



**HAL**  
open science

# Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires

Raphaëlle Jarrige

► **To cite this version:**

Raphaëlle Jarrige. Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66559 . tel-00831549

**HAL Id: tel-00831549**

**<https://theses.hal.science/tel-00831549>**

Submitted on 7 Jun 2013

**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.

THESE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
Spécialité  
La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Raphaëlle JARRIGE

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

---

## Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires

---

Thèse dirigée par Christine ANDRAUD et Jacques LAFAIT  
à l'Institut des NanoSciences de Paris

Soutenance le 29 Novembre 2012 devant le jury composé de :

**Jury :** Christine ANDRAUD (directrice de thèse)  
Rémi CARMINATI  
Carole DEUMIÉ (Rapporteur)  
Hélène GARAY  
Stéphane JOBIC (Rapporteur)  
Jacques LAFAIT (Invité)  
Michel MENU



# Table des matières

<b>I Étude de la diffusion de la lumière - PROBLÈME DIRECT -</b>	<b>11</b>
<b>1 Diffusion de la lumière par une particule</b>	<b>13</b>
1.1 Généralités . . . . .	14
1.1.1 La théorie de Mie . . . . .	14
1.1.2 La théorie de Rayleigh . . . . .	16
1.1.3 Cas d'une particule non sphérique . . . . .	17
1.2 Étude de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques de la particule .	18
1.2.1 Influence de la taille des particules . . . . .	18
1.2.2 Influence d'une distribution granulométrique . . . . .	21
1.2.3 Influence du rapport d'indice . . . . .	24
1.2.4 Influence de l'absorption de la particule . . . . .	26
<b>2 Diffusion de la lumière par un ensemble de particules</b>	<b>29</b>
2.1 Généralités . . . . .	30
2.1.1 Introduction aux transferts radiatifs . . . . .	30
2.1.1.1 Équation de Transfert Radiatif (ETR) . . . . .	30
2.1.1.2 Hypothèses et domaine de validité de l'ETR . . . . .	32
2.1.2 Méthodes de résolution . . . . .	33
2.1.2.1 Méthode 2-flux . . . . .	34
2.1.2.2 Méthode 4-flux . . . . .	36
2.1.2.3 Méthode N-flux . . . . .	37
2.1.3 Résolution de l'ETR par la méthode 4-flux . . . . .	37
2.1.3.1 Expression du bilan des flux . . . . .	37
2.1.3.2 Paramètres d'isotropie des flux . . . . .	39

---

2.1.3.3	Coefficients de réflexion aux interfaces . . . . .	43
2.1.3.4	Formulation des coefficients de réflexion et de transmission . . .	47
2.2	Étude de l'influence des paramètres extrinsèques d'une couche pigmentaire . . .	49
2.2.1	Influence de la taille des particules . . . . .	50
2.2.1.1	Zone de diffusion . . . . .	51
2.2.1.2	Zone d'absorption . . . . .	53
2.2.1.3	Influence de la taille des particules sur la couleur de la couche pigmentaire . . . . .	54
2.2.1.4	Figures . . . . .	56
2.2.2	Influence d'une distribution granulométrique . . . . .	61
2.2.2.1	Zone de diffusion . . . . .	61
2.2.2.2	Zone d'absorption . . . . .	63
2.2.2.3	Influence d'une distribution en taille des particules sur la couleur de la couche pigmentaire . . . . .	64
2.2.2.4	Figures . . . . .	65
2.2.3	Influence de la concentration volumique en inclusions . . . . .	69
2.2.3.1	Zone de diffusion . . . . .	70
2.2.3.2	Zone d'absorption . . . . .	70
2.2.3.3	Influence de la concentration en particules dans le milieu sur la couleur de la couche pigmentaire . . . . .	71
2.2.3.4	Figures . . . . .	72
2.2.4	Remarques . . . . .	75
2.2.4.1	Remarque sur l'influence de l'épaisseur de la couche pigmentaire	75
2.2.4.2	Remarque sur la valeur de $\varepsilon$ . . . . .	76

**II Étude de la diffusion de la lumière** **79**  
**- PROBLÈME INVERSE -**

**3 Généralités** **81**

3.1 Indice optique complexe, paramètre intrinsèque . . . . . 82

3.2 Méthodes de détermination de l'indice des matériaux granulaires . . . . . 86

**4 Aspects expérimentaux** **91**

4.1 Introduction . . . . . 91

---

4.2	Caractéristiques du piment étudié : le cinabre . . . . .	91
4.2.1	Le cinabre . . . . .	91
4.2.1.1	Description . . . . .	91
4.2.1.2	Propriétés optiques du cinabre . . . . .	93
4.2.2	Analyse élémentaire . . . . .	95
4.2.2.1	Méthode d'analyse : MEB . . . . .	95
4.2.2.2	Analyse du lot de cinabre . . . . .	96
4.2.3	Analyse granulométrique n°1 . . . . .	98
4.2.3.1	Méthodes d'analyse granulométrique . . . . .	98
4.2.3.2	Méthode d'analyse : Technique par sédimentation . . . . .	99
4.2.3.3	Résultat de la granulométrie n°1 . . . . .	100
4.3	Caractéristiques de la matrice hôte : l'Araldite . . . . .	101
4.3.1	Choix de la matrice . . . . .	101
4.3.2	Diminution de la rugosité de surface : choix d'un liquide d'indice . . . . .	104
4.3.3	Caractérisation des propriétés optiques de l'Araldite . . . . .	106
4.3.3.1	Détermination de l'indice par spectrophotométrie . . . . .	106
4.3.3.2	Détermination de l'indice par ellipsométrie spectroscopique . . . . .	108
4.3.3.3	Détermination de l'indice par le minimum de déviation d'un prisme . . . . .	109
4.3.3.4	Conclusion sur l'indice optique de l'Araldite . . . . .	111
4.4	Caractéristiques des échantillons élaborés . . . . .	113
4.4.1	Élaboration des échantillons d'étude . . . . .	113
4.4.2	Caractéristiques morphologiques des échantillons . . . . .	115
4.4.2.1	Caractéristiques générales . . . . .	115
4.4.2.2	Analyse granulométrique n°2 . . . . .	115
4.4.2.3	Pertes latérales . . . . .	118
4.5	Mesures optiques . . . . .	119
<b>5</b>	<b>Aspects numériques-Détermination de l'indice optique complexe du cinabre</b>	<b>121</b>
5.1	Détermination des coefficients de diffusion, S, et d'absorption, K . . . . .	121
5.1.1	Calcul de l'extinction : K+S . . . . .	121
5.1.2	Influence de l'isotropie des flux . . . . .	123
5.1.2.1	Influence du coefficient $r_d$ . . . . .	123

---

5.1.2.2	Influence du taux de diffusion vers l'avant, $\zeta$ . . . . .	124
5.1.2.3	Influence du coefficient $\varepsilon$ . . . . .	125
5.1.3	Choix des paramètres et calcul de K et S . . . . .	126
5.2	Détermination de l'indice optique complexe du cinabre . . . . .	129
5.2.1	Indice optique dans le spectre visible . . . . .	129
5.2.2	Validation des résultats . . . . .	134
5.2.3	Réinjection des résultats . . . . .	139

### III ANNEXES

149

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

La connaissance technique d'une œuvre d'art, à travers sa structure ou les matériaux la composant, est fondamentale pour la recherche en histoire de l'art et dans le champ de la conservation et restauration des objets d'arts et du patrimoine. L'acquisition de cette connaissance impose, en général, de n'utiliser que des méthodes non-destructives et non-invasives. Dans ce but, pour ce qui concerne principalement les œuvres peintes, des approches optiques ont commencé à être développées ces dernières décennies.

Du fait des longueurs d'ondes utilisées (domaine du visible et du proche infra-rouge) et des intensités généralement appliquées, les mesures réalisées sont bien non-destructives pour le milieu étudié. Par ailleurs, ces dernières années ont vu le développement croissant de l'intérêt porté aux méthodes dites en réflexion, permettant de réaliser une campagne de mesures directement sur l'œuvre en la laissant dans son environnement.

L'objectif de cette thèse est d'ouvrir la voie à une analyse optique de la couche picturale s'appuyant sur les propriétés intrinsèques des éléments qui la composent. La couche picturale est en effet un ensemble complexe de couches (couche(s) de préparation, couche(s) de pigments disséminés dans un liant, couche(s) de vernis) dont les propriétés optiques (réflexion, transmission) dépendent de caractéristiques morphologiques (appelées ici extrinsèques), telles l'épaisseur des couches, la concentration des pigments, leur taille (et éventuellement sa distribution) et de caractéristiques optiques (appelées ici intrinsèques) que sont les indices optiques des matériaux intervenant dans la couche picturale. Or, jusqu'ici, aucune étude optique de la couche picturale ne s'est basée sur cette caractéristique fondamentale des matériaux (et surtout, plus particulièrement, des pigments) qu'est leur indice optique. On a toujours utilisé des paramètres dérivés, mélangeant propriétés optiques et propriétés morphologiques qui privaient une modélisation optique éventuelle de tout caractère de généralité. Ce qui conduisait à des modèles plus ou moins empiriques adaptés à chaque cas étudié.

Nous démontrerons donc les limites de ces approches pas assez fondamentales et nous nous focaliserons ensuite sur notre objectif qui est la prise en compte de l'indice optique des pigments pour la modélisation des propriétés optiques de la couche picturale. Nous développerons les modèles de calcul de ces propriétés que nous avons estimés être les plus adaptés au problème posé. A savoir, le modèle de Transfert Radiatif que nous traitons dans le cadre de la résolution 4-Flux de l'Equation de Transfert Radiatif. Cette modélisation part donc de l'indice optique complexe des pigments qui est la clé de l'ensemble. Or, il se trouve qu'il n'existe aucune base de données spectrales de cet indice pour un ensemble de matériaux, mais seulement quelques



rare valeurs à des longueurs d'onde discrètes pour un tout petit nombre d'entre-eux. Au delà du domaine de l'art et des matériaux du patrimoine, bien des applications dans le domaine industriel et la recherche (méthodes granulométriques, logiciels de simulation d'effets colorés, cosmétiques, peintures industrielle etc...) exigeraient beaucoup plus. Cette quasi absence s'explique par le fait que la détermination de l'indice optique complexe d'un pigment coloré sous forme granulaire n'est pas du tout un problème trivial.

Nous nous sommes donc attachés, au cours de ce travail, à étudier et mettre au point une méthode de détermination de l'indice complexe d'un pigment qui soit applicable à l'ensemble des pigments connus et dans l'ensemble du spectre visible. Il est clair que la constitution d'une base de données sur les pigments s'étalera sur une période beaucoup plus longue que la durée de cette thèse. Par contre, une première étape sera franchie vers l'objectif de lever le verrou posé actuellement sur la détermination non-ambiguë de la nature des pigments présent dans un revêtement pictural et de certaines caractéristiques morphologiques de ce dernier.

Ce travail est né de la collaboration entre deux acteurs qui sont l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP), au travers de l'équipe Propag et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). La thèse s'est déroulée dans le cadre d'une thèse CIFRE co-financé par Glaizer Group, entreprise œuvrant dans le champ de l'innovation.

L'équipe Propag de l'INSP est l'équipe d'accueil qui a encadré l'ensemble des travaux réalisés durant cette thèse en apportant son expertise dans le champ de la caractérisation et de la modélisation des propriétés optiques. De plus, l'INSP étant doté d'un atelier d'optique cristalline, l'ensemble de la mise en forme des échantillons a pu être réalisé sur place.

Le C2RMF a apporté, quant à lui, sa connaissance des techniques de caractérisation physico-chimiques ainsi que son savoir faire dans les techniques d'enrobages de pigments dans des colles thermodurcissables.

Le manuscrit est structuré en deux parties : problème direct, problème inverse.

La première partie traite le calcul (direct) des propriétés optiques de transmission et de réflexion spéculaires et diffuses d'une couche composite à partir des caractéristiques extrinsèques et intrinsèques de la couche. Ce calcul s'effectue en deux étapes. Nous mettons en œuvre tout d'abord la théorie de Mie afin de calculer les coefficients de diffusion et d'absorption résultant de l'interaction de l'onde électromagnétique incidente avec une particule unique. Puis nous passons à l'interaction avec un ensemble de particules via l'Equation de Transfert Radiatif résolue par la méthode 4-Flux. Notre objectif est de montrer l'influence des grandeurs intrinsèques (notamment de l'indice optique complexe des particules de pigment) et extrinsèques (taille, distribution de taille, concentration en pigments) sur la couleur de la couche pigmentaire perçue par un observateur. L'étude est faite sur l'ensemble du spectre visible et prend donc en compte les changements de régime optique entre la zone de transparence et la zone d'absorption du pigment.

La seconde partie aborde le problème inverse. A savoir, dans notre cas, remonter à l'indice complexe des particules diffusantes à partir des propriétés optiques de la couche. Ce problème

---

s'avère beaucoup plus difficile et n'a été que très rarement abordé, sinon dans l'étude des particules atmosphériques et dans des cas beaucoup plus simples. Il s'agissait en général de retrouver non pas les propriétés optiques mais la taille et la distribution de particules diffusantes et, en général, non absorbantes. L'approche que nous proposons de la résolution du problème inverse est, elle aussi, scindée en deux étapes. La première est celle de l'inversion de l'Equation de Transfert Radiatif dans sa résolution 4-Flux. La seconde est l'inversion de la théorie de Mie. L'objectif est bien de restituer l'indice optique, mais la recherche des limites numériques et expérimentales du problème est un point essentiel que nous développons de notre mieux; l'exhaustivité étant impossible dans cette problématique.

Nous appliquons enfin cette méthode au cas d'une couche pigmentaire de cinabre. Nous explicitons les raisons du choix de ce pigment et présentons les caractérisations morphologiques et optiques de la poudre étudiée, de sa matrice hôte et des échantillons élaborés.

Enfin, les différentes étapes du calcul des coefficients de diffusion et d'absorption puis de l'indice optique complexe sont détaillées.



## Première partie

# Étude de la diffusion de la lumière - PROBLÈME DIRECT -



# Chapitre 1

## Diffusion de la lumière par une particule

### Introduction

Lorsqu'une onde électromagnétique, se propageant dans un milieu d'indice optique  $n_m$ , rencontre des hétérogénéités dont l'indice optique,  $\tilde{n}_i$ , est différent de celui du milieu hôte et présentant une taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, la lumière est diffusée.

L'indice optique peut être décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (1.1)$$

La partie réelle,  $n$ , est appelée indice de réfraction. Cette grandeur est liée à la vitesse de la propagation de la lumière dans la matière. La partie imaginaire  $k$ , est liée à l'absorption de la lumière par le matériau.

Du point de vue de l'optique, cette grandeur, ne dépendant que de la structure atomique et électronique du matériau, est sa propriété caractéristique intrinsèque.

Lorsque la taille de l'élément diffuseur est comparable à la longueur d'onde (c'est le cas, qui nous concerne, des pigments) le champ électromagnétique ne peut alors pas être considéré comme uniforme à l'échelle de la particule. La particule se comporte comme un multipôle électrique et magnétique réémettant l'onde incidente. Une partie de l'énergie de l'onde incidente est alors répartie dans le milieu selon une loi angulaire qui lui est propre. On qualifie ce phénomène de diffusion de volume.

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduirons les grandes lignes de la théorie de Mie, décrivant ces phénomènes de diffusion, ainsi que les phénomènes d'absorption. On exprimera ainsi les sections efficaces de diffusion et d'absorption en fonction de l'indice optique complexe. Cette théorie de diffusion n'impose aucune condition quant à la taille de l'inclusion ainsi qu'à son indice optique, et peut être généralisée à des particules, de forme sphéroïdale.

Puis, dans un deuxième temps, nous nous attacherons à montrer l'influence des paramètres

intrinsèques et extrinsèques d'un centre diffuseur sur les phénomènes de diffusion. Nous détaillerons ainsi l'influence de :

- la taille de la particule (grandeur extrinsèque)
- la distribution granulométrique (grandeur extrinsèque)
- le rapport des parties réelles de l'indice de la particule sur l'indice du milieu hôte (grandeur intrinsèque)
- l'absorption de la particule (grandeur intrinsèque)

## 1.1 Généralités

### 1.1.1 La théorie de Mie

Fondée sur la théorie électromagnétique, la théorie de Mie, publiée en 1908 [34], donne une solution rigoureuse au problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique par une particule sphérique, de rayon  $a$  et d'indice optique  $\tilde{n}_i$ , baignant dans un milieu de nature différente, d'indice optique  $n_m$ .

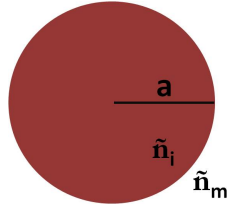


FIGURE 1.1 – Notations pour la théorie de Mie

#### *Section efficace, facteur d'efficacité.*

Du fait des symétries de la particule, le champ diffusé peut être décomposé sur la base d'harmoniques sphériques. (Cf. Annexe A : Théorie de Mie). Les sections efficaces de diffusion et d'extinction s'expriment alors comme des sommes infinies de polynômes associés aux contributions multipolaires électriques et magnétiques de la réponse de la sphère à l'onde électromagnétique incidente.

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l) \quad (1.2)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (1.3)$$

Où,

- $k$  est le module du vecteur d'onde dans la matrice  $k = \frac{2\pi n_m}{\lambda_0}$ , avec  $n_m = \operatorname{Re}(\tilde{n}_m)$  ;

- $a_l$  et  $b_l$  sont les coefficients de diffusion de Mie fonctions du paramètre de taille,  $ka$ , et de l'indice relatif  $m = \frac{n_i}{n_m}$ , rapport de l'indice de l'inclusion sur l'indice du milieu hôte ;
- $\lambda_0$  est la longueur d'onde dans le vide.

La section efficace d'extinction est la somme de la section efficace de diffusion et de la section efficace d'absorption.

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} \quad (1.4)$$

Elle est interprétée comme la surface « effective » d'interaction entre la particule et le rayonnement électromagnétique incident. Cette surface (exprimée en  $m^2$ ) s'étend en général au-delà des limites géométriques de la particule.

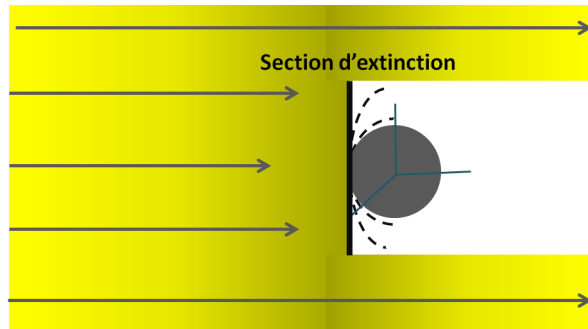


FIGURE 1.2 – *Shéma de l'extinction du faisceau incident par une sphère imaginaire*

En d'autres termes, la surface d'extinction est la surface (équivalente ou fictive) interceptant un flux de lumière égal à celui qui est ôté à la lumière incidente après son interaction avec la particule.

Les sections efficaces dépendent donc de la taille de la particule, de sa forme, de la longueur d'onde de la lumière incidente, des indices optiques de la particule et du milieu hôte. Ces sections sont ainsi des propriétés individuelles de la particule dans un environnement donné.

