
CS	4.9%	3.4%		
S	1.9%	3.74%		

Magnain et al.

Vol. 25, No. 7/July 2008/J. Opt. Soc. Am. A

111

Table 3. Parameters Obtained by Minimizing the Standard Deviation Calculated over the Ranges 380–780 nm and 380–600 nm and the Values of ϵ for a Real Skin Spectrum

Parameters	380 - 780 nm	380-600 nm		
ϵ	3.44	0.51		
€ C	1.5	1.13		
CS	6.85	6.21		
S	49.15	63.65		

B. Wavelength Range for Standard Deviation Calculation

In a previous paper [4], we have shown that our modeling process can lead to spectra with a very different reflectance factor for large wavelengths (red color), mostly higher than those of the measured spectra. We used the reduced scattering coefficient s' = s(1-g) for the red blood cells where g is the asymmetry factor. As shown in [13], this factor is overestimated with Mie theory because of their real shape. This could explain the difference between the real spectrum and the simulated ones since the blood cells are responsible for the shape of the spectra at this range and since the absorption of melanosomes is low. Nevertheless this difference does not clearly emerge in the color change, which uses all of the visible range, because the human eye and then the standard observer is less sensitive to the large wavelengths. In the case of the minimization of the standard deviation, it is possible to limit and adjust the wavelength range. We here compare the results using this method on the whole visible range and on a smaller wavelength range from 380 to 600 nm on a real skin spectrum with unknown parameters. The values of the obtained parameters C, CS, and S are slightly different but the standard deviation is always smaller for the restrained domain, as summarized in Table 3.

Figure 4 shows the spectrum of this Caucasian skin (solid curve) and the modeled spectra corresponding to the best match and obtained first by taking into account the whole visible range (squares) and second by taking into account the narrow range 380–600 nm (triangles). Obviously, better results for the spectra and the standard deviation are obtained by considering the narrow range 380–600 nm. Moreover, the parameters obtained by using the whole visible range can sometimes leave the biological boundaries.

C. Minimization of ϵ or ΔE

One can think that the effect of the previous reduced wavelength range used to calculate the standard deviation is equivalent to the function of the standard observer used to calculate the color change, which reduces the perception of the large wavelengths. So, both methods are now compared for solving the inverse problem: The minimization of the color change or the standard deviation over the range 380–600 nm. Table 4 shows the parameters obtained by using the software for the 11 different real skin reflectance spectra.

The calculated values of the parameters are quite similar and biologically relevant for the concentration of melanosomes C and for the concentration of red blood cells CS. However for the oxygen saturation S, the minimization of the color change leads to some values outside the biological range: S can be greater than 100% or smaller than 47% [9] as shown in Fig. 5 for the 11 previous cases.

Thus, for the minimization of the color change, 8 out of 11 values of S leave the biological limits, whereas all but

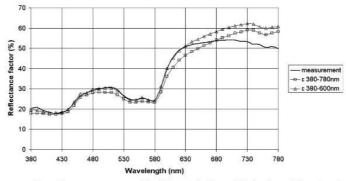


Fig. 4. Results of the inverse problem for a measurement (solid curve), the minimization of the standard deviation ϵ is realized on 380–780 nm (squares) and 380–600 (triangles).

Table 4. Determination of the Parameters of the 11 Measured Reflectance Spectra for Both Methods

Method	Spectrum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta E~(380-780~\mathrm{nm})$	C	1.7	3.0	2.2	9.4	4.0	1.8	1.4	2.2	1.8	2.5	1.4
	CS	1.1	1.3	5.4	0.7	4.5	1.4	1.6	1.1	0.7	1.0	5.6
	S	81.4	131.1	64.4	173.0	108.9	112.0	10.2	25.3	29.2	30.6	60.5
$\epsilon~(380{-}600~\text{nm})$	C	1.7	2.1	1.6	8.3	2.6	1.4	1.3	2.1	1.8	2.6	1.1
	CS	1.1	2.2	6.4	2.3	6.7	1.7	1.7	1.3	0.8	1.0	6.2
	S	67.5	85.9	59.4	103.5	81.1	88.0	62.0	35.2	46.9	37.3	63.6

1742

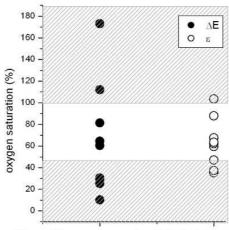


Fig. 5. Values of the oxygen saturation S obtained for 11 reflectance spectra for both methods, the minimization of the color change ΔE (solid circles) and the standard deviation ϵ on 380–600 nm (open circles). Unrealistic values for S have been shaded.

three are consistent with the biological range using the minimization of the standard deviation calculated over the domain 380–600 nm. The ones outside the range are less unrealistic than the ones obtained with the minimization of the color change.