Le facteur d'efficacité est défini comme le rapport de la section efficace à la section géométrique de l'inclusion,  $\pi a^2$  dans le cas de la sphère. L'efficacité est donc une grandeur sans dimension.

$$Q = \frac{C}{\pi a^2} \quad (1.5)$$

***Fonction de phase, Section efficace différentielle.***

Les sections efficaces caractérisent l'action globale de la particule sur le flux lumineux incident. La fonction de phase et les sections efficaces différentielles définissent quant à elles, la répartition spatiale du champ diffusé dans les directions de l'espace. Elles sont définies par la matrice de diffusion  $S$ .



La fonction de phase,  $P(u, u')$  traduit la probabilité qu'un photon provenant d'une direction  $\vec{u}'$  soit diffusé dans une autre direction  $\vec{u}$  :

$$P(\vec{u}, \vec{u}') = \frac{4\pi}{C_{sca}} \frac{\partial C_{sca}(\theta, \varphi)}{\partial \Omega} \quad (1.6)$$

où  $\frac{\partial C_{sca}(\theta, \varphi)}{\partial \Omega}$  est la section efficace différentielle (SED) de diffusion, qui représente le flux d'énergie diffusé dans un angle solide unitaire de direction donnée  $(\theta, \varphi)$ .

Il existe différentes normalisations de la fonction de phase (variant selon les auteurs). Nous utiliserons la normalisation suivante :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} P(\vec{u}, \vec{u}') d\Omega = 1 \quad (1.7)$$

Avec l'angle solide élémentaire qui est défini par  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ .

Si la fonction de phase est constante, on parle de diffusion isotrope, on a alors une répartition équiprobable de l'énergie dans toutes les directions de l'espace. Dans tous les autres cas, on parle de diffusion anisotrope.

### 1.1.2 La théorie de Rayleigh

La théorie de Rayleigh a été développée en 1871 afin de décrire la diffusion de la lumière par un gaz dilué [44]. Deux conditions doivent être remplies afin d'appliquer cette théorie aux molécules de ce gaz :

- Il ne doit pas avoir d'émission de lumière à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde incidente (on est dans le cas de la diffusion élastique).
- La taille de la molécule doit être très inférieure à la longueur d'onde incidente.

La molécule se comporte alors comme un dipôle oscillant émettant des ondes secondaires de même fréquence dans toutes les directions de l'espace. L'ensemble des ondes émises par les molécules du gaz constituent l'onde diffusée.

L'approche du problème de la diffusion par les petites particules définie par Rayleigh peut être extrapolée au cas où les particules étudiées sont absorbantes. La théorie de Rayleigh devient alors un cas particulier de la théorie de Mie avec un paramètre de taille très petit devant 1 :

$$mx \ll 1 \quad (1.8)$$

Où  $m$  est l'indice relatif  $m = n_i/n_m$ , et  $x$ , le paramètre de taille  $x = ka = 2\pi n_m a/\lambda$

Dans ce cas précis, on peut effectuer un développement limité des coefficients de Mie  $a_n$  et  $b_n$  en puissance de  $x$ . Seul le premier terme du développement de  $a_1$  possède un poids notable. On retrouve les propriétés du dipôle électrique calculables dans le cadre de l'approximation quasi statique. On obtient alors, respectivement, les efficacités de diffusion et d'absorption :

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\tilde{n}_i^2 - \tilde{n}_m^2}{\tilde{n}_i^2 + 2\tilde{n}_m^2} \right|^2 \quad (1.9)$$

$$Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left( \frac{\tilde{n}_i^2 - \tilde{n}_m^2}{\tilde{n}_i^2 + 2\tilde{n}_m^2} \right) \quad (1.10)$$

Dans le cas où les variations du rapport  $(\tilde{n}_i^2 - \tilde{n}_m^2)/(\tilde{n}_i^2 + 2\tilde{n}_m^2)$  sont faibles pour un domaine spectral donné, on peut considérer que l'efficacité de diffusion évolue proportionnellement à :

$$Q_{sca} \propto \frac{a^4}{\lambda^4} \quad (1.11)$$

Et l'efficacité d'absorption selon :

$$Q_{abs} \propto \frac{a}{\lambda} \quad (1.12)$$

### 1.1.3 Cas d'une particule non sphérique

Dans le cadre de l'étude des pigments, nous sommes en présence de grains de formes très variées ne correspondant pas strictement à la géométrie sphérique de la théorie de Mie.

Pour des particules très dissymétriques et orientées suivant une direction privilégiée, la diffusion dépend de cette orientation et le calcul de la diffusion doit être ré-envisagé. Lorsque les particules ont une forme simple (par exemple, ellipsoïdes aplaties ou allongées) la théorie de la matrice T peut être utilisée [32] [33]. Lorsque les particules sont de formes complexes ou quelconques d'autres théories peuvent être utilisées [31] telles les méthodes des éléments finis [43].

Lorsque les particules ont une faible dissymétrie ou, comme dans notre cas, sont orientées aléatoirement, la diffusion est moyennée. L'écart avec les résultats obtenus par la théorie de Mie sur des particules considérées comme sphériques [31] [18] devient alors minime.

## 1.2 Étude de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques de la particule

### 1.2.1 Influence de la taille des particules

Pour une longueur d'onde donnée, la variation du rayon influe sur la quantité de lumière diffusée et absorbée par la particule, ainsi que sur la répartition angulaire de l'intensité diffusée.

Dans un premier temps, prenons l'exemple d'un milieu non absorbant où baignent deux sphères, éloignées l'une de l'autre, de même indice optique mais de rayons différents ( $0,1$  et  $1 \mu\text{m}$ ).

Si l'on calcule les sections efficaces et que l'on visualise la répartition de l'intensité diffusée, on peut d'ores et déjà remarquer des différences considérables (cf.figure 1.3).

Dans le cas de la sphère de petit rayon, la diffusion de la lumière est répartie également vers l'avant et vers l'arrière. En revanche, pour la particule de grand rayon l'intensité rétrodiffusée (diffusée vers l'arrière) diminue et la répartition de la diffusion se concentre vers l'avant. Les valeurs des sections efficaces de diffusion et d'absorption calculées dans les deux cas, sont considérablement différentes. Les sections efficaces sont de l'ordre de quelques nanomètres carrés dans le cas de la particule de petit rayon, et de l'ordre du dixième de micromètre carré pour la particule de plus grand rayon.

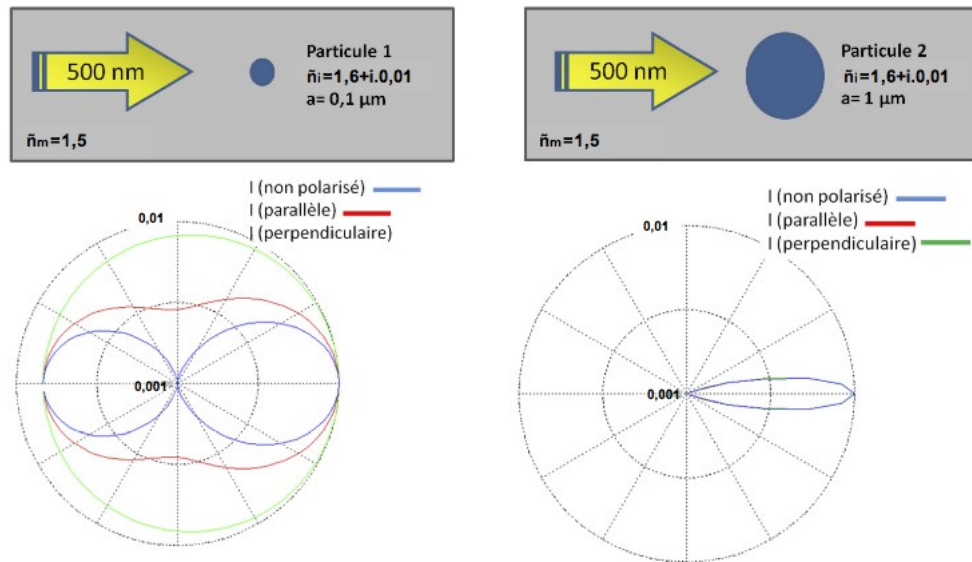


FIGURE 1.3 – Distribution spatiale de l'intensité diffusée par des particules sphériques de tailles différentes soumises à une onde électromagnétique de longueur d'onde 500nm.

Ces deux premiers cas illustrent bien les deux régimes de diffusion appelés, dans le cas de la particule 1, diffusion Rayleigh et dans le cas de la particule 2, diffusion de Mie.

Prenons l'exemple d'une particule absorbante dans le visible, d'indice optique  $\tilde{n}_i = 1,6 + 0,001i$  à 500nm et baignant dans un milieu transparent d'indice de réfraction  $n_m = 1,5$ .

La figure 1.4 présente l'évolution de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon de la particule (l'axe des ordonnées est tracé en échelle logarithmique).

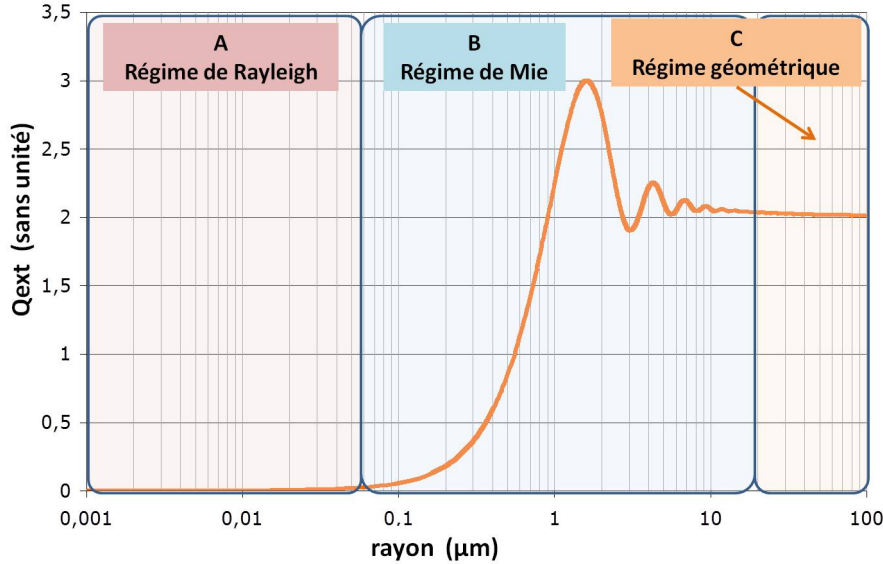


FIGURE 1.4 – Evolution de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon. La longueur d'onde est fixée à  $500\text{nm}$ , l'indice de l'inclusion à  $\bar{n}_i = 1,6 + 0,01i$  et l'indice de la matrice hôte à  $n_{mat} = 1,5$

On met de nouveau en évidence trois régimes [5] :

- Lorsque le rayon est petit par rapport à la longueur d'onde incidente (Zone A), ou plus précisément lorsque le produit du paramètre de taille par l'indice relatif est petit devant 1, l'efficacité d'extinction est très faible. Ce régime de diffusion sera appelé "régime de Rayleigh".
- Lorsque le rayon est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde (Zone B), l'extinction augmente rapidement jusqu'à un pic d'efficacité maximale. Puis l'efficacité diminue et oscille autour de la valeur 2. Ce régime de diffusion sera appelé "régime de Mie". Les résonances, caractéristiques de ce régime, sont dues aux interférences entre le faisceau incident et le faisceau diffusé qui est concentré vers l'avant aux tailles considérées.
- Les interférences tendent ensuite à s'amortir lorsque la taille du diffuseur devient grande devant la longueur d'onde. Nous passons dans un régime dit géométrique (Zone C) où les efficacités sont totalement indépendantes du rayon,  $a$ , de la particule étudiée et des indices optiques. L'efficacité d'extinction tend vers 2. Soit une section efficace égale à deux fois la section géométrique de la particule.

$$\lim_{a \rightarrow \infty} Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2} \simeq 2 \quad (1.13)$$

Cette valeur correspond au paradoxe d'extinction décrit dans la littérature [5] [13].

Intuitivement, la valeur de l'efficacité limite attendue serait de 1. En effet, du point de vue de l'optique géométrique, l'énergie restant après l'interaction d'une onde incidente avec un objet est égale à l'énergie "enlevée" par ce même objet ; et non au double.

## 1.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INTRINSÈQUES ET EXTRINSÈQUES DE LA PARTICULE

Des chercheurs (Van de Hulst 1957 ; Brillouin 1949) ont donné des explications au final qui ne nous satisfont pas totalement [10] [6]. L'explication de Berg, toute récente, de 2011, nous paraît plus convaincante [35].

La particule intercepte une portion de l'onde plane incidente égale à sa section géométrique  $C_{geo}$ . L'interaction qui en résulte met en vibration la particule qui réemet une onde qui n'est rien d'autre que l'onde diffusée (ou diffractée suivant les auteurs). Cette onde diffusée va, quant à elle, interférer avec l'onde incidente de manière destructive, retirant à nouveau  $C_{geo}$  du flux incident. On retrouve alors  $C_{ext} = 2C_{geo}$  soit  $Q_{ext} = 2$ .

Une autre explication serait que le paradoxe d'extinction est dû au fait que la lumière incidente sur une particule de taille importante interagit avec la moitié de la surface globale de la sphère. Et cette moitié de surface est équivalente à deux fois la section droite de la sphère en son centre.

La figure 1.5 présente le détail des efficacités d'absorption et de diffusion de la particule précédente à  $\lambda=500\text{nm}$ .

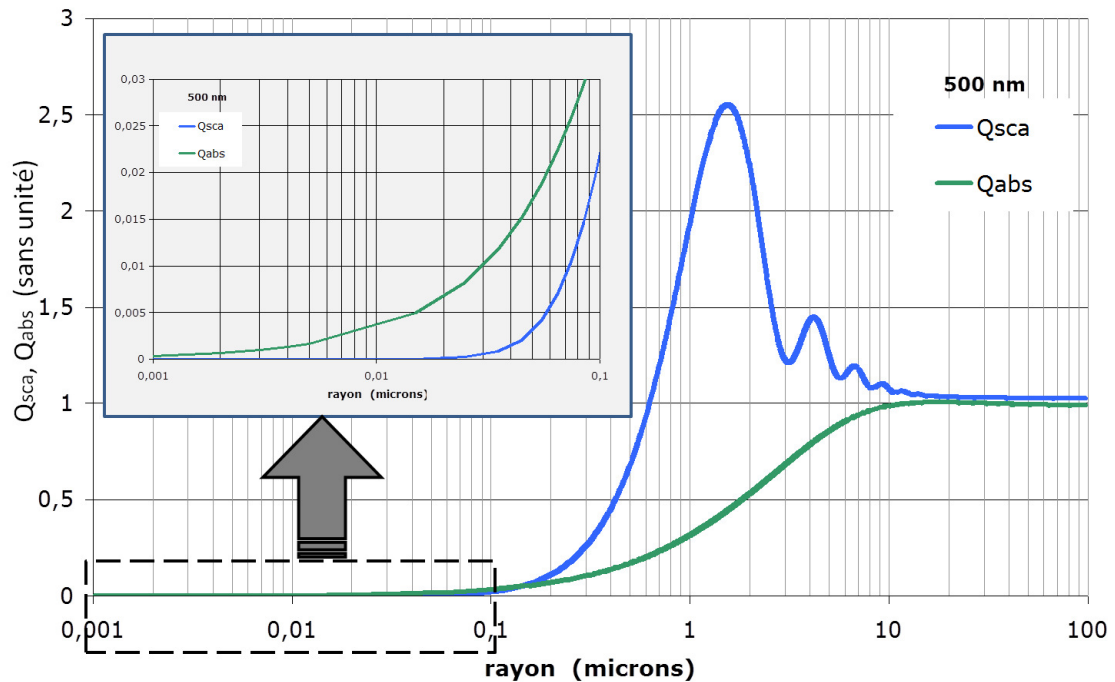


FIGURE 1.5 – Évolution de l'efficacité d'absorption et de diffusion en fonction du rayon. La longueur d'onde est fixée à  $500\text{nm}$ , l'indice de l'inclusion à  $\tilde{n}_i = 1,6 + 0,01i$  et l'indice de la matrice à  $n_{mat} = 1,5$ .

On peut discuter de nouveau les 3 régimes déjà observés :

- Dans le cas des particules petites devant la longueur d'onde incidente, l'absorption et la diffusion sont faibles. L'absorption prédomine sur la diffusion.

La formulation de la théorie de Rayleigh correspond aux premiers termes du développement des coefficients de Mie,  $a_1$  et  $b_1$  [13]. Dans le régime de Rayleigh, l'efficacité de

diffusion est donc proportionnelle à  $a^4$  (mais aussi à  $\lambda^{-4}$ ) et l'absorption à  $a$  (mais aussi à  $\lambda^{-1}$ ).

- Dans le cas de particules de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, les courbes se croisent, la diffusion prend le pas sur l'absorption et l'efficacité de diffusion croît rapidement jusqu'à un maximum ; puis oscille lentement jusqu'à s'amortir autour de la valeur 1.

Dans cette zone, l'efficacité d'absorption augmente quant à elle de façon quasi-monotone jusqu'à tendre vers 1.

- Le comportement asymptotique de l'efficacité d'extinction dans le régime de l'optique géométrique est donc bien égal à 2 avec une contribution égale de l'absorption et de la diffusion.

### 1.2.2 Influence d'une distribution granulométrique

Lorsque l'on traite de phénomènes de diffusion et d'absorption par un ensemble de particules dans un milieu, l'ensemble est défini par son rayon moyen  $\bar{a}$ , et par son écart type  $\sigma$ . Dans le cas d'une distribution gaussienne, la probabilité d'avoir une particule de rayon  $\bar{a}$  est alors :

$$P = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{a - \bar{a}}{\sigma}\right)^2} \quad (1.14)$$

L'effet de la distribution doit être considéré avec prudence selon la taille moyenne des particules considérées. Si l'on se réfère à la figure 1.6, dans le régime de Mie, les efficacités de diffusion et d'extinction présentent des oscillations. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion vont alors évoluer avec des points d'inflexion, en une succession de pentes et de plateaux.

Si la distribution en taille est centrée sur un plateau et que deux fois l'écart type de la distribution ne dépasse pas la largeur du plateau, l'impact de la distribution sera quasiment nul. En revanche, si cette même distribution est décalée vers la fin ou vers le début du plateau, l'impact des grands rayons sera plus important que celui des petits rayons. La valeur de l'extinction et de la diffusion en sera alors modifiée.

Pour comprendre l'effet d'une distribution de taille, une série de simulations ont été réalisées en faisant varier le rapport de l'écart type sur le rayon moyen. On définit une section efficace effective,  $C_{ext}^{eff}$ , comme la moyenne pondérée des sections efficaces obtenues en discrétisant la distribution en  $m$  valeurs centrées sur le rayon moyen  $\bar{a}$  :

$$C_{ext}^{eff} = \frac{\sum_{j=0}^m e^{-1/2\left(\frac{a_j - \bar{a}}{\sigma}\right)^2} C_{ext}^j(a_j)}{\sum_{j=0}^m e^{-1/2\left(\frac{a_j - \bar{a}}{\sigma}\right)^2}} \quad (1.15)$$

## 1.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INTRINSÈQUES ET EXTRINSÈQUES DE LA PARTICULE

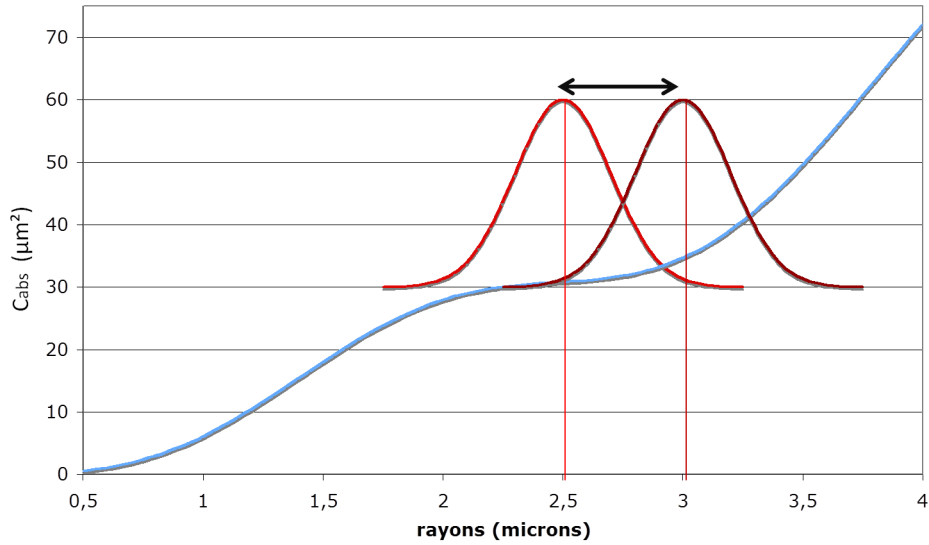


FIGURE 1.6 – Évolution de la section efficace de diffusion. La longueur d'onde est fixée à 500nm, l'indice de l'inclusion est à :  $\tilde{n}_i = 1,6 + 0,01i$  et l'indice de la matrice à  $n_{mat} = 1,5$ .

De même pour le calcul de l'efficacité  $Q_{sca}$  :

$$Q_{sca}^{eff} = \frac{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2} Q_{sca}^j(a_j)}{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2}} \quad (1.16)$$

On trace les évolutions de l'efficacité d'extinction effective (cf. figure 1.7) en fonction du paramètre de taille, pour différentes valeurs de l'écart type à la moyenne  $\sigma$  rapporté au rayon moyen  $\bar{a}$ .

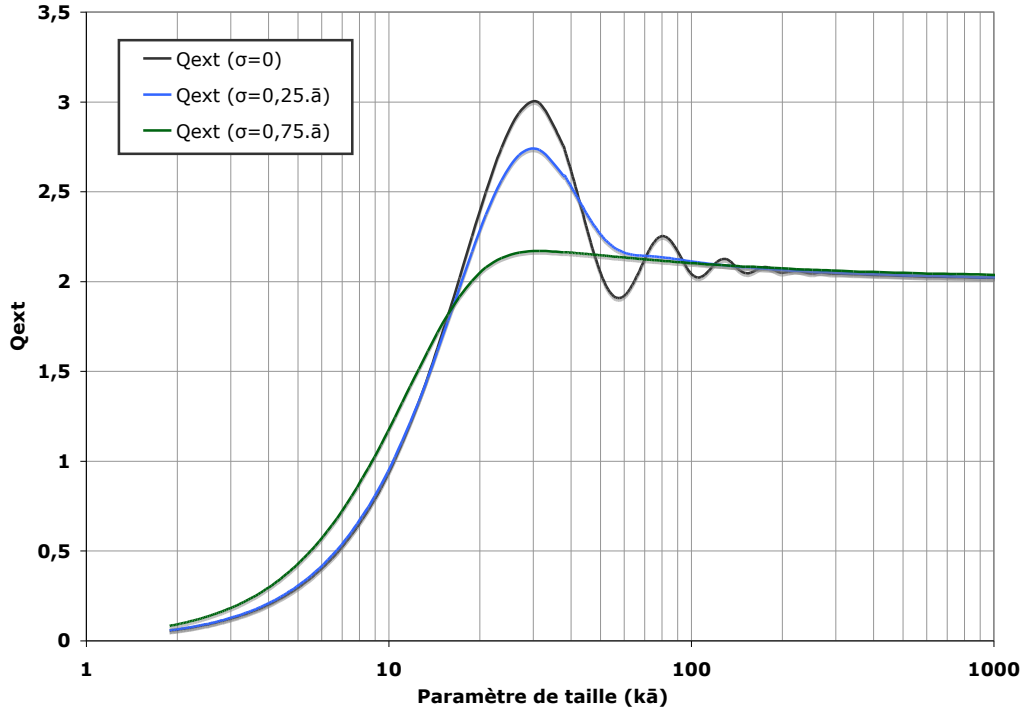


FIGURE 1.7 – Évolution du coefficient d'extinction effectif en fonction du paramètre de taille, pour trois rapports  $\frac{\sigma}{a}=0$ ,  $\frac{\sigma}{a}=0,25$  et  $\frac{\sigma}{a}=0,75$ . Indice de l'inclusion  $\tilde{n}_i = 1,6 + 0,01i$ , indice de la matrice  $n_{mat} = 1,5$ .

Lorsque le rapport  $\frac{\sigma}{a}$  augmente, la structure d'interférence disparaît très rapidement. Il y a une atténuation des résonances de Mie. Pour de faibles paramètres de taille (zone de diffusion Rayleigh), l'efficacité  $Q_{ext}^{eff}$  augmente. Dans la région de diffusion de Mie, selon que l'on se situe à un maximum ou un minimum des résonances de Mie (dans le cas d'une distribution en taille nulle),  $Q_{ext}^{eff}$  diminue ou augmente lorsque la largeur de la distribution croît. Enfin, pour des paramètres de tailles importants (régime de l'optique géométrique),  $Q_{ext}^{eff}$  ne dépend pas de la largeur de la distribution et tend uniformément vers 2 (paradoxe d'extinction).

Les tendances de l'évolution de l'efficacité de diffusion effective (cf. figure 1.8) sont similaires à celles observées précédemment. Les résonances de Mie sont atténuées lorsque  $\sigma$  augmente et l'on remarque un léger décalage du pic d'efficacité maximale, vers de plus courtes longueurs d'onde (le bleu étant plus fortement diffusé, on observe alors un effet de rougissement du flux spéculaire direct), lorsque la largeur de la distribution devient importante.  $Q_{ext}^{eff}$  tend vers 1 aux forts paramètres de taille.

Par ailleurs, l'absorption est quasiment constante et l'on observe une légère chute de  $Q_{abs}^{eff}$  lorsque  $\sigma$  croît, lorsque le paramètre de taille est important.



## 1.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INTRINSÈQUES ET EXTRINSÈQUES DE LA PARTICULE

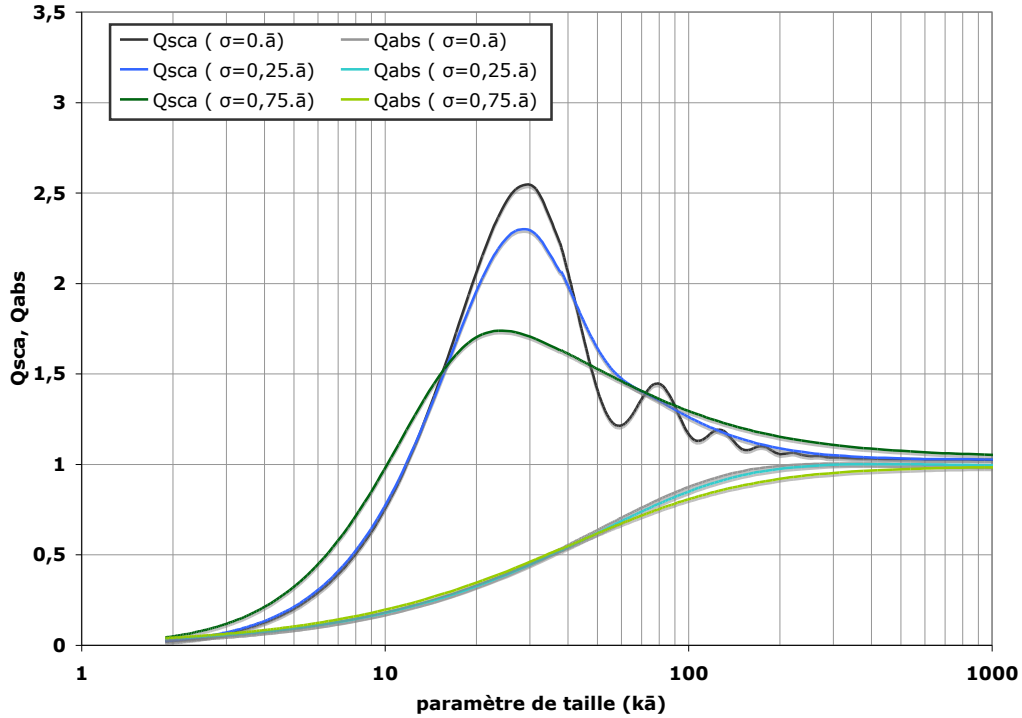


FIGURE 1.8 – Évolution des coefficients de diffusion et d'absorption effectifs en fonction du paramètre de taille, pour trois rapports  $\frac{\sigma}{a}=0$ ,  $\frac{\sigma}{a}=0,25$  et  $\frac{\sigma}{a}=0,75$ . Indice de l'inclusion  $\tilde{n}_i = 1,6 + 0,01i$ , indice de la matrice  $n_{mat} = 1,5$ .

D'un point de vue général, l'influence d'une distribution de taille sera essentiellement effective sur les phénomènes de diffusion (et non sur les phénomènes d'absorption).

### 1.2.3 Influence du rapport d'indice

Un des paramètres pertinents pour décrire l'évolution de l'efficacité d'extinction d'une particule est son indice relatif, c'est-à-dire le rapport de l'indice de réfraction de la particule à l'indice de réfraction du milieu environnant (parties réelles).

$$m = \frac{n_i}{n_m} \quad (1.17)$$

Dans le cas étudié ici, l'indice du milieu est fixé à 1,5 et nous faisons varier l'indice de la particule diffusante,  $n_i$  (cf. figure 1.9).

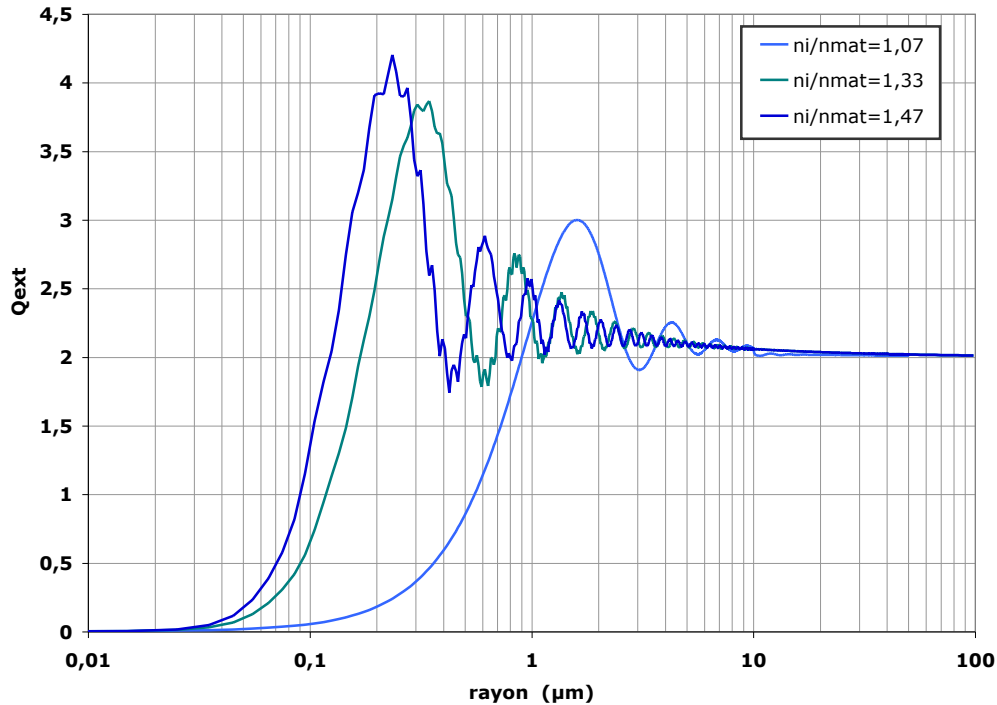


FIGURE 1.9 – Évolution de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon, pour trois indices relatifs différents. Longueur d'onde  $\lambda = 500\text{nm}$ , indice de la matrice  $n_m = 1,5$ .

Lorsque le rapport d'indice augmente, l'amplitude du pic d'efficacité maximal croît et se décale vers les petits rayons.

Par ailleurs on observe une augmentation du nombre de résonances de Mie ainsi que l'amplification de la fine structure d'ondulations. Cette structure d'ondulation trouve son origine dans la résolution numérique de la diffusion. La fine structure d'ondulation se retrouve à la fois sur l'évolution des efficacités de diffusion et d'absorption dans le régime de Mie (cf. figure 1.10). Elle sera cependant, comme nous l'avons vu à la section 1.2.2, très vite atténuée dans le cas réel d'une distribution (même étroite) de taille.

## 1.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INTRINSÈQUES ET EXTRINSÈQUES DE LA PARTICULE

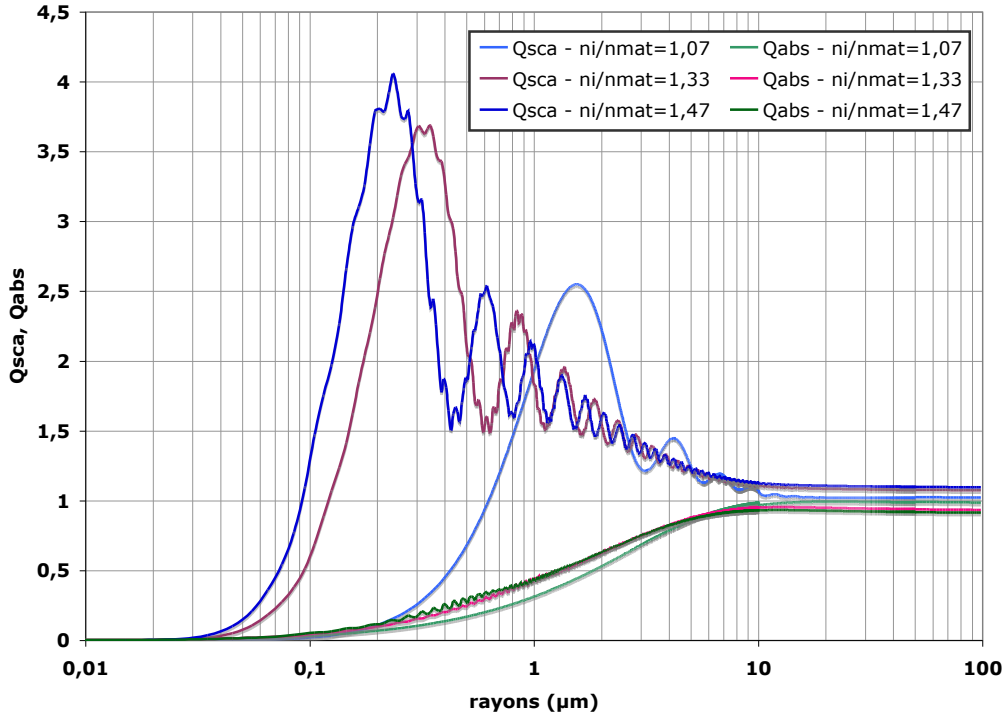


FIGURE 1.10 – Évolution des efficacités de diffusion et d'absorption en fonction du rayon, pour trois indices relatifs différents. Longueur d'onde  $\lambda = 500\text{nm}$ , indice de la matrice  $n_m = 1,5$ .

La diffusion et l'extinction sont très sensibles aux indices de réfraction et elles sont maximisées dans le cas d'un contraste d'indice important.

### 1.2.4 Influence de l'absorption de la particule

La principale influence d'une augmentation de l'absorption de la particule,  $k_i$ , sur le coefficient d'extinction est d'amortir les résonances de Mie, notamment l'amplitude du pic d'efficacité maximale(cf. figure 1.11).

Lorsque l'on étudie en détail l'évolution de l'efficacité d'extinction, on remarque que l'extinction n'augmente pas toujours lorsque l'absorption de la particule augmente. Par exemple, dans le cas de petits rayons comparés à la longueur d'onde (régime de diffusion Rayleigh), l'extinction croît lorsque  $k_i$  augmente.

Cependant, pour un rayon de  $1,5\mu\text{m}$ , l'extinction décroît lorsque  $k_i$  augmente.

Puis, pour un rayon de  $3\mu\text{m}$ ; l'extinction croît de nouveau avec l'absorption. Dans le régime de diffusion de type Mie, on oscille entre ces deux états.

On remarque, néanmoins un point fixe, situé à un rayon de  $0,9\mu\text{m}$ , où l'extinction est indépendante de la valeur de  $k_i$ . C'est un phénomène assez courant en physique, et plus particulièrement en optique. Il est difficile ici de l'associer à un phénomène physique bien précis.

Physiquement, le fait que l'extinction puisse diminuer lorsque l'absorption augmente, peut s'expliquer par le fait que le phénomène d'interférences est atténué si la lumière ne peut pas pénétrer la particule.

Une telle atténuation fait que les maxima sont abaissés ce qui entraîne une baisse de l'extinction. A l'inverse, les minima sont relevés entraînant donc une augmentation de l'extinction.

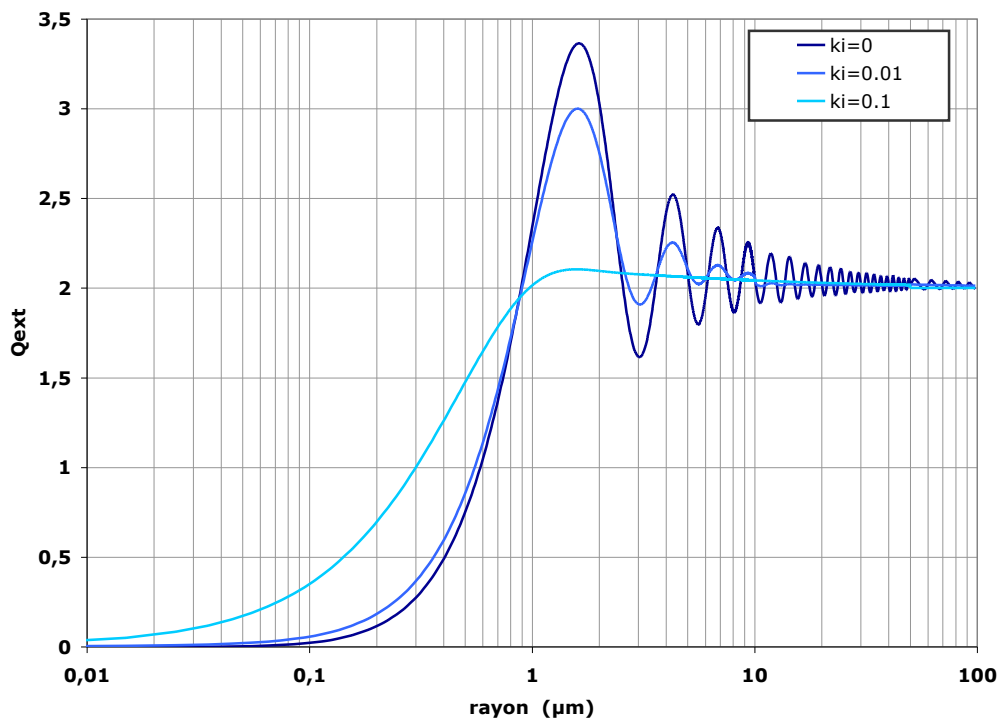


FIGURE 1.11 – Évolution de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon, pour trois valeurs d'absorption de la particule. Longueur d'onde  $\lambda = 500nm$ , indice de la matrice  $n_m = 1,5$  et partie réelle de l'indice de l'inclusion  $n_i = 1,6$ .