The best method to find the values of the main three parameters is then the minimization of the standard deviation ϵ over the range 380–600 nm. It can be noticed that the biological ranges are the only possible validation and that there is no tool to choose between two close values of C, CS, and S inside these ranges.

Figure 6 shows four measured spectra (solid curves) and the best match simulated spectra (symbols) corresponding to the first four cases of Table 4. The calculated reflectances are also in good agreement with the ones of real skin, although they branch off for the larger wavelengths.

The solving of the inverse problem presented here is still limited to pale Caucasian skin. Actually, for the lower spectrum No. 4 the oxygen saturation S exceeds 100%, which is inconsistent with the biological boundaries. The small value of the reflectance factor means that the Cau-

casian skin is really tanned, which is also shown by an important concentration of melanosomes C of 8.3%. It is then harder to determine the parameters when the concentration of melanosomes increases because the spectrum is then smoothed. Moreover it also shows the limitation of the used model (Fig. 1), that has been validated for Caucasian skin but cannot be applied as it is for darker skin such as highly tanned Caucasians, Negroids, or Mongoloids.

5. CONCLUSION

To study Caucasian skin color a complex multilayered model has been previously developed, based on the real skin structure. The radiative transfer equation describes the interaction between light and matter and the auxiliary function method is used to solve it. The color of Caucasian skin depends on three main characteristic parameters, which are the concentration of the melanosomes, the concentration of the red blood cells, and the oxygen saturation. The model has been validated for different real skin spectra measured with a Cary spectrometer. This paper deals with the inverse problem, the determination of the three main parameters from an experimental reflectance spectrum obtained on real skin. The software developed for this purpose uses the minimization of standard deviation calculated over the range 380-600 nm between the experimental spectrum and a database of simulated spectra. It has been validated on reflectance spectra simulated with known parameters different from the database ones. This software has then been used to determine the three parameters of 11 experimental spectra of Caucasian persons. The obtained values of the characteristic parameters belong to the biological ranges and are satisfactory for Caucasian skin. Solving the problem can also be very helpful for the biomedical field to statistically study the evolution of C, CS, and S according to the location of the skin or of the origin of the person.

The evolution of skin color as well as the evolution of each of the three main characteristic parameters could now be easily studied according to different factors such as the UV exposure of the skin *in vivo*, without any sampling (biopsies). In particular, the evolution of the melanin content could be studied. This method could also be used for early detection of skin diseases.

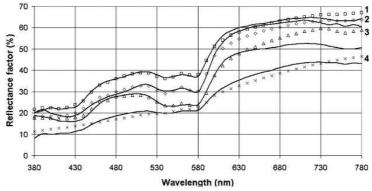


Fig. 6. Four real skin reflectance spectra (solid curves) and their simulated spectra (symbols) calculated with our method.

Magnain et al.

Vol. 25, No. 7/July 2008/J. Opt. Soc. Am. A

The database and the inverse problem solving are going to be extended with configurations other than the 0°/diffuse. A portable goniospectrometer in a backscattering configuration has been developed in our laboratory and will be used to measure skin reflectance spectra.

REFERENCES

- 1. M. Shimada, Y. Yamada, M. Itoh, and T. Yatagai, "Melanin and blood concentration in human skin studied by multiple regression analysis: Experiments," Phys. Med. Biol. 46, 2385-2395 (2001)
- G. N. Stamatas, B. Z. Zmudzka, N. Kollias, and J. Z. Beer, "Non-invasive measurements of skin pigmentation in situ," Pigment Cell Res. 17, 618-626 (2004).
- T. Tadokoro, Y. Yamaguchi, J. Batzer, S. G. Coelho, B. Z. Zmudzka, S. A. Miller, R. Wolber, J. Z. Beer, and V. J. Hearing, "Mechanisms of skin tanning in different racial /ethnic groups in response to ultraviolet radiation," J. Invest. Dermatol. 124, 1326—1332 (2005).
- C. Magnain, M. Elias, and J. M. Frigerio, "Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method," J. Opt. Soc. Am. A 24, 2196-2205 (2007).
- L. A. Goldsmith, Physiology, Biochemistry, and Molecular Biology of the Skin (Oxford U. Press, 1998).
- S. Chandrasekhar, Radiative Transfer (Dover, 1960).
 M. Elias and G. Elias, "New and fast calculation for incoherent multiple scattering," J. Opt. Soc. Am. A 19, 894-901 (2002).
- K. P. Nielsen, L. Zhao, P. Juzenas, J. J. Stamnes, K. Stamnes, and J. Moan, "Reflectance spectra of pigmented and nonpigmented skin in the UV spectral region," Photochem. Photobiol. 80, 450–455 (2004).