Dans le régime de Rayleigh, lorsque l'absorption de la particule n'est plus négligeable, l'absorption (variant comme  $a$ ) prédomine sur la diffusion (variant comme  $a^4$ ). L'extinction est alors majoritairement due à l'absorption.

Pour une taille de particule plus grande (diffusion de Mie),  $Q_{sca}$  diminue et  $Q_{abs}$  augmente lorsque  $k_i$  croît (cf. figure 1.12). Les efficacités de diffusion et d'absorption tendent vers 1 pour de grands paramètres de taille.

## 1.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INTRINSÈQUES ET EXTRINSÈQUES DE LA PARTICULE

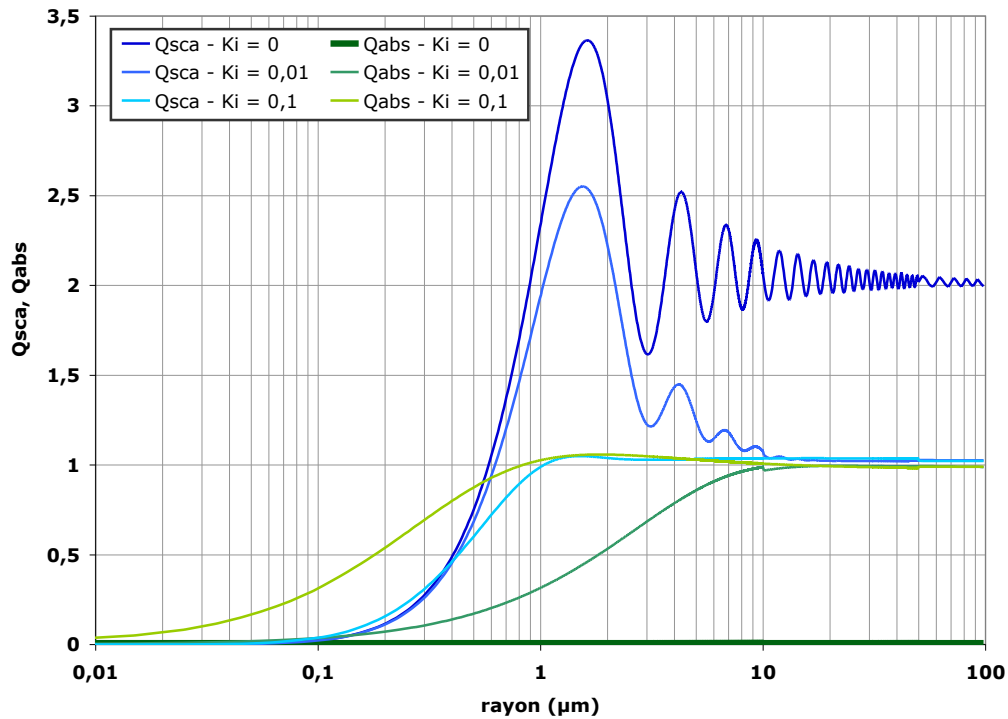


FIGURE 1.12 – Évolution des efficacités de diffusion et d'absorption en fonction du rayon, pour trois valeurs d'absorption de la particule. Longueur d'onde  $\lambda = 500nm$ , indice de la matrice  $n_m = 1,5$  et partie réelle de l'indice de l'inclusion  $n_i = 1,6$ .

## Chapitre 2

# Diffusion de la lumière par un ensemble de particules

### Introduction

A présent, nous étendons la diffusion de la lumière par un centre diffuseur à la propagation de la lumière dans un milieu hétérogène diffusant contenant un ensemble de particules.

Dans un premier temps, nous exprimerons le bilan des flux lumineux se propageant à l'intérieur du milieu diffusant, sous la forme de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR) telle que l'a établie Chandrasekhar en 1960 [8]. Après avoir introduit les différentes méthodes de résolution, nous nous concentrerons sur la méthode de résolution 4-flux qui nous permet de rendre compte des flux diffus et spéculaires se propageant dans deux directions opposées.

Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence des paramètres extrinsèques des pigments (taille et distribution granulométrique) et de leur concentration dans le milieu sur les propriétés optiques de la couche colorée. Pour cela, nous prendrons l'exemple spécifique d'une couche transparente contenant une faible concentration d'inclusions d'hématite réparties aléatoirement dans le milieu hôte. Les simulations seront effectuées sur l'ensemble du spectre visible afin de mettre en évidence l'influence des phénomènes de diffusion et d'absorption sur le bord d'absorption.

Enfin, cette étude s'achèvera sur une approche colorimétrique montrant l'impact de chacun des paramètres extrinsèques sur la perception colorée du milieu diffusant.

## 2.1 Généralités

### 2.1.1 Introduction aux transferts radiatifs

#### 2.1.1.1 Équation de Transfert Radiatif (ETR)

Lorsqu'il s'agit de modéliser l'interaction de la lumière avec un milieu diffusant, la théorie de transport du flux lumineux se révèle un outil très efficace. Cette méthode, exprimant le bilan des flux lumineux se propageant à l'intérieur d'un volume élémentaire du milieu diffusant, permet de définir une équation de transport appelée Équation de Transfert Radiatif (ETR).

L'équation de transfert radiatif a été développée, pour la première fois, par Chandrasekhar en 1960 afin de décrire la propagation du rayonnement dans les milieux interstellaires ainsi que pour décrire la propagation de neutrons dans des réacteurs [8].

On considère des centres diffuseurs sphériques dispersées en faible concentration dans un milieu non absorbant. Ces particules sont caractérisées par un coefficient de diffusion,  $S$ , et un coefficient d'absorption,  $K$ . Dans le cas d'une granulométrie monodisperse, ces deux coefficients sont directement proportionnels aux sections efficaces de diffusion et d'absorption, calculées grâce à la théorie de Mie :

$$S = NC_{sca} \quad (2.1)$$

$$K = NC_{abs} \quad (2.2)$$

$N$  est le nombre de particules par unité de volume, défini par la relation :

$$N = \frac{C_{volumique}}{V_{inclusion}} \quad (2.3)$$

Avec  $V_{inclusion}$  calculé à partir du rayon.

Dans le cas d'une granulométrie présentant une distribution de taille, on définit le coefficient effectif de diffusion,  $S^{eff}$ , comme la moyenne pondérée du produit du nombre  $N$  de particules par unité de volume et de la section efficace de diffusion obtenu en discrétisant la distribution en  $m$  valeurs centrées sur le rayon moyen  $\bar{a}$  :

$$S^{eff} = \frac{3C_{volumique}}{4\pi} \frac{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2} \frac{C_{sca}^j(a_j)}{a_j^3}}{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2}} \quad (2.4)$$

De même pour le calcul du coefficient effectif d'absorption,  $K^{eff}$  :

$$K^{eff} = \frac{3C_{volumique}}{4\pi} \frac{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2} \frac{C_{abs}^j(a_j)}{a_j^3}}{\sum_{j=0}^m e^{-1/2 \left( \frac{a_j - \bar{a}}{\sigma} \right)^2}} \quad (2.5)$$

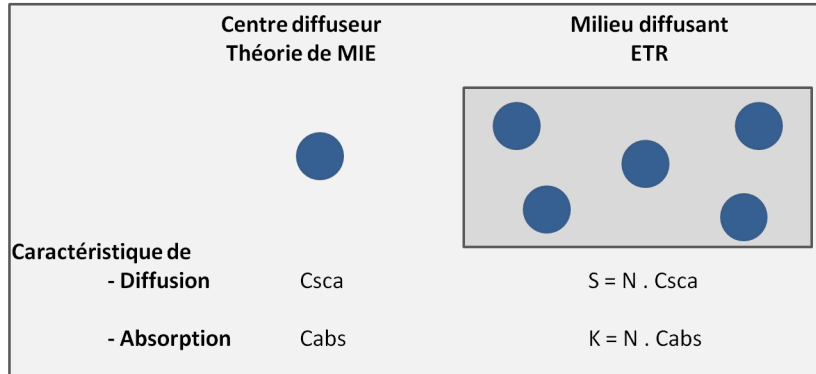


FIGURE 2.1 – Du centre diffuseur au milieu diffusant

L'équation de transfert radiatif permet de décrire le transport du flux lumineux dans un petit élément de volume  $dV = dSdr$  centré en  $r$  de la couche diffusante. L'élément de volume est supposé homogène et l'ETR est écrite pour une longueur d'onde et une direction d'observation,  $\vec{u}$  (cf. figure 2.2).

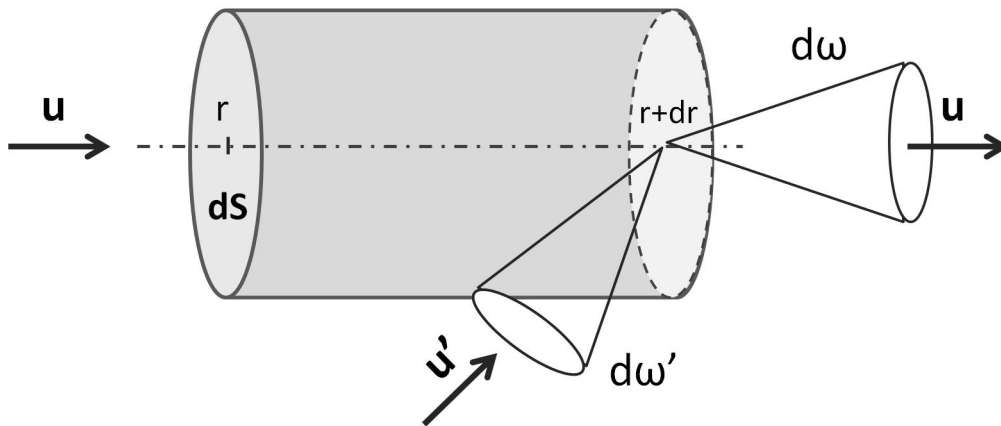


FIGURE 2.2 – Élément de volume considéré pour effectuer le bilan d'énergie radiative.

Cet élément de volume est supposé suffisamment petit pour considérer que ses propriétés physiques puissent y être définies comme homogènes, et suffisamment grand pour être représentatif du milieu diffusant.

Le long de la direction  $\vec{u}$  (cf. figure 2.2), la luminance incidente sur l'élément cylindrique ( $L(r, \vec{u})$ ) pourra :

- décroître à cause des phénomènes d'absorption et de diffusion :  $-(K + S)L(r, \vec{u})$
- croître du fait des contributions respectives de toutes les autres luminances ( $L(r, \vec{u}')$ ) provenant du milieu environnant, se propageant dans la direction  $\vec{u}'$  et étant diffusées selon la direction  $\vec{u}$  :  $Sp(\vec{u}, \vec{u}')$ . Cette quantité est intégrée pour toutes les directions  $\vec{u}'$  sur  $4\pi$  stéradians. La fonction de phase,  $p(\vec{u}, \vec{u}')$ , représente le flux diffusé dans un angle solide unité autour de la direction  $\vec{u}$  par la particule irradiée selon  $\vec{u}'$ .
- croître du fait de l'émission (luminescence ou rayonnement thermique) à l'intérieur du volume irradié. Cependant nous ne tiendrons pas compte de ce terme puisque les longueurs



## 2.1. GÉNÉRALITÉS

---

d'ondes visibles ne permettent pas d'exciter une quelconque luminescence des pigments considérés.

L'équation de transfert radiatif est alors l'expression du bilan énergétique écrit ici, dans la géométrie d'un milieu stratifié, pour un élément d'épaisseur  $dZ$  :

$$\frac{dL(r, \vec{u})}{dz} = -(K + S)L(r, \vec{u}) + S \int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u}')L(r, \vec{u}')d\omega' \quad (2.6)$$

La luminance peut être décomposée en une partie collimatée,  $L_{coll}$ , et en une partie diffuse,  $L_{sca}$  (incohérente) selon l'expression

$$L(r, \vec{u}) = L_{sca}(r, \vec{u}) + L_{coll}(r)\delta(\vec{u} - \vec{u}_0) \quad (2.7)$$

Avec,  $\vec{u}_0$  la direction d'incidence dans le milieu et  $\delta(\vec{u} - \vec{u}_0)$ , la distribution de Dirac égale à 1 si on intègre sur tout l'espace.

La luminance décrivant les flux collimatés est alors définie par :

$$\frac{dL_{coll}(r, \vec{u}_0)}{dz} = -(K + S)L_{coll}(r, \vec{u}_0) \quad (2.8)$$

On retrouve ici par la luminance spéculaire, une équation ayant pour solution une équation très proche de la loi de Beer-Lambert-Bouguer.

Et la luminance décrivant les flux diffus par :

$$\frac{dL_{sca}(r, \vec{u})}{dz} = -(K + S)L_{sca}(r, \vec{u}) + S \int_{4\pi} p(\vec{u}, \vec{u}')L_{sca}(r, \vec{u}')d\omega' + Sp(\vec{u}, \vec{u}_0)L_{coll}(r, \vec{u}_0) \quad (2.9)$$

L'ETR est une équation integro-différentielle dont la résolution analytique n'est possible que dans certaines configurations. Deux types de méthodes permettent néanmoins de résoudre l'ETR :

- Soit par une méthode statistique, telle la méthode de Monte-Carlo.
- Soit grâce à la simplification du problème en discrétisant l'espace. Ces méthodes consistent à formuler une solution générale à l'ETR en fonction de coefficients inconnus, et à les déterminer en exprimant les conditions aux limites. Elles feront l'objet de la section suivante.

### 2.1.1.2 Hypothèses et domaine de validité de l'ETR

Afin de se situer dans le domaine de validité de l'équation de transfert radiatif, le milieu diffusant étudié doit réunir les conditions suivantes :

- **Milieu non magnétique, non émissif, statistiquement homogène et isotrope.**  
L'homogénéité du milieu assure l'indépendance des coefficients de diffusion et d'absorption et de la fonction de phase à la position  $r$ . L'isotropie du milieu entraîne que  $C_{sca}$  et  $C_{ext}$

sont indépendants de la direction  $u$  et que la fonction de phase ne dépend que de la différence d'angle entre les deux directions  $u$  et  $u'$ . Dans le cas de particules sphériques, cette condition est respectée.

- **Concentration faible en particules diffusantes.** L'approche du traitement radiatif impose que le milieu soit suffisamment dilué en inclusions afin que l'on puisse traiter leur diffusion en intensité en négligeant les effets cohérents (indépendance de la diffusion). La limite maximale imposée à la concentration volumique  $C$ , est donnée par [48] :

$$C < \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2 + \lambda/n_{mat}a)^3} \quad (2.10)$$

- **Position aléatoire des inclusions diffusantes dispersées dans le milieu.** Cela implique que les différentes ondes diffusées par les inclusions possèdent des déphasages aléatoires et ne produisent donc aucune interférence. Les luminances diffusées par les différentes inclusions sont alors additives.

Si les deux dernières hypothèses sont vérifiées, les propriétés de diffusion sont additives et ne dépendent pas des distances qui séparent les particules. On parle ainsi de régime de diffusion indépendante.

Dans le cas d'une concentration en particule importante, la diffusion devient alors dépendante de la distance entre les particules. Une méthode existe pour introduire dans l'ETR des sections efficaces et fonctions de phase corrigées afin de tenir compte des effets de la diffusion dépendante en champ proche (modèle de diffusion multiple dépendante et cohérente, DMDC) [19] [2]. Cependant dans ce travail, nous nous placerons dans le cas où ces conditions d'indépendance sont respectées.

### 2.1.2 Méthodes de résolution

Le calcul exact de tous les flux diffus dans les directions  $u$  et pour chaque longueur d'onde est complexe. C'est pourquoi plusieurs méthodes de résolution de l'ETR ont été développées, avec divers degrés de simplicité et de précision au niveau des flux modélisés, afin de simplifier la mise en équation. Les méthodes existantes pour obtenir une solution quasi-analytique sont :

- La méthode du 2-flux qui considère uniquement la propagation d'un ensemble de 2-flux diffus dans deux directions opposées.
- la méthode du 4-flux qui considère deux flux spéculaires et deux flux diffus intégrés se propageant dans des directions opposées.
- La méthode du N-flux des ordonnées discrètes qui fait appel à une discrétisation angulaire de l'espace sous forme de N canaux.

Dans cette section, nous insisterons plus particulièrement sur la méthode 4-flux qui est la méthode que nous avons sélectionnée pour décrire et simuler les échanges de flux dans un milieu où sont dispersés des pigments.

### 2.1.2.1 Méthode 2-flux

La méthode 2-flux a été introduite en 1905 par Schuster [40] puis popularisée par Kubelka et Munk en 1948 [22]. De par la simplicité de résolution de l'ETR qu'elle permet, elle est largement utilisée dans l'industrie de la couleur, des encres ainsi que dans le domaine de la modélisation de couches picturales.

Les deux hypothèses simplificatrices sont les suivantes [46] :

- La lumière incidente sur le milieu étudié est supposée diffuse. Il n'y a alors pas de flux collimatés susceptibles de se propager au sein de la couche.
- Tous les flux diffus sont réduits à deux flux  $f^+$  et  $f^-$  se dirigeant, respectivement, dans la direction inverse de  $z$  et dans la direction de  $z$  (direction perpendiculaire au plan de la couche et dirigée dans le sens inverse de l'onde incidente).

En intégrant l'ETR en tenant compte des hypothèses simplificatrices, on obtient le système d'équations suivant :

$$\frac{df^+}{dZ} = (K + S)f^+ + Sf^- \quad (2.11)$$

$$\frac{df^-}{dZ} = -(K + S)f^- - Sf^+ \quad (2.12)$$

Avec les coefficients d'absorption et de diffusion de Kubelka-Munk, respectivement,  $S=s$  et  $K=2k$ .

Deux cas peuvent alors être envisagés :

- Le premier est celui où la couche diffusante est posée sur un substrat diffusant. Dans ce cas, le facteur de réflectance du système s'exprime à l'aide de fonctions hyperboliques de la façon suivante :

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth(bSh))}{a - R_g + b \coth(bSh)} \quad (2.13)$$

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

- Le second est celui où l'épaisseur de la couche  $Z$  est supposée infinie,  $Z \rightarrow \infty$ , le facteur de réflectance s'écrit :

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \quad (2.14)$$

On en déduit le rapport  $K/S$  par l'expression :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.15)$$

Cette méthode est séduisante de par sa simplicité de mise en œuvre. Cependant son domaine de validité se limite à des couches fortement diffusantes et très peu absorbantes, ce qui n'est

pas le cas des milieux assez fortement concentrés en pigments et au voisinage de leur bande d'absorption.

La dépendance angulaire du transfert radiatif est négligée. Dans notre cas, l'utilité de ce modèle est limitée par l'hypothèse selon laquelle le flux se propageant dans le milieu est essentiellement diffus ; ce qui n'est pas le cas lorsque un milieu faiblement absorbant est éclairé par le flux collimaté d'un spectrophotomètre utilisé pour mesurer les flux sur nos "échantillons". Nous verrons, dans la suite de ce manuscrit, que l'importance des flux collimatés est loin d'être négligeable.