 E. Angelopoulou, "The reflectance spectrum of human in the UV spectral region,"
- Tech. Rep. No. MS-CIS-99-29, Department of

- Computer and Information Science, University of Pennsylvania (1999), pp. 1–14.
- L. Jacques, http://omlc.ogi.edu/news/jan98 /skinoptics.html (1998)
- R. R. Anderson and J. A. Parrish, "Optical properties of human skin," in *The Science of Photomedecine* (Plenum, 1982), pp. 147–194.
- D. J. Faber, M. C. G. Aalders, E. G. Mik, B. A. Hooper, M. J. C. van Gemert, and T. G. van Leeuwen, "Oxygen saturation-dependent absorption and scattering of blood," Phys. Rev. Lett. 93, 028102, 1–4 (2004). J. M. Steinke and A. P. Sheperd, "Comparison of Mie theory
- and the light scattering of red blood cells," Appl. Opt. 27, 4027-4033 (1988).
- G. Poirier, "Human skin modelling and rendering," Master's thesis (University of Waterloo, 2004).
- L. Jacques, http://omlc.ogi.edu/spectra/hemoglobin /index.html (1999).
- M. Elias and G. Elias, "Radiative transfer inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method," J. Opt. Soc. Am. A 21, 580-589
- P. S. Mudgett and L. W. Richards, "Multiple scattering calculations for technology," Appl. Opt. 10, 1485-1502 (1971).
- K. Stamnes, S. Chee Tsay, W. Wiscombe, and K. Jayaweera, "Numerically stable algorithm for discreteordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layer media," Appl. Opt. 27, 2502-2510
- M. J. C. van Gemert, S. L. Jacques, H. J. C. M. Sterenborg, and W. M. Star, "Skin optics," IEEE Trans. Biomed. Eng. 36, 1146-1154 (1989).
- C. F. Bohren and D. R. Hoffman, Absorption and Scattering
- of Light by Small Particles (Wiley-VCH, 1983). G. Wyszecki and W. S. Stiles, Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae, 2nd ed. (Wiley Interscience, 1982).

Bibliographie

- [Anderson and Parrish, 1982] Anderson, R. and Parrish, J. (1982). Optical properties of human skin, in "The Science of Photomedecine". Plenum Press.
- [Bailly, 2000] Bailly, J. (2000). L'apostrophe muette; Essai sur les portraits du Fayoum.
- [Beckmann and Spizzichino, 1987] Beckmann, P. and Spizzichino, A. (1987). The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces. Artech House Inc. 2nd edition.
- [Bohren and Huffman, 1983] Bohren, C. and Huffman, D. (1983). Absorption and scattering of light by small particles. Wiley.
- [Boston University] Boston University. Histology learning system. http://www.bu.edu/histology/.
- [Cennini, 1933] Cennini, C. (1933). Il libro dell'arte. translated by D.V. Thompson Jr., Dover Publications.
- [Chandrasekhar, 1960] Chandrasekhar, S. (1960). Radiative transfer. Dover.
- [Damour, 2008] Damour, D. (2008). Indices de réfraction des pigments et matériaux du peintre. http://www.pigmentsrecettes.com/.
- [Diffey, 1983] Diffey, B. (1983). A mathematical model for ultraviolet optics in skin. *Physics in Medicine and Biology*, 28:647–657.
- [Drezek et al., 1999] Drezek, R., Dunn, A., and Richards-Kortum, R. (1999). Light scattering from cells: Finite-difference time-domain simulations and goniometric measurements. *Appl. Opt.*, 38:3651–3661.
- [Dubois et al., 2004] Dubois, A., Grieve, K., Moneron, G., Lecaque, R., Vabre, L., and Boccara, A. C. (2004). Ultrahigh-resolution fullfield optical coherence tomography. *Appl. Opt.*, 43:2874.
- [Dupuis et al., 2002] Dupuis, G., Elias, M., and Simonot, L. (2002). Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 56:1329–1336.
- [Elias et al., 2006] Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H., and Vignaud, C. (2006). The colour of ochres explained by their composition. *Mater. Sci. Eng.*, B, 127(1):70 80.
- [Elias and Cotte, 2008] Elias, M. and Cotte, P. (2008). Multispectral camera and radiative transfer equation used to depict leonardo's sfumato in mona lisa. *Appl. Opt.*, 47:2146–2154.
- [Elias and Elias, 2002] Elias, M. and Elias, G. (2002). New and fast calculation for incoherent multiple scattering. J. Opt. Soc. Am. A, 19(5):894–901.