La méthode de Kubelka-Munk (ou méthode 2-flux) est celle qui est actuellement la plus répandue lorsque l'on souhaite déterminer les coefficients  $K$  et  $S$  car elle aboutit à des relations simples entre les grandeurs mesurées et les coefficients recherchés [38]. Pourtant, nous venons de voir que son utilisation afin de caractériser les propriétés optiques d'un pigment apparaît alors comme limitée de part l'indépendance des coefficients  $K$  et  $S$  aux indices optiques, aux paramètres morphologiques des grains (taille et distribution de taille) et de la couche (concentration en pigment dans le milieu).

Prenons l'exemple de deux études sur des pigments d'oxyde de fer rouge ( $Fe_2O_3$ ) issues de la littérature [38] [14]. Les coefficients de diffusion et d'absorption sont calculés par le modèle de Kubelka-Munk, déterminés à partir de données expérimentales similaires (cf. figure 2.3). Dans les deux cas, les auteurs souhaitent constituer une base de données de constantes optiques afin de caractériser les pigments.

Nous nous rendons compte ici, que malgré le fait que l'on ait le même pigment, les valeurs de  $K$  et  $S$  sont très différentes : tendances des variations, position du bord d'absorption, valeurs absolues, etc. Ces deux coefficients sont néanmoins représentatifs de deux couches caractéristiques, et distinctes, contenant des inclusions identiques dont la taille doit être connue. Ils décrivent de manière "effective" le comportement collectif des pigments.

## 2.1. GÉNÉRALITÉS

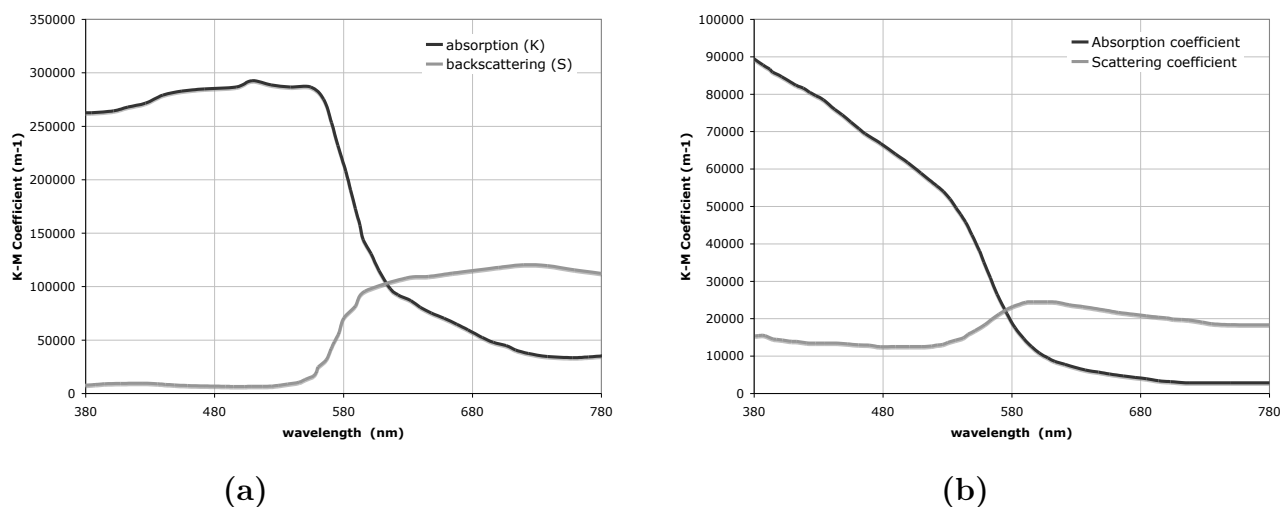


FIGURE 2.3 – Variations spectrales des coefficients de diffusion,  $S$ , et d’absorption,  $K$  de pigments d’oxyde de fer calculées par la méthode de Kubelka-Munk. Valeurs issues de deux articles différents : (a), correspond aux travaux de Ronnen Levinson du Lawrence Berkeley National Laboratory [38], et (b), aux études réalisées par Gaël Latour et Mady Elias de l’Institut des NanoSciences de Paris [14].

### 2.1.2.2 Méthode 4-flux

Le modèle 4-flux est un modèle plus complet, qui tient compte à la fois des flux diffus et des flux collimatés se propageant au sein du milieu diffusant, contrairement à la méthode de résolution précédente ne tenant compte que des flux diffus. Elle a été introduite par Silbertstein en 1927 [41].

Cette méthode considère la propagation des flux diffus et spéculaires dans deux directions : la direction de propagation de la lumière incidente et sa direction opposée [4]. Par cette méthode de résolution nous perdons (comme dans la méthode 2-flux) l’information angulaire sur la diffusion, mais on gagne en simplicité de résolution par rapport à la méthode N-flux qui prend en compte chaque direction de diffusion. La méthode 4-Flux calcule, selon ces deux directions, l’atténuation de ces flux par diffusion et par absorption.

Elle est bien adapté à notre problème car :

- Elle tient compte des flux diffus ainsi que des flux collimatés
- D’un point de vue expérimental, le faisceau incident sur nos échantillons est collimaté.
- Elle fait intervenir les coefficients  $K$  et  $S$  indépendamment l’un de l’autre (et non le rapport  $K/S$  comme dans le 2-flux). Ce qui sera, par la suite, fort utile pour traiter la résolution inverse de Mie.

Nous reviendrons en détail sur cette méthode de résolution dans la section suivante.

### 2.1.2.3 Méthode N-flux

La méthode à N-flux est basée sur une discrétisation angulaire de l'espace en N canaux.

Les directions  $u(\theta, \varphi)$  sont discrétisées en N directions ce qui revient à discrétiser les variables angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ . Ainsi, plus le nombre de canaux choisis est important, meilleure est la précision.

Une version simplifiée a été proposée par Mudgett en 1971 [36] pour les milieux présentant une symétrie de révolution en  $\varphi$ .

Cette méthode a été reprise et améliorée au cours de la thèse d'Anabela Da Silva [42] afin de mettre au point un outil de simulation numérique permettant de traiter la diffusion de milieu multi-stratifiés [3] [1].

## 2.1.3 Résolution de l'ETR par la méthode 4-flux

### 2.1.3.1 Expression du bilan des flux

Cette méthode de résolution a été détaillée par Maheu [4] [28].

Les hypothèses simplificatrices posées sont les suivantes.

- Le faisceau incident sur le milieu diffusant considéré est collimaté et/ou diffus. Des flux collimatés ( $I_c$  et  $J_c$ ) et des flux diffus intégrés ( $I_d$  et  $J_d$ ) sont alors susceptibles de se propager au sein de la couche.
- Les faces du milieu diffusant sont planes. Nous considérons, pour notre part (mais ce n'est pas une hypothèse nécessaire) que le faisceau incident tombe en incidence normale sur la première des faces. Dans cette configuration, on ne tient compte que de deux variables d'espace : la coordonnée  $Z$  (selon laquelle le flux incident se propage) et la coordonnée angulaire  $\theta$  (on suppose le milieu de révolution en  $\varphi$ .  $L(r, \vec{u})$  devient alors  $L(Z, \theta)$ ).
- On intègre les flux diffus sur tout le demi-espace avant ( $Z > 0$ ) et sur tout le demi-espace arrière ( $Z < 0$ ).

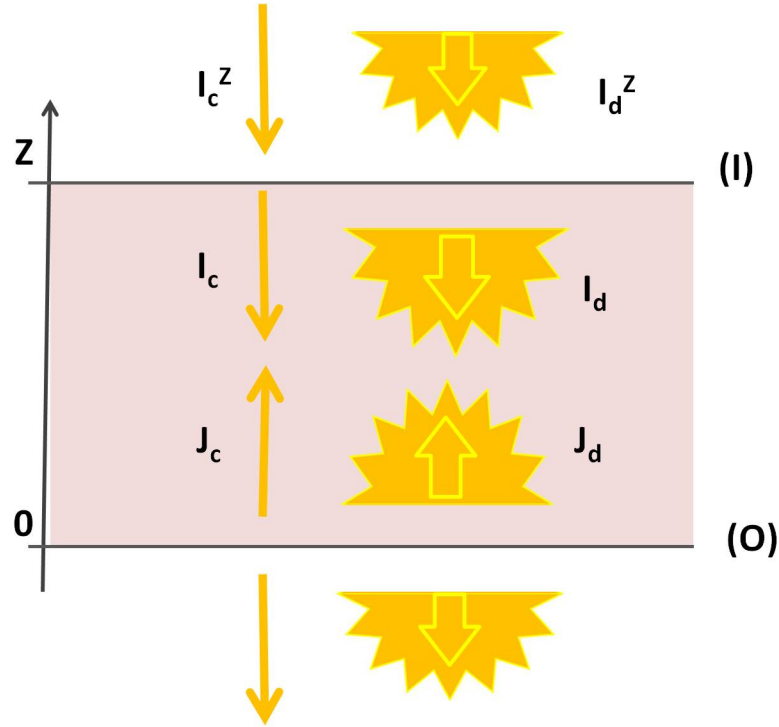


FIGURE 2.4 – Configuration adoptée pour la résolution de l'ETR par la méthode 4 flux [13].

A présent, si l'on considère les paramètres d'isotropie des flux, on peut définir les bilans des flux collimatés et diffus se propageant vers l'avant (I) ou vers l'arrière (J) de la tranche infinitésimale d'épaisseur  $dZ$ , ce qui conduit aux quatre équations différentielles suivantes :

### *Bilan des flux collimatés*

Les flux spéculaires sont calculés pour les deux directions avant et arrière, selon l'axe  $z$ . Ces flux ne peuvent décroître que par l'absorption et la diffusion du milieu.

$$\frac{dI_c}{dZ} = (K + S)I_c \quad (2.16)$$

$$\frac{dJ_c}{dZ} = -(K + S)J_c \quad (2.17)$$

### *Bilan des flux diffus*

L'établissement du bilan des flux pour la diffusion vers l'avant est le suivant.

$$\frac{dI_d}{dZ} = \varepsilon(K + (1 - \zeta_d)S)I_d - \varepsilon(1 - \zeta_d)SJ_d - \zeta_cSI_c - (1 - \zeta_c)SJ_c \quad (2.18)$$

Et pour la diffusion vers l'arrière :

$$\frac{dJ_d}{dZ} = -\varepsilon(K + (1 - \zeta_d)S)J_d + \varepsilon(1 - \zeta_d)SI_d + \zeta_cSJ_c + (1 - \zeta_c)SI_c \quad (2.19)$$

Où  $\zeta_d$  et  $\zeta_c$  sont les facteurs de diffusion vers l'avant des flux, respectivement, diffus et collimatés, et  $(1 - \zeta_d)$  et  $(1 - \zeta_c)$ , les facteurs de diffusion vers l'arrière des flux, respectivement, diffus et collimatés. Le paramètre  $\varepsilon$  rend compte de la distance parcourue par le flux diffus dans une tranche d'épaisseur  $dZ$ . Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\zeta$  seront explicités en détail dans la section suivante.

### 2.1.3.2 Paramètres d'isotropie des flux

Les paramètres d'isotropie des flux sont des paramètres introduits dans les équations de base de 4-flux afin de rendre compte du degré d'isotropie des flux se propageant au sein de la couche élémentaire du milieu d'épaisseur  $dZ$ .

Le paramètre  $\zeta_c$  représente le taux de diffusion vers l'avant du flux collimaté. Il est égal au rapport entre l'énergie diffusée par la particule dans l'hémisphère avant sur l'énergie totale diffusée. Son calcul consiste à intégrer les amplitudes de diffusion dans le demi espace considéré [48] [9]. Dans le cas d'un flux incident diffus, on introduit le coefficient de diffusion vers l'avant du flux diffus,  $\zeta_d$ .

Le paramètre  $\varepsilon$  permet quant à lui de rendre compte du fait que lorsque le flux collimaté parcourt une longueur  $dZ$ , le flux diffus parcourt quant à lui une distance moyenne plus élevée  $\varepsilon dZ$ .

Les coefficients de diffusion et d'absorption pour les flux diffus sont alors, respectivement,  $\varepsilon s$  et  $\varepsilon k$ . Le coefficient de diffusion vers l'avant du flux collimaté, vaut  $\zeta_c s$  et  $(1 - \zeta_c)s$  vers l'arrière. Le coefficient de diffusion vers l'avant du flux diffus, vaut  $\zeta_d s$  et  $(1 - \zeta_d)s$  vers l'arrière.

**Taux de diffusion vers l'avant :**  $\zeta_c, \zeta_d$

Lorsque le faisceau arrivant sur la particule est diffus, on définit  $\zeta_d$  le taux de diffusion vers l'avant des flux diffus que l'on peut relier à  $\zeta_c$  par [48] :

$$\zeta_d = \frac{1}{2} + \frac{2\zeta_c - 1}{\pi} \quad (2.20)$$

La figure 2.5 présente la variation de  $\zeta_c$  en fonction du paramètre de taille dans un cas particulier où  $n_{mat} = 1, 5$ , l'absorption de l'inclusion est égale à  $k_i = 0, 01$  et la longueur d'onde incidente est fixée à  $500nm$ . On regarde l'influence du rapport d'indice de la particule  $\frac{n_i}{n_m}$  en faisant varier l'indice de réfraction de la particule.



## 2.1. GÉNÉRALITÉS

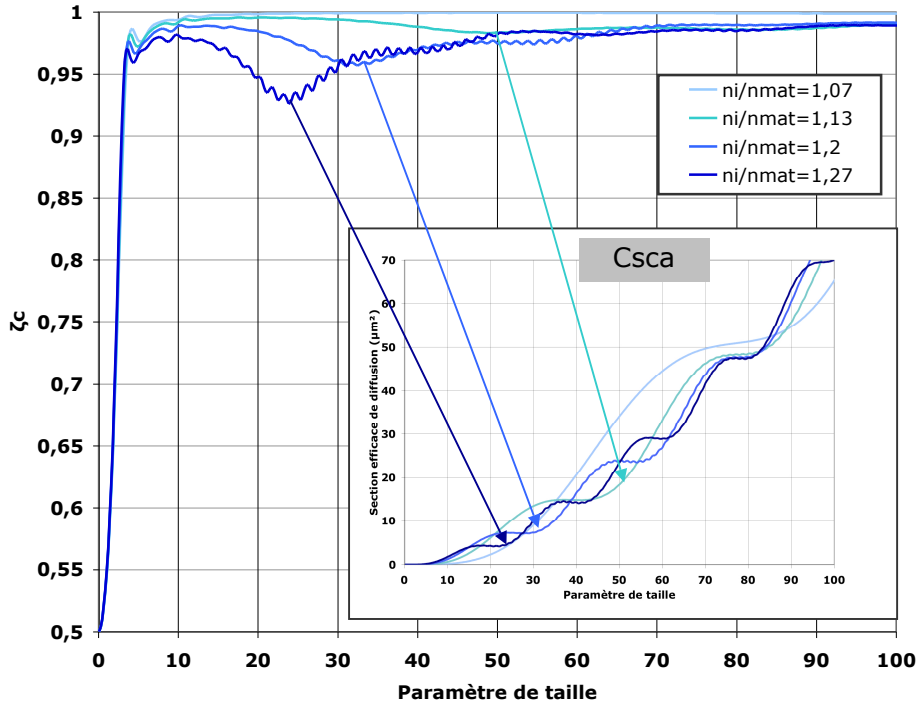


FIGURE 2.5 – Variation de  $\zeta_c$  en fonction du paramètre de taille. Graphe  $C_{sca}$  : variation de la section efficace en fonction du paramètre de taille. Paramètres :  $n_{mat} = 1,5$ ,  $k_i = 0,01$  et  $\lambda = 500nm$ .

Dans le cas d'un paramètre de taille très faible, le taux de diffusion vers l'avant  $\zeta_c$  est proche de 0,5. Nous sommes dans un cas de diffusion quasi-isotrope. Dans le cas où la diffusion est isotrope (diffusion Rayleigh), la diffusion est également répartie vers l'avant et vers l'arrière de la particule ; on obtient donc  $\zeta_c = 0,5$ .

Dans les conditions étudiées, l'influence du paramètre de taille sur le taux de diffusion vers l'avant est important lorsque  $0 \leq ka \leq 5$ .

Au delà de cette valeur le taux de diffusion tend vers 1 (si le rapport d'indice est proche de 1). La diffusion est alors très anisotrope et concentrée principalement dans la direction avant (diffusion Mie).

On remarque que lorsque le rapport d'indice augmente, le taux de diffusion fluctue fortement. Ces variations ont aussi été mises en avant par Vargas et Niklasson [47] sans pour autant en donner une explication. Nous remarquons que ces variations suivent les résonances de Mie et à la fine structure d'oscillation observables sur la diffusion (cf. variations de la section efficace,  $C_{sca}$  figure 2.5). Nous avons vu au chapitre 1.1.3 que les résonances de Mie étaient amplifiées lorsque le rapport d'indice augmente (cf. figure 1.9). Ces variations n'ayant pas de sens physique, nous attribuons ces effets à un artefact numérique.

Les graphes (a) et (b) (cf. figure 2.6) présentent la variation de  $\zeta_c$  en fonction du paramètre

de taille dans les mêmes conditions que précédemment mais, cette fois-ci, pour des valeurs plus élevées de l'absorption de l'inclusion, respectivement,  $k_i = 0, 1$  et  $k_i = 1$ .

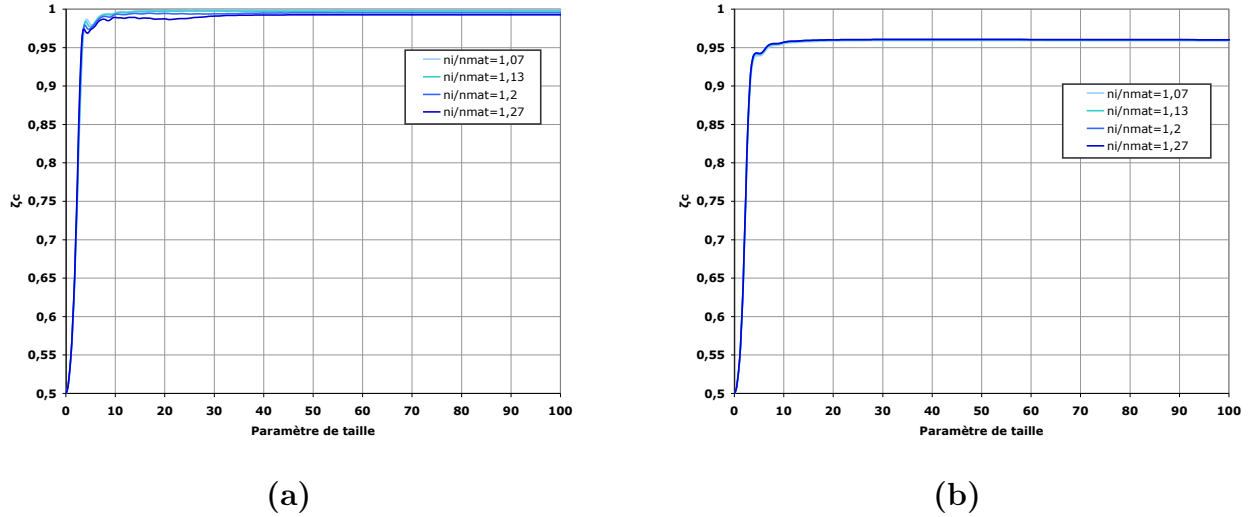


FIGURE 2.6 – Variation de  $\zeta_c$  en fonction du paramètre de taille. Paramètres :  $n_{mat} = 1, 5$  et  $\lambda = 500nm$ . L'absorption de la particule est fixée à  $k_i = 0, 1$  (a) et  $k_i = 0, 1$  (b).