- [Elias and Elias, 2004] Elias, M. and Elias, G. (2004). Radiative transfer in inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method. J. Opt. Soc. Am. A, 21(4):580–589.
- [Elias and Menu, 2000] Elias, M. and Menu, M. (2000). Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range. *Opt. Commun.*, 180:191–198.
- [Faber et al., 2004] Faber, D., Aalders, M., Mik, E., Hooper, B., van Gemert, M., and van Leeuwen, T. (2004). Oxygen saturation-dependent absorption and scattering of blood. *Physical Review Letters*, 93(2):028102-+.
- [Fortin, 2005] Fortin, V. (2005). Étude de la régénération de la membrane basilaire au cours de la guérison de plaies cutanées humaines. PhD thesis, Université de Laval.
- [Goldsmith, 1998] Goldsmith, L. (1998). Physiology, biochemistry, and molecular biology of the skin. Oxford University Press.
- [Hulst, 1981] Hulst, H. (1981). Light scattering by small particles. Dove Publications Inc., New York.
- [Jacques] Jacques, S. Skin optics. http://omlc.ogi.edu/news/jan98/skinoptics.html.
- [Jacques and McAuliffe, 1991] Jacques, S. and McAuliffe, D. (1991). The melanosome: threshold temperature for explosive vaporization and internal absorption coefficient during pulsed laser irradiation. *Photochem. Photobiol.*, 53:769–775.
- [Jacques-Edouard Berger Foundation,] Jacques-Edouard Berger Foundation. World art treasures: les portraits du fayoum. http://www.bergerfoundation.ch/.
- [Kubelka, 1931] Kubelka, P. (1931). Ein beitrag zur optik der farbanstriche. Z. Tech. Phys., 12:593–601.
- [Larkin, 1996] Larkin, K. (1996). Efficient nonlinear algorithm for envelope detection in white light interferometry. J. Opt. Soc. Am. A, 13:832–843.
- [Latour, 2007] Latour, G. (2007). Les couches picturales stratifiées : analyse et modélisation de l'aspect visuel. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Latour et al., 2007a] Latour, G., Elias, M., and Frigerio, J. (2007a). Color modeling of stratified pictorial layers using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method. J. Opt. Soc. Am. A, 24:3045—+.
- [Latour et al., 2007b] Latour, G., Moreau, J., Elias, M., and Frigerio, J. (2007b). Optical coherence tomography: non-destructive imaging and spectral information of pigments. volume 6618 of *Proc. SPIE*.
- [Magnain et al., 2007] Magnain, C., Elias, M., and Frigerio, J. (2007). Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method. *J. Opt. Soc. Am. A*, 24(8):2196–2205.

- [Magnain et al., 2008] Magnain, C., Elias, M., and Frigerio, J.-M. (2008). Skin color modeling using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method: inverse problem. J. Opt. Soc. Am. A, 25(7):1737–1743.
- [Maheu et al., 1984] Maheu, B., Letoulouzan, J., and Gouesbet, G. (1984). 4-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of lorens-mie parameters. *Appl. Opt.*, 23(19):3353–3362.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. Ann. Phys., 330:377–445.
- [Mudgett and Richards, 1971] Mudgett, P. and Richards, L. (1971). Multiple scattering calculations for technology. *Appl. Opt.*, 10:1485–1502.
- [Nielsen et al., 2004] Nielsen, K., Zhao, L., Juzenas, P., Stamnes, J., Stamnes, K., and Moan, J. (2004). Reflectance spectra of pigmented and nonpigmented skin in the uv spectral region. *Photochem. Photobiol.*, 80(3):450–455.
- [Passerona et al., 2005] Passerona, T., Ballottib, R., and Ortonnea, J. (2005). Mélanogénèse. Dermatologie-Cosmétologie 2, 4 :204–216.
- [Pline l'Ancien] Pline l'Ancien. Histoire Naturelle, second tome, livre XXXV. (Les belles lettres, 2002). Traduction française.
- [Prahl] Prahl, S. Optical absorption of hemoglobin. http://omlc.ogi.edu/spectra/hemoglobin/.
- [Prost-Squacioni et al.] Prost-Squacioni, D. C., Fraitag, D. S., and Heller, M. De l'histologie moléculaire à la pathologie. http://www.histo-moleculaire.com/.
- [Saunderson, 1942] Saunderson, J. L. (1942). Calculation of the color of pigmented plastics. J. Opt. Soc. Am., 32:727–736.
- [Simonot, 2002] Simonot, L. (2002). Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide Application à l'effet visuel des glacis et des vernis. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Simonot and Elias, 2003] Simonot, L. and Elias, M. (2003). Color change due to surface state modification. *Color Res. Appl.*, 28:45–49.
- [Simonot et al., 2004] Simonot, L., Elias, M., and Charron, E. (2004). Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation. *Appl. Opt.*, 43:2580–2587.
- [Stamnes et al., 1988] Stamnes, K., Tsay, S., Jayaweera, K., and Wiscombe, W. (1988). Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.*, 27:2502–2509.
- [Steinke and Shepherd, 1988] Steinke, J. and Shepherd, A. (1988). Comparison of mie theory and the light scattering of red blood cells. *Appl. Opt.*, 27(19):4027–4033.
- [Théophile] Théophile, M. *Traité des arts divers*. (Editions du Cosmogone, 1998). Traduction française.

- [Vabre et al., 2002] Vabre, L., Dubois, A., and Boccara, A. (2002). Thermal-light full-field optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 27:530–532.
- [van Gemert et al., 1989] van Gemert, M., Jacques, S., Sterenborg, H., and Star, W. (1989). Skin optics. In *IEEE Transactions on biomedical engineering*, volume 36, pages 1146–1154.
- [Vasari] Vasari, G. The lives of the artists. (Penguin, 1987). Traduction anglaise.
- [Wiscombe, 1980] Wiscombe, W. (1980). Improved mie scattering algorithms. Appl. Opt., 19:1505–1509.
- [Wyszecki and Stiles, 2000] Wyszecki, G. and Stiles, W. (2000). Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae, 2nd Edition.

Résumé

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la modélisation de la couleur de la peau. Cette dernière est une structure multicouche, chacune contenant des centres diffuseurs de différentes tailles. L'interaction lumière/matière dans un tel milieu est modélisée par l'équation de transfert radiatif, résolue par la méthode de la fonction auxiliaire. Les propriétés optiques des centres diffuseurs sont soient déterminées par la théorie de Mie, soient trouvées dans la littérature. Un modèle optique est développé et validé par des spectres de réflexion diffuse mesurés sur des peaux réelles. L'influence des paramètres physiologiques est ensuite étudiée. Enfin, le problème est inversé et ces paramètres physiologiques sont déterminés à partir d'un spectre mesuré. Dans un second temps, nous nous intéressons aux carnations dans les peintures de chevalet occidentales. Une étude bibliographique et expérimentale sur de vraies œuvres révèle des similitudes entre les carnations et la peau réelle. Il en ressort aussi que les pigments ont peu changé au cours des siècles, contrairement aux techniques picturales (caractérisées principalement par le liant). L'influence des liants sur l'aspect visuel des peintures, c'est-à-dire la brillance (diffusion de surface) et la couleur (diffusion de volume), est étudiée expérimentalement sur des échantillons, réalisés avec 5 liants et 4 pigments. On discrimine trois types de liants : les liants aqueux, la tempera à l'œuf et l'huile de carthame. La brillance vient principalement du taux d'évaporation du solvant des liants et la couleur provient principalement des indices de réfraction des liants. Ces conclusions peuvent être légèrement modifiées selon les pigments.

Mots-clés: diffusion multiple, transfert radiatif, structure multicouche, problème inverse, carnation, diffusion de surface, diffusion de volume.

Abstract

In a first step, we are interested in the skin color modeling. The skin is a multilayer structure, containing various scatterers. The interaction of light in such a matter is modeled by the radiative transfer equation, solved by the auxiliary function method. The necessary optical properties of the scatterers are either determined by Mie theory or found in the literature. An optical model is developed and validated by diffuse reflection spectra measured on real skin. The influence of the physiological parameters is then studied. Finally, the problem is inversed and these physiological parameters are determined from a measured spectrum. In a second step, we are interested in complexion in the western easel paintings. A literature review and experimental works on real paintings reveals similarities between complexion in art and real skin. They also show that the pigments have changed little over the centuries, unlike the pictorial techniques (characterized primarily by the binder). The influence of the binders on the visual appearance of paintings, meaning the gloss (surface scattering) and the color (volume scattering), is studied experimentally on samples made with 5 binders and 4 pigments. We discriminate three types of binders: aqueous binders, egg tempera and safflower oil. The gloss comes primarily from the evaporation rate of the solvent and the color comes mainly from the refractive indices of the binders. These findings may be slightly modified according to the pigments.

Keywords: multiple scattering, radiative transfer, multilayered structure, inverse problem, complexion in art, surface scattering, volume scattering.