Dans le cas d'une particule d'absorption  $k_i = 0, 1$  les résultats sont similaires à ceux décrits précédemment. On observe cependant, des fluctuations moins importantes lorsque le rapport d'indice augmente. Dans le cas d'une inclusion d'absorption  $k_i = 1$ , le taux de diffusion vers l'avant  $\zeta_c$  ne tend plus vers 1, mais vers 0,96. L'impact du rapport d'indice est nul (l'augmentation du rapport d'indice ayant entraîné l'atténuation des résonances de Mie, on ne retrouve plus d'artefacts numériques).

*Coefficient représentant le chemin moyen parcouru par le rayonnement diffus :*

$\varepsilon$

L'expression de  $\varepsilon$  est défini suivant [48] :

$$\varepsilon = \frac{1}{\Phi_0} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} 2\pi L(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2.21)$$

Avec  $\Phi_0$ , le flux total se propageant dans l'hémisphère avant ; et  $L(\theta)$ , la luminance émise dans une direction donnée.

La figure 2.7 présente la variation de  $\varepsilon$  en fonction du paramètre de taille dans un cas particulier où  $n_{mat} = 1, 5$ , l'absorption de l'inclusion est égale à  $k_i = 0, 01$  et la longueur d'onde incidente est fixée à  $500nm$ . On regarde l'influence du rapport d'indice  $\frac{n_i}{n_m}$  en faisant varier l'indice de réfraction de la particule.

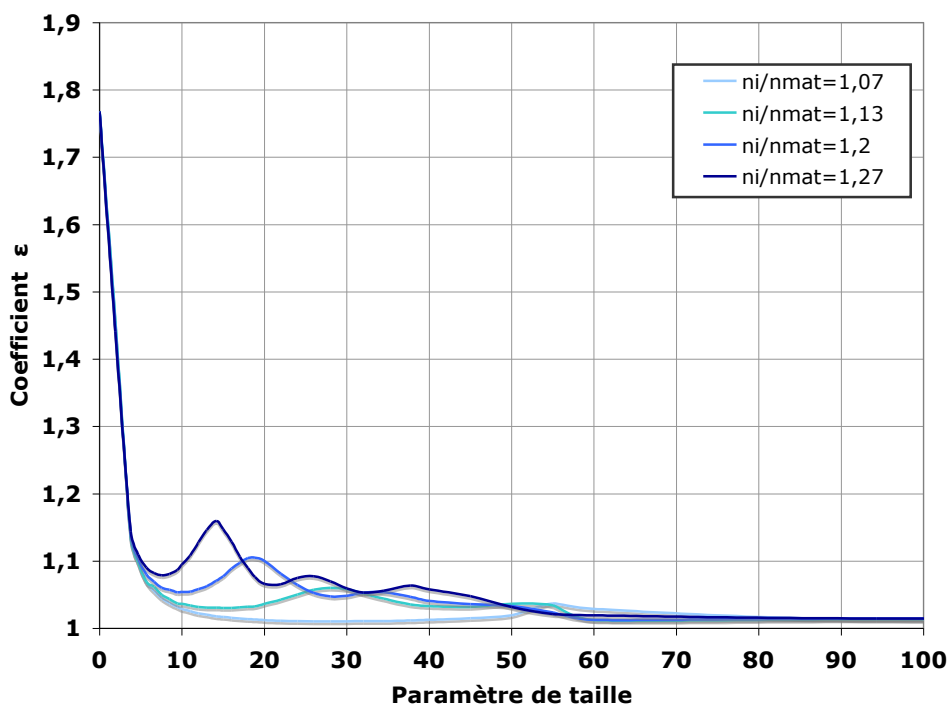


FIGURE 2.7 – Variation de  $\varepsilon$  en fonction du paramètre de taille. Paramètres :  $n_{mat} = 1,5$ ,  $k_i = 0,01$  et  $\lambda = 500nm$ .

Lorsque les rayons sont petits (diffusion Rayleigh) la valeur de  $\varepsilon$  tend vers 1,75. Dans le cas d'une répartition totalement isotrope ( $\Phi_0 = \pi L$ ) on obtiendrait une valeur de  $\varepsilon = 2$ . Cela reviendrait à dire que le flux diffus parcourt alors deux fois l'épaisseur géométrique de la couche. Lorsque la taille (ou le paramètre de taille) augmente (diffusion est de Mie)  $\varepsilon$  diminue. Si la répartition du flux diffus est complètement anisotrope et fortement piquée vers l'avant, la valeur moyenne du chemin parcouru tend vers 1.

Lorsque le rapport d'indice augmente et que l'absorption est faible, on retrouve des variations similaires à celles qui observées sur le coefficient  $\zeta_c$ . N'ayant pas de sens physique, il est probable qu'elles soient aussi attribuées à des artefacts numériques.

Les graphes (a) et (b) (cf. figure 2.8) présentent la variation de  $\varepsilon$  en fonction du paramètre de taille dans les mêmes conditions que précédemment mais, cette fois-ci, pour des valeurs plus élevées de l'absorption de l'inclusion, respectivement,  $k_i = 0,1$  et  $k_i = 1$ . On observe que lorsque l'absorption de la particule augmente, les fluctuations disparaissent pour les forts rapports d'indices.

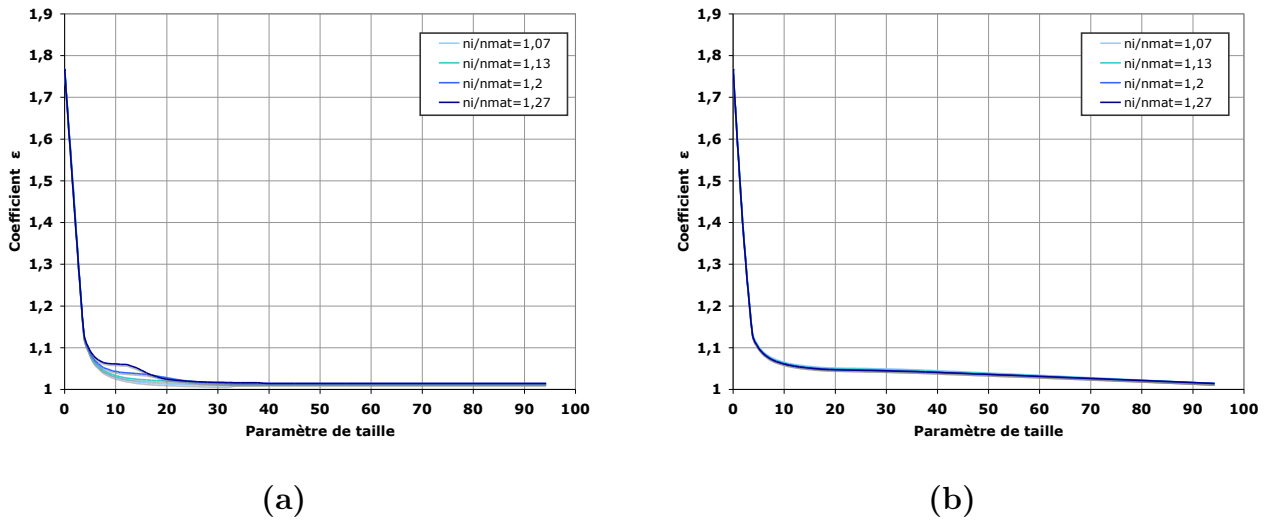


FIGURE 2.8 – Variation de  $\varepsilon$  en fonction du paramètre de taille. Paramètres :  $n_{mat} = 1, 5$ ,  $\lambda = 500nm$ . L'absorption de la particule est fixée à  $k_i = 0, 1$  (a) et  $k_i = 0, 1$  (b).

### 2.1.3.3 Coefficients de réflexion aux interfaces

Lorsque l'indice optique de la couche contenant les pigments est différent de celui du milieu ambiant, les flux spéculaires et diffus subissent des réflexions aux deux interfaces, caractérisées par des facteurs de réflexion spéculaire  $r_c$  et diffus  $r_d$ , comme illustré sur la figure 2.9.

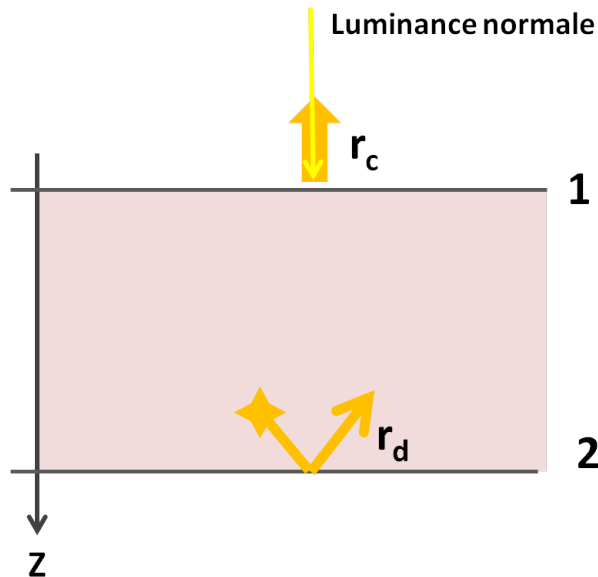


FIGURE 2.9 – Réflexion aux interfaces entre deux milieux de nature différente

Les équations précédentes sont fonctions de coefficients qui tiennent compte des conditions

aux limites sur les faces d'entrée (1) et de sortie (2) du milieu étudié.

**Coefficient de réflexion spéculaire :  $r_c$**

Dans le cas, où le milieu ambiant est d'indice  $n = 1$  (air), pour une onde incidente normale à l'interface entre les deux milieux et si l'on considère une matrice absorbante d'indice  $\tilde{n}_m = n_m + ik_m$ , le coefficient de réflexion des flux collimaté,  $r_c$  (coefficient de Fresnel) est défini par l'équation :

$$r_c = \left| \frac{\tilde{n}_m - 1}{\tilde{n}_m + 1} \right|^2 = \frac{(n_m - 1)^2 + k_m^2}{(n_m + 1)^2 + k_m^2} \quad (2.22)$$

**Coefficient de réflexion diffus :  $r_d$**

Lorsque le flux incident sur l'interface est un faisceau diffus hémisphérique, le coefficient de réflexion doit-être réévalué.  $r_{de}$  est le coefficient des flux diffus se propageant vers l'extérieur de la matrice et  $r_{di}$ , les flux se propageant vers l'intérieur. Ces coefficients ne sont pas calculés par Maheu et al [4], car lors de leurs calculs de diffusion, ils ne traitent que du cas d'inclusions dispersées dans l'air.

L'expression du coefficient  $r_d$  pour un faisceau diffus incident est obtenue en intégrant sur l'hémisphère correspondant les flux réfléchis par l'interface pour chacun des rayons du faisceau incident.

On considère un flux arrivant sur un petit élément de surface  $dS$  de l'interface sous un angle solide  $d\Omega$  faisant un angle  $\theta$  avec la normale; ainsi qu'un flux réfléchi de façon spéculaire par l'interface dans un angle solide  $d\Omega'$  faisant un angle à la normale de  $\theta$  également, le coefficient  $r_d$  est défini par l'équation suivante :

$$r_d = \frac{\int |\tilde{r}|^2 L(\theta, \varphi) dS \cos\theta d\Omega'}{\int L(\theta, \varphi) dS \cos\theta d\Omega} \quad (2.23)$$

L'angle solide élémentaire est égal à :

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.24)$$

On exprime alors  $r_d$  selon l'expression :

$$r_d = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\tilde{r}|^2 L(\theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L(\theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi} \quad (2.25)$$

Nous exprimons à présent  $r_d$  en fonction de la fonction de phase,  $P(\theta)$ . La luminance,  $L$ , est reliée à la fonction de phase selon [30] :

$$P(\theta) = 4\pi \frac{L dS \cos\theta}{\phi_0} \quad (2.26)$$

Dans l'équation 2.25, remplaçons la luminance par l'équation 2.26 :

$$r_d = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\tilde{r}|^2 P(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} P(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi} \quad (2.27)$$

Dans le cas d'une géométrie de révolution par rapport à l'azimuth  $\varphi$ , nous obtenons :

$$r_d = \frac{1}{2} \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} |\tilde{r}|^2 P(\theta) \sin\theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} P(\theta) \sin\theta d\theta} \quad (2.28)$$

Où  $|\tilde{r}|^2 = \frac{|\tilde{r}_p|^2 + |\tilde{r}_s|^2}{2}$  ; avec  $\tilde{r}_p$  et  $\tilde{r}_s$ , coefficients de Fresnel dans le cas d'ondes polarisées, respectivement, parallèlement (p) et perpendiculairement (s) par rapport au plan d'incidence :

$$\tilde{r}_p = \frac{\cos\theta_t - \tilde{n}\cos\theta_i}{\cos\theta_t + \tilde{n}\cos\theta_i} \quad (2.29)$$

$$\tilde{r}_s = \frac{\cos\theta_i - \tilde{n}\cos\theta_t}{\cos\theta_i + \tilde{n}\cos\theta_t} \quad (2.30)$$

$\theta_t$  et  $\theta_i$  étant respectivement les angles de réflexion et de réfraction reliés à l'angle d'incidence par les lois de Snell-Descartes.

Dans le cas d'un rayonnement parfaitement isotrope la luminance est constante pour chacun des angles. L'expression de  $r_d$  se simplifie alors [48] :

$$r_d = \frac{L \int_0^{\pi/2} |\tilde{r}|^2 \cos\theta 2\pi \sin\theta d\theta}{L \int_0^{\pi/2} \cos\theta 2\pi \sin\theta d\theta} \quad (2.31)$$

Soit,

$$r_d = 2 \int_0^{\pi/2} (|\tilde{r}_p|^2 + |\tilde{r}_s|^2) \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (2.32)$$

Prenons l'exemple du calcul pour deux inclusions d'indice  $\tilde{n} = 1,6 - 0,01i$ , de tailles différentes et baignant dans un milieu transparent d'indice 1,5 (cf. figure 2.10). Dans le cas d'une grosse particule,  $r_1 = 1\mu\text{m}$ , la fonction de phase  $P_1$  est fortement piquée vers l'avant. Le coefficient  $r_d$  tend vers celui du coefficient du flux spéculaire. En revanche, dans le cas de la petite particule,  $r_2 = 0,1\mu\text{m}$ , la fonction de phase  $P_2$  s'élargit. Le coefficient  $r_d$  tend alors vers la valeur déterminée dans le cas d'un rayonnement parfaitement isotrope où  $r_d = 0,77$  (Équation 2.32).

## 2.1. GÉNÉRALITÉS

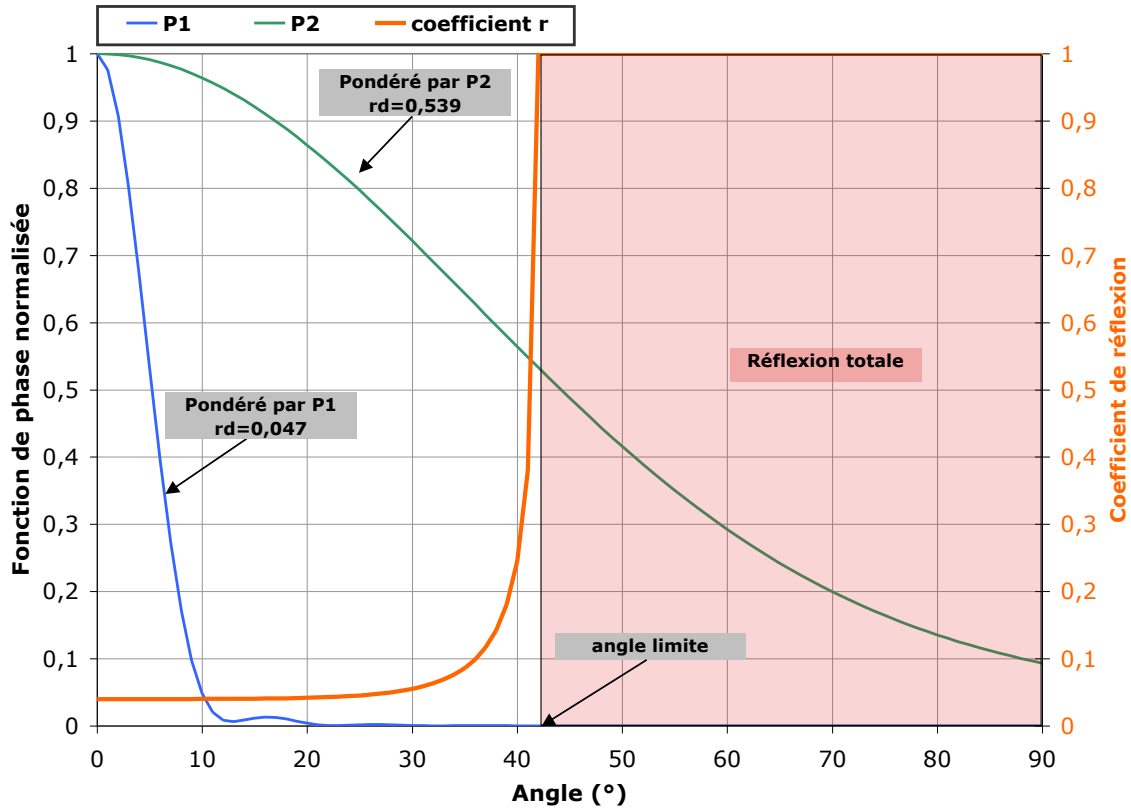


FIGURE 2.10 – Fonction de phase,  $P$ , en fonction de l'angle du flux lumineux incident sur l'interface milieu diffusant/air, pour deux tailles de la particule :  $a_1 = 1\mu\text{m}$  ( $P_1$ ) et  $a_2 = 0,1\mu\text{m}$  ( $P_2$ ). Longueur d'onde  $\lambda = 500\text{nm}$ , indice du milieu  $n_{\text{mat}} = 1,5$  et indice de l'inclusion  $\tilde{n} = 1,6 - 0,01i$ . Courbe orange : évolution de coefficient de Fresnel  $r$  en fonction de l'angle d'incidence du flux lumineux sur l'interface matrice  $n_{\text{mat}}$ /air. Angle limite :  $\theta_{\text{lim}} = \arcsin(n/n_{\text{mat}})$  (réflexion totale).

Si l'on se réfère aux évolutions du coefficient de Fresnel  $r_c$ , en fonction de l'angle  $\theta$  à l'interface entre deux milieux, dont le milieu d'incidence est d'indice plus élevé que le milieu de réflexion, on remarque que le coefficient est quasiment constant pour un angle compris entre  $0^\circ$  et  $20^\circ$  environ (cf. courbe orange - figure 2.10). Si la fonction de phase ne prend pas de valeur significative au delà de ce domaine angulaire, le coefficient  $r_d$  calculé restera quasiment égal à  $r_c$ . Au delà,  $r_d$  augmentera.

Dans un cas réel, l'estimation exacte de la valeur de  $r_d$  n'est pas simple. Si l'onde incidente ne rencontre qu'une seule particule, le coefficient est égal à celui défini par l'équation 2.28, cas où le coefficient de réflexion est pondéré par la fonction de phase. Toutefois, lorsque la lumière traverse une couche relativement épaisse et rencontrant plusieurs inclusions, le flux tend à devenir isotrope. Dans ce cas la valeur de  $r_d$  doit être réestimée et sera comprise entre le coefficient de réflexion pondéré par la fonction de phase (limite basse) et le coefficient de réflexion défini pour un cas parfaitement isotrope (limite haute).

### 2.1.3.4 Formulation des coefficients de réflexion et de transmission

La résolution de l'ETR, permet le calcul des coefficients de réflexion et de transmission directement reliables aux mesures expérimentales [4],

$R_{cc}$  et  $R_{cd}$  sont, respectivement, les coefficients de réflexion spéculaire et diffus pour un éclairage collimaté.  $T_{cc}$  et  $T_{cd}$  sont les coefficients de transmission spéculaire et diffus pour un éclairage collimaté. Les coefficients spéculaires se rapportent aux flux lumineux collimatés (ou parallèles) se propageant dans la direction du faisceau incident collimaté. Les coefficients diffus se rapportent quant à eux aux flux diffus se propageant dans toutes les directions de l'espace.

– Pour les flux collimatés :

$$R_{cc} = r_c \frac{1 + (1 - 2r_c)e^{-2(K+S)Z}}{1 - r_c^2 e^{-2(K+S)Z}} \quad (2.33)$$

$$T_{cc} = \frac{(1 - r_c)^2 e^{-(K+S)Z}}{1 - r_c^2 e^{-2(K+S)Z}} \quad (2.34)$$

Avec  $Z$ , épaisseur de la couche.

– Pour les flux diffus :

$$R_{cd} = \frac{(1 - r_d)(1 - r_c)e^{-(K+S)Z}}{[A_1 - (K + S)^2][1 - r_c^2 e^{-2(K+S)Z}]} \frac{N_R}{D} \quad (2.35)$$

$$T_{cd} = \frac{(1 - r_d)(1 - r_c)e^{-(K+S)Z}}{[A_1 - (K + S)^2][1 - r_c^2 e^{-2(K+S)Z}]} \frac{N_T}{D} \quad (2.36)$$

Avec,

$$D = \sqrt{A_1}(r_d^2 - 1)ch(\sqrt{A_1}Z) + (r_d(A_5 - r_d A_4) + r_d A_5 - A_4)sh(\sqrt{A_1}Z) \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} N_R = & \sqrt{A_1}[A_3 + A_2 r_c - r_d(A_2 + A_3 r_c)] \\ & + [\sqrt{A_1}(A_2 r_d - A_3)ch(\sqrt{A_1}Z) + (A_2(A_5 - A_4 r_d) + A_3(A_5 r_d - A_4))sh(\sqrt{A_1}Z)]e^{(K+S)Z} \\ & + r_c[\sqrt{A_1}(A_3 r_d - A_2)ch(\sqrt{A_1}Z) + (A_3(A_5 - A_4 r_d) + A_2(A_5 r_d - A_4))sh(\sqrt{A_1}Z)]e^{-(K+S)Z} \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} N_T = & \sqrt{A_1}[r_d A_3 - A_2 + r_c(r_d A_2 - A_3)]ch(\sqrt{A_1}Z) \\ & + [(A_5 - r_d A_4)(A_3 + A_2 r_c) - (A_4 - r_d A_5)(A_2 + A_3 r_c)]sh(\sqrt{A_1}Z) \\ & \sqrt{A_1}[(A_2 - r_d A_3)e^{(K+S)Z} + r_c(A_3 - r_d A_2)e^{-(K+S)Z}] \end{aligned} \quad (2.39)$$



Et,

$$A_1 = \varepsilon^2 K [K + 2S(1 - \xi_d)] \quad (2.40)$$

$$A_2 = S[\varepsilon K \xi_c + \xi_c(K + S) + \varepsilon S(1 - \xi_d)] \quad (2.41)$$

$$A_3 = S[(1 - \xi_c)(\varepsilon - 1)K + [(1 - \xi_d)\varepsilon - (1 - \xi_c)]S] \quad (2.42)$$

$$A_4 = \varepsilon[K + S(1 - \xi_d)] \quad (2.43)$$

$$A_5 = \varepsilon S(1 - \xi_d) \quad (2.44)$$

## 2.2 Étude de l'influence des paramètres extrinsèques d'une couche pigmentaire

Cette partie est consacrée à l'évaluation de l'influence des paramètres morphologiques de la couche pigmentaire sur ses coefficients d'absorption et de diffusion, ainsi que sur la couleur perçue par l'observateur.

La configuration adoptée, à partir de laquelle l'ensemble des paramètres seront déclinés, est la suivante :

- (1) Gamme spectrale :  $380\text{nm} \leq \text{longueur d'onde} \leq 780\text{nm}$
- (2) Matrice non absorbante d'indice optique  $n_m=2$
- (3) Inclusions sphériques d'indice optique complexe similaire à celui d'un polycristal d'hématite
- (4) Concentration volumique en inclusions  $C = 1\%$
- (5) Epaisseur de la couche pigmentaire  $Z=1000 \mu\text{m}$
- (5) Taux de diffusion vers l'avant :  $\zeta_c=1$  et  $\zeta_d=0,8$
- (6) Chemin moyen parcouru par le rayonnement diffus :  $\varepsilon=1$  ou 2.

Cette configuration entre bien dans le domaine de validité de l'ETR tel qu'il a été défini précédemment.

Le domaine de longueur d'onde étudié est celui du visible (1). Cette plage comprise entre 380 et 780nm permet la quantification de la couleur en coordonnées trichromatiques selon les préconisations de la CIE.

L'indice de la matrice hôte des inclusions est fixé à 2 (2). Cette valeur n'est pas commune car elle est éloignée des indices caractéristiques des matériaux du type polymère. Ce choix est justifié par notre intérêt de réduire le rapport entre l'indice de l'inclusion et celui du milieu hôte. En effet, si le rapport d'indice est fort, on amplifie les phénomènes de résonance (cf. figure 1.12) avec le risque de s'éloigner de l'étude d'un cas réel où l'on attend une valeur d'indice optique pour un pigment relativement proche de celle du milieu hôte.

Les rayons des pigments sont définis afin de se situer dans le régime de Mie ( $a=0,25 ; 0,5 ; 1 \mu\text{m}$ ) et de sonder un cas de diffusion Rayleigh ( $a=0,05 \mu\text{m}$ ).

Le taux de diffusion vers l'avant a été fixé à  $\zeta_c=1$ . Cette valeur est justifiée par les fortes valeurs des paramètres de taille (cf. figure 2.5). Le coefficient  $\varepsilon$  vaut 1, pour les mêmes raisons.

Nous choisissons de travailler à partir de la valeur de dispersion de l'indice optique complexe obtenu sur un polycristal d'hématite [45]. Ce choix peut manquer de cohérence face à la critique énoncée dans ce manuscrit selon laquelle il ne faut pas considérer les valeurs des indices des matériaux sous forme cristalline si l'on veut étudier la diffusion du matériau sous sa forme granulaire. Cependant, afin de comprendre théoriquement les phénomènes de diffusion et d'absorption d'une couche et en saisir les impacts sur la couleur, nous avons besoin d'un spectre d'indice optique qui présente un bord d'absorption dans le domaine du visible. C'est pourquoi nous avons choisi l'hématite qui est l'un des seul matériaux utilisé pour produire des pigments dont on connaisse l'indice, à l'état polycristallin, dans l'ensemble du spectre

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

visible [26] [17] [45] [15] [12].

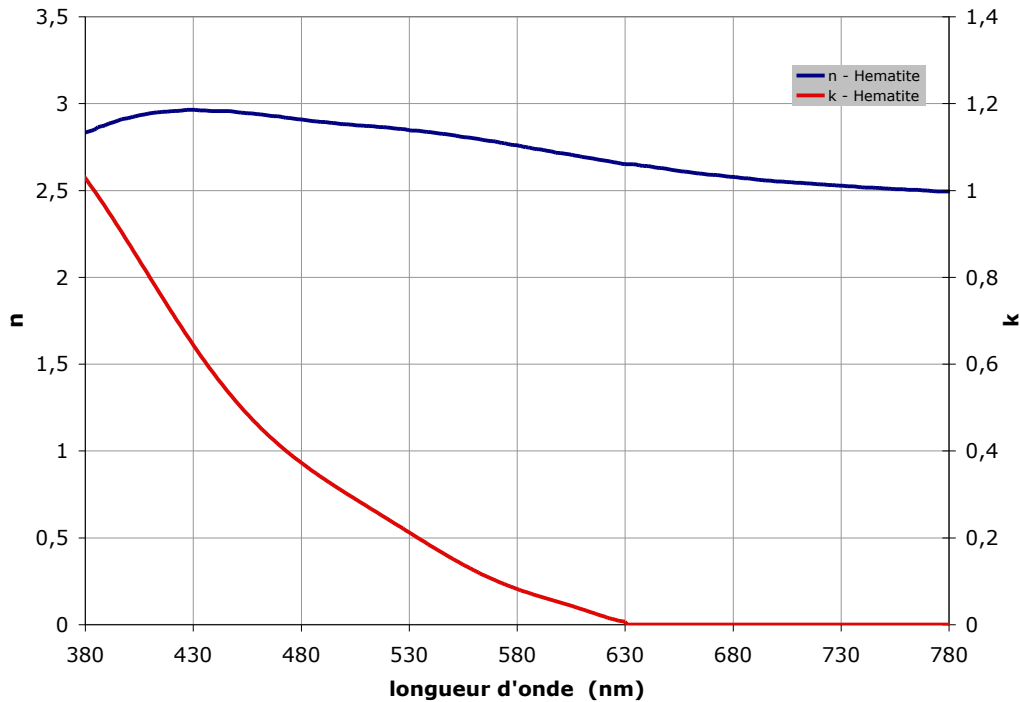


FIGURE 2.11 – Dispersion de l'indice optique complexe de l'Hématite - Optical properties of thin iron oxide films on steel - V.Goossens - 2005 [45]

Nous avons fait varier les paramètres structuraux suivants :

- Le rayon de la particule
- La distribution de taille
- La concentration et l'épaisseur

On peut jouer sur ces paramètres lors de la fabrication d'un échantillon. L'influence des grandeurs telles que l'absorption de la particule et le contraste d'indice, ne seront pas considérées ici car elles sont intrinsèques aux matériaux.

### 2.2.1 Influence de la taille des particules

Pour faciliter la discussion, nous considérons deux domaines de part et d'autre du bord d'absorption :

- La zone de transparence entre  $630\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$ . L'absorption de la particule y est nulle,  $k_i=0$ .
- La zone d'absorption entre  $380\text{nm} \leq \lambda \leq 630\text{nm}$ . L'absorption augmente rapidement jusqu'à  $k_i=1$  lorsque la longueur d'onde diminue.

### 2.2.1.1 Zone de diffusion

→ *Évolution des efficacités de diffusion et d'absorption d'une particule d'hématite en fonction de la longueur d'onde pour quatre rayons, de 0,05  $\mu\text{m}$ , 0,25 $\mu\text{m}$ , 0,5 $\mu\text{m}$  et 1 $\mu\text{m}$  : Figure 2.13*

Dans cette zone  $Q_{abs}=0$ .

Dans le cas d'un rayon très petit comparé à la longueur d'onde incidente,  $a=0,05 \mu\text{m}$ , l'efficacité de diffusion est très faible et augmente de manière monotone lorsque la longueur d'onde diminue. Nous sommes dans le cas du régime de diffusion de type Rayleigh.

Lorsque la taille de la particule augmente, l'efficacité de diffusion devient plus importante. Nous retrouvons deux évolutions caractéristiques du régime de Mie : des résonances et une fine structure d'ondulations. Pour les trois rayons [0,25, 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ ] nous distinguons une partie des larges oscillations : ce sont les résonances de Mie qui sont dues aux interférences entre le faisceau incident et celui diffusé vers l'avant. Pour le rayon de 0,25  $\mu\text{m}$ , l'efficacité augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Nous sommes dans la partie croissante de la première résonance de Mie. Imaginons que l'on trace la continuité de l'évolution de l'efficacité de diffusion, pour une longueur d'onde inférieure à 630nm, et en supposant une absorption de la particule nulle, nous verrions  $Q_{sca}$  continuer à augmenter pour ensuite chuter et osciller à nouveau à de plus faibles longueurs d'onde. Pour le rayon de 0,5  $\mu\text{m}$ , nous voyons la partie décroissante de la première résonance de Mie. Enfin, pour un rayon de 1  $\mu\text{m}$ , nous observons la deuxième résonance de Mie.

Lorsque la taille augmente, le pic du maximum d'efficacité de diffusion est décalé vers les grandes longueurs d'onde. Par ailleurs, lorsque la taille de la particule est importante ( $r=0,5$  et  $1\mu\text{m}$ ), on observe l'apparition d'une fine structure d'ondulations irrégulières dont l'origine est numérique.

→ *Évolution des coefficients de diffusion et d'absorption au sein de la couche d'hématite en fonction de la longueur d'onde pour quatre rayons de particules et une concentration volumique de  $10^{-4}$  : Figure 2.14 (a).*

Pour les quatre rayons étudiés, les tendances des évolutions des coefficients de diffusion sont similaires à celles observées sur les efficacités de diffusion. Le coefficient de diffusion, S, est le produit de la section efficace de diffusion par le nombre de particules par unité de volume. Globalement, S augmente lorsque  $a$  diminue.

Dans cette zone, le coefficient de diffusion reflète en gros la section efficace de diffusion à la nuance près que, travaillant à volume de particules constant, le nombre de particules par unité de volume diminue avec l'augmentation de la taille de ces dernières. Il y a donc compétition entre  $C_{sca}$  qui augmente avec  $a$  et  $N$  (nombre de particules par unité de volume) qui diminue. Ceci explique que S croit tout d'abord avec  $a$ , pour atteindre un maximum pour un rayon de 0,25  $\mu\text{m}$ , puis décroît.

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

→ *Évolution de l'extinction au sein de la couche d'hématite en fonction de la longueur d'onde pour quatre rayons de particules et une concentration volumique de  $10^{-4}$*  : Figure 2.14 (b).

Dans cette zone non absorbante, l'extinction du faisceau incident par les particules est égale au coefficient de diffusion.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire* : Figure 2.15 (a) et (b).

Si l'on se réfère aux équations des flux  $R_{cc}$  et  $T_{cc}$  (Équation 2.34), pour une extinction variant de 0 à  $+\infty$ , le coefficient de réflexion varie entre  $\frac{2r_c}{1+r_c} < R_{cc} < r_c$  et le coefficient de transmission, entre  $\frac{1-r_c}{1+r_c} < T_{cc} < 0$ . Tableau 2.12.

Atténuation (K+S)	$R_{cc}$	$T_{cc}$
$+\infty$	$r_c$	0
0	$\frac{2r_c}{1+r_c}$	$\frac{1-r_c}{1+r_c}$

FIGURE 2.12 – Valeurs limites des coefficients collimatés en fonction de l'extinction du faisceau incident

Le coefficient de réflexion,  $r_c$ , à l'interface air/matrice vaut 0,11.

Dans le régime de Rayleigh ( $a=0,05\mu\text{m}$ ), l'extinction est quasiment nulle.  $R_{cc}$  tend alors vers 20% et  $T_{cc}$  vers 80%.

Dans le régime de Mie, pour un rayon correspondant au maximum de diffusion ( $a=0,25\mu\text{m}$ ), l'extinction atteint de grandes valeurs. Les flux collimatés diminuent alors ( $R_{cc}$  tend vers  $r_c$ ) et la couche s'opacifie. Puis lorsque le rayon devient plus important ( $a=0,5\mu\text{m}$  et  $a=1\mu\text{m}$ ), l'extinction chute de nouveau entraînant une augmentation de l'intensité des flux collimatés.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche pigmentaire* : Figure 2.16 (a) et (b).

Les évolutions des flux diffus sont similaires à celles des coefficients de diffusion. Dans le cadre de particules de rayon de  $0,05\mu\text{m}$ , l'extinction étant faible, les intensités diffusées réfléchiées et transmises sont faibles. Les intensités diffusées passent par un maximum pour le rayon de  $0,25\mu\text{m}$  et rediminuent ensuite lorsque la taille des particules continue à croître.

### 2.2.1.2 Zone d'absorption

L'absorption de l'hématite augmente fortement lorsque la longueur d'onde diminue.

→ *Évolution des efficacités de diffusion et d'absorption* : Figure 2.13.

Pour une particule de rayon  $0,05 \mu\text{m}$  (régime de Rayleigh), l'efficacité de diffusion continue à augmenter lorsque la longueur d'onde décroît. L'efficacité d'absorption augmente, quant à elle, rapidement et prédomine sur la diffusion. En effet, dans le cas d'une diffusion de type Rayleigh,  $Q_{abs}$  évolue proportionnellement à  $\frac{1}{\lambda}$  et  $Q_{sca}$  à  $\frac{1}{\lambda^4}$ .

Dans le régime de Mie [  $a=0,25, 0,5$  et  $1 \mu\text{m}$  ], l'augmentation de l'absorption amortit les résonances de Mie ainsi que la fine structure d'ondulation.  $Q_{sca}$  diminue et devient quasiment constante aux faibles longueurs d'ondes. La diminution de  $Q_{sca}$  pour le rayon de  $0,25\mu\text{m}$  est plus lente car on retrouve l'empreinte du pic de maximum d'efficacité. Parallèlement à la diminution de la diffusion, l'efficacité d'absorption augmente.

Pour l'ensemble des quatre rayons, à  $380\text{nm}$ , la somme des efficacités tend vers 2 aux courtes longueurs d'onde (paradoxe d'extinction). Nous nous rapprochons du cas de la diffusion décrit par le régime géométrique et ceci d'autant plus rapidement que la taille de l'inclusion est importante.

→ *Évolution des coefficients de diffusion et d'absorption* : Figure 2.14 (a).

Les tendances des évolutions des coefficients de diffusion et d'absorption sont similaires à celles des efficacités. Dans le régime de Rayleigh ( $a=0,05\mu\text{m}$ ) le coefficient d'absorption,  $K$ , évolue en  $\frac{1}{\lambda}$  et le coefficient de diffusion,  $S$ , en  $\frac{1}{\lambda^3}$ .

Dans le régime de Mie, les évolutions de  $S$  et  $K$  suivent celles des efficacités. Lorsque l'on est dans le régime géométrique,  $S$  et  $K$  sont égaux et constants en fonction de la longueur d'onde. Dans cette zone, lorsque le rayon augmente, la valeur de ces coefficients chutent proportionnellement à  $\frac{1}{a}$ .

→ *Évolution de l'extinction* : Figure 2.14 (b).

Dans le régime de Rayleigh, l'extinction ( $K+S$ ) évolue proportionnellement à  $\frac{1}{\lambda}$ . Elle est alors très élevée pour les courtes longueurs d'onde.

Dans le régime de Mie, l'évolution de l'extinction est constante en fonction de la longueur d'onde et ceci plus particulièrement lorsque le rayon est grand.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire* : Figure 2.15 (a) et (b).

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

Pour les particules de rayon  $0,05\mu\text{m}$  (Rayleigh), on observe une chute importante des intensités collimatées due à une forte augmentation de l'extinction avec l'augmentation de l'absorption. Pour de faibles longueurs d'onde,  $T_{cc}$  tend vers 0 (opacité du milieu) et  $R_{cc}$  tend vers le coefficient de réflexion à la première interface. Tableau 2.12. Le bord d'absorption est nettement marqué sur l'évolution des intensités collimatées.

Lorsque le rayon augmente, l'extinction du faisceau par la couche pigmentaire chutant, on observe une hausse des flux spéculaires. Le milieu tend à devenir transparent. Les valeurs de  $R_{cc}$  et de  $T_{cc}$  s'approchent ainsi des valeurs maximales définies au tableau 2.12.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche pigmentaire* : Figure 2.16 (a) et (b).

Pour des particules de tailles  $0,05\mu\text{m}$ , les intensités diffusées sont faibles et diminuent avec la longueur d'onde. On explique ce résultat par le fait que l'efficacité de diffusion est très faible dans le régime de Rayleigh. Si il est vrai que l'efficacité de diffusion augmente aux faibles longueurs d'ondes (cf. figure 2.13), l'extinction du faisceau étant tellement importante (cf. figure 2.14 (b)), l'ensemble des coefficients de réflexion et de transmission chutent.

Pour des particules de taille  $0,25\mu\text{m}$  la chute des flux diffus avec la hausse de l'absorption est importante. Ils deviennent ensuite constants lorsque la longueur d'onde diminue. En effet, le paramètre de taille augmentant, on passe dans le régime géométrique où l'influence de la taille des pigments sur les propriétés de la couche tend à s'estomper. Cet effet est confirmé sur les simulations des intensités diffusées correspondant aux particules de tailles plus importantes ( $a = 0,15\mu\text{m}$  et  $a = 1\mu\text{m}$ ).

D'un point de vue global, et lorsque l'on ne se situe pas dans le régime de Rayleigh, l'augmentation de la taille des particules induit un décalage du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes et l'amplitude de ce bord diminue. Pour un rayon de  $0,25\mu\text{m}$ , les intensités diffusées sont maximisées.

### 2.2.1.3 Influence de la taille des particules sur la couleur de la couche pigmentaire

Considérons à présent l'évolution des flux collimatés et diffusés sur l'ensemble du spectre visible et analysons l'impact des variations des coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaire, sur la couleur perçue.

Les coordonnées colorimétriques sont tracées sur la figure 2.17.

**Flux collimatés - Régime de Rayleigh** : Pour  $a = 0,05\mu\text{m}$ , le bord d'absorption (donc la couleur) est principalement marqué sur les flux collimatés.  $R_{cc}$  présente une teinte jaune très peu saturée.  $T_{cc}$  présente quant à elle une amplitude du bord d'absorption plus grande (ref Annexes-clés de lecture Sinf→Ssup), ainsi qu'une pente plus raide (ref Annexes-clés de lecture C100→C50) que  $R_{cc}$  : nous obtenons alors une teinte décalée vers de plus grandes longueurs

d'onde (jaune-orangée), une teinte plus saturée et une intensité ( $Y$ ) plus importante.

**Flux collimatés - Régime de Mie :** Plus le rayon est grand, plus les valeurs de  $R_{cc}$  et  $T_{cc}$  augmentent. Les flux collimatés ne sont pas les vecteurs de l'information sur la couleur de l'échantillon. Nous retrouvons l'augmentation de l'intensité ( $Y \nearrow$ ) lorsque la taille croît. La teinte est blanchâtre mais tire vers le bleu. Ce résultat s'explique par le fait que la sensibilité spectrale de l'œil humain est plus importante pour les courtes longueurs d'onde (définition d'un observateur normalisé 2° par la CIE 1931).

**Flux diffus - Régime de Rayleigh :** Pour  $a = 0,05\mu m$ , les intensités des flux diffus sont quasiment constantes sur l'ensemble du spectre. La teinte obtenue à partir de  $R_{cd}$  et  $R_{cc}$  est une teinte jaune peu saturée et peu intense ( $Y=0,05$  environ).

**Flux diffus - Régime de Mie :** Lorsque l'on augmente le rayon, on observe sur les spectres de  $R_{cc}$  et  $R_{cd}$  un décalage du bord d'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde (*ref Annexes-clés de lecture* Binf→Bsup), une diminution de l'amplitude du bord d'absorption (*ref Annexes-clés de lecture* Sinf→Ssup) ainsi qu'une légère diminution de l'intensité dans la zone d'absorption (*ref Annexes-clés de lecture* R→Asup). D'un point de vue colorimétrique, cela se traduit par une modification de la teinte, allant d'une teinte jaune-orangée saturée pour les particules de rayons de  $0,25\mu m$ , vers une teinte rouge peu saturée ( $a=0,5\mu m$ ) puis à une teinte blanchâtre pour les particules de rayon  $1\mu m$ . Par ailleurs plus le rayon augmente, plus l'intensité de la teinte diminue ( $Y \searrow$ ).



## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

### 2.2.1.4 Figures

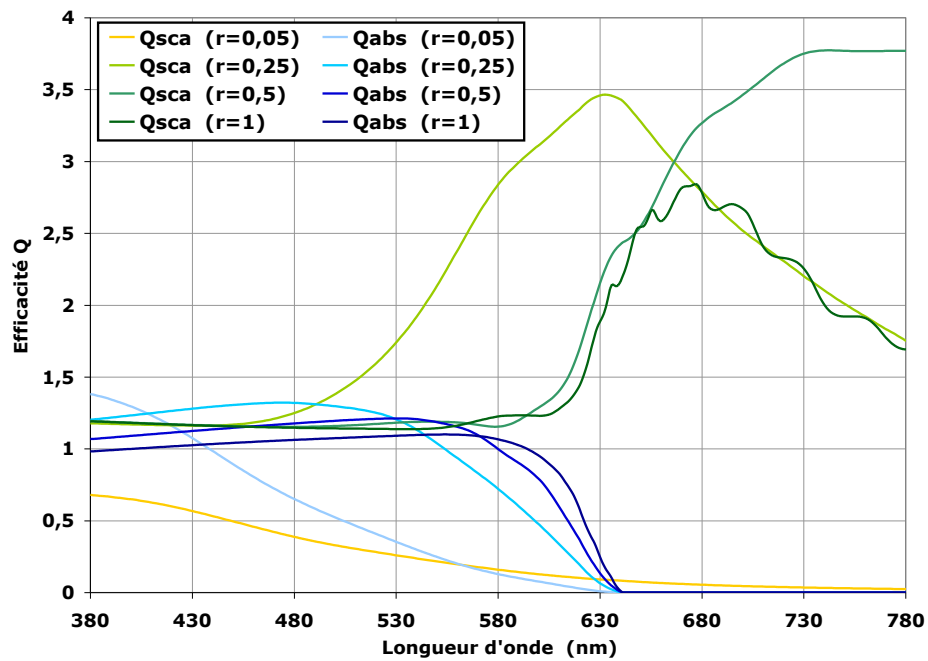
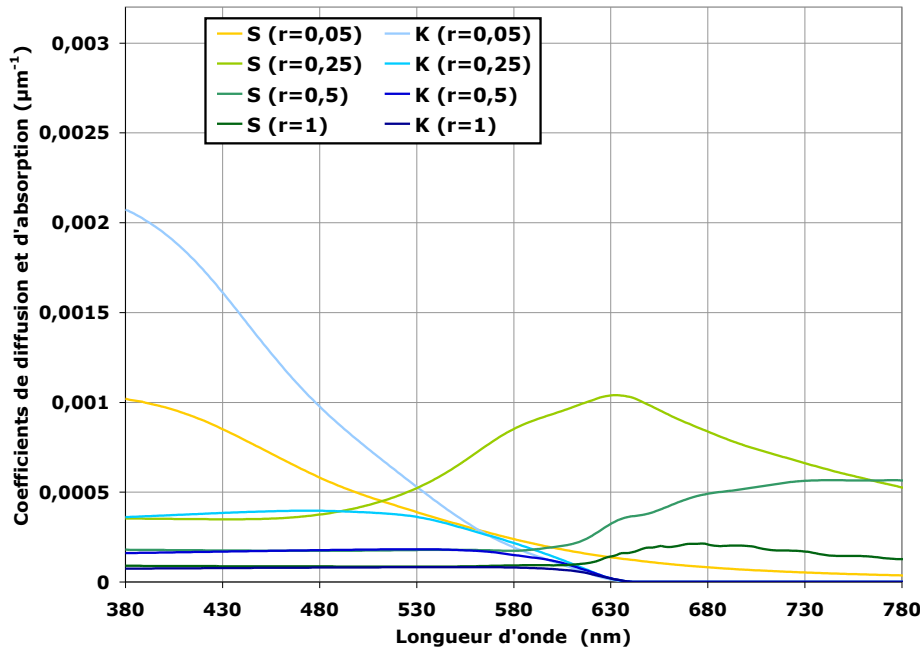
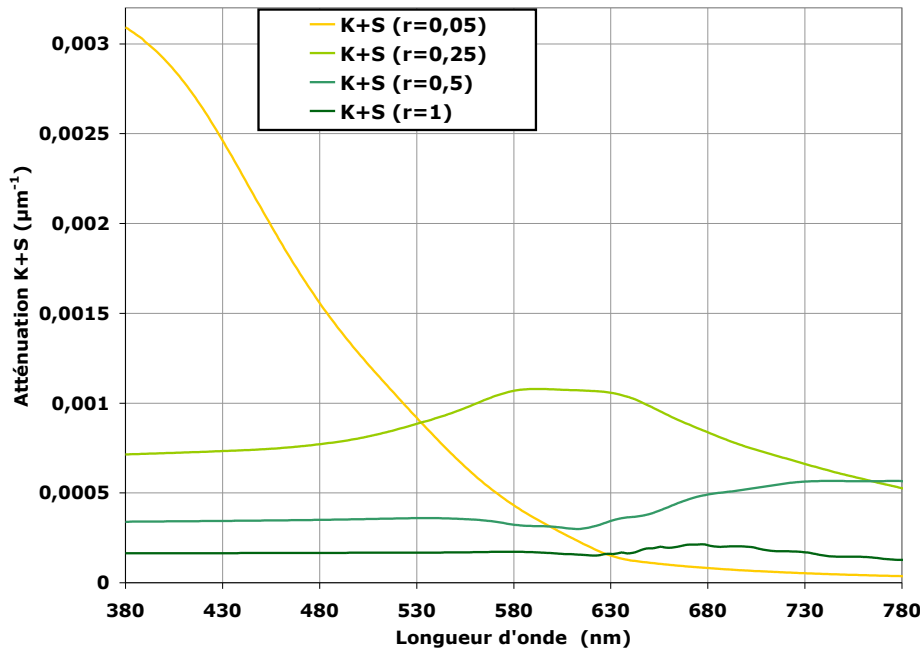


FIGURE 2.13 – Variations des efficacités de diffusion et d'absorption d'une particule d'hématite en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour quatre rayons de 0,05, 0,25, 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ . L'indice de la matrice est égal à 2



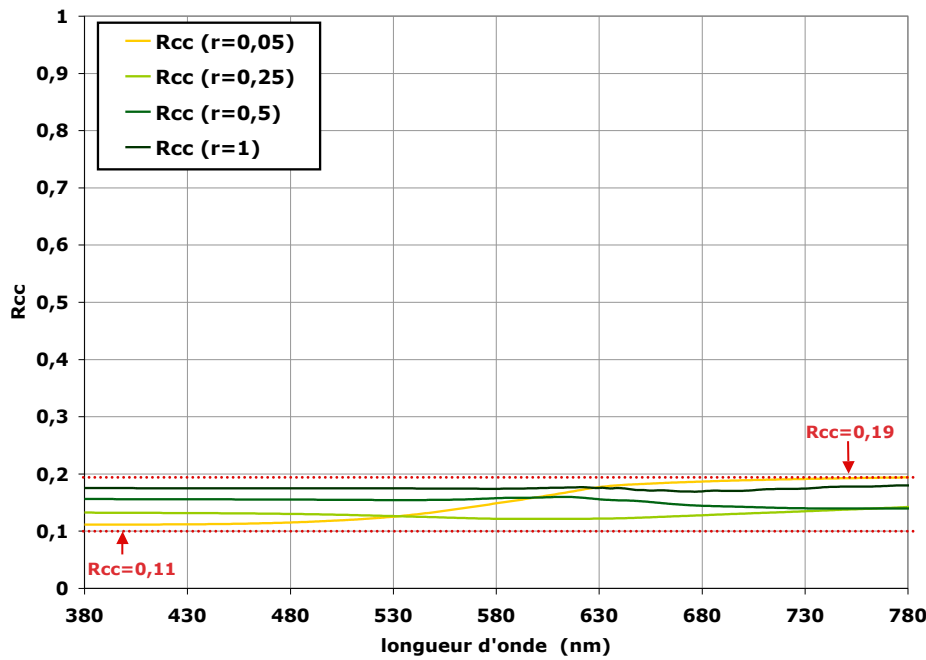
(a)



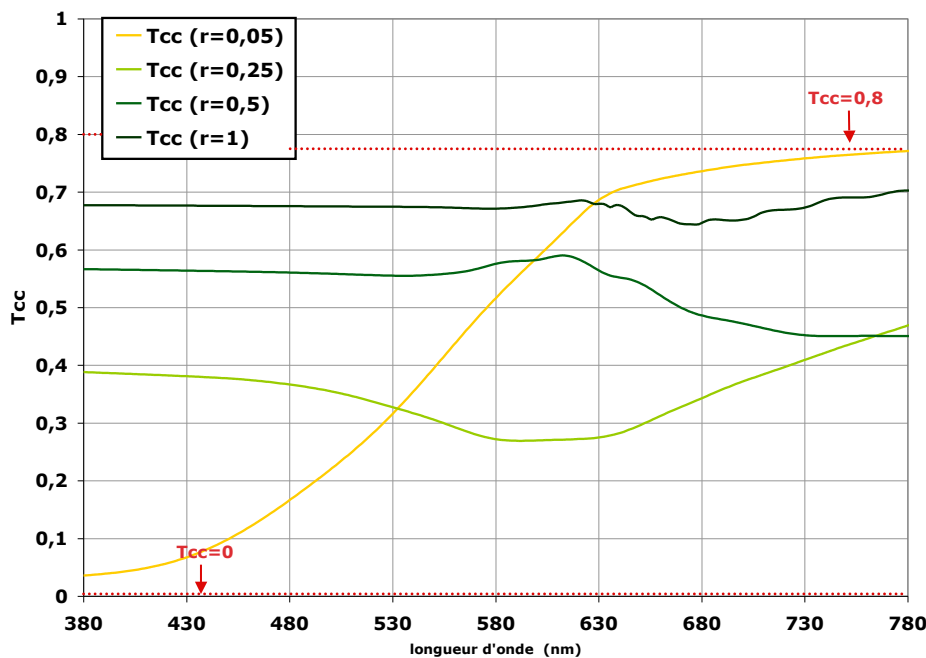
(b)

FIGURE 2.14 – Variations des coefficients de diffusion et d'absorption (a) et de l'extinction (b), de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour quatre rayons 0,05, 0,25, 0,5 et  $1\mu\text{m}$ . L'épaisseur est fixée à  $1\text{mm}$  et la concentration volumique à 0,0001. L'indice de la matrice est égal à 2

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

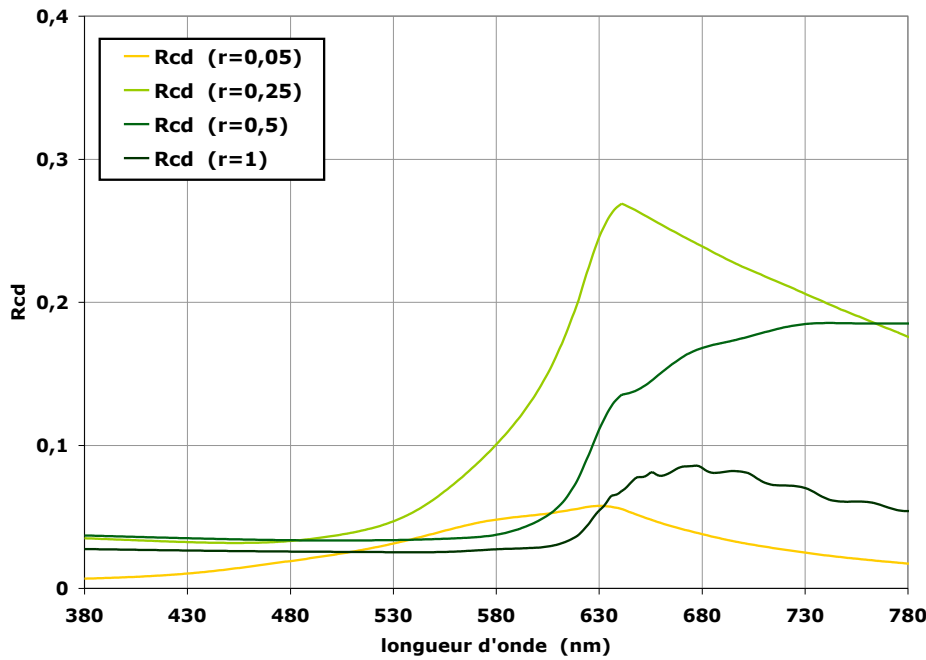


(a)

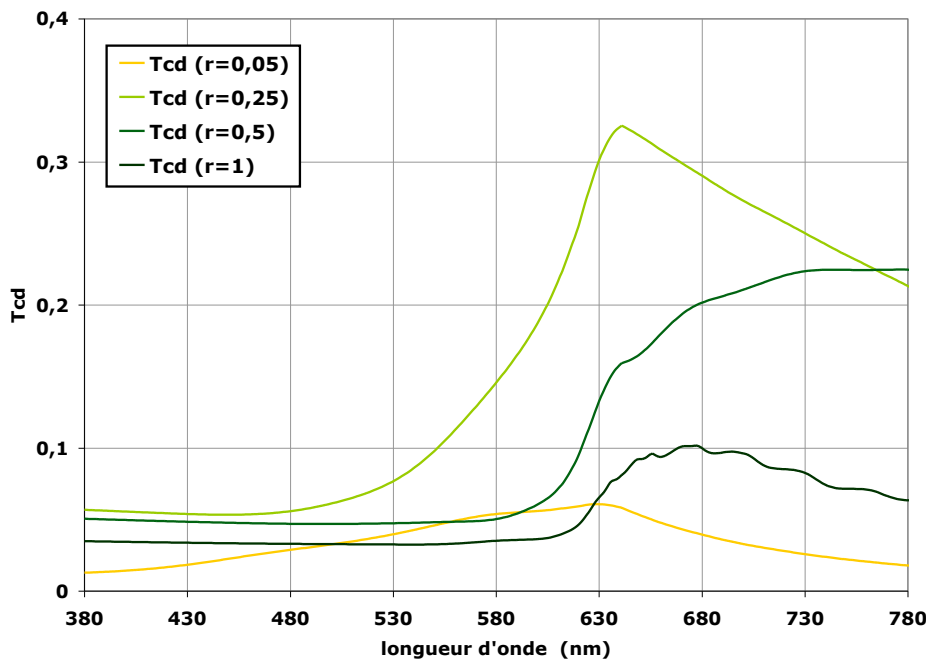


(b)

FIGURE 2.15 – Variations des coefficients de réflexion et transmission spéculaires ((a) :  $R_{cc}$ , (b) :  $T_{cc}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour quatre rayons : 0,05, 0,25, 0,5 et  $1\mu\text{m}$ . L'épaisseur est fixée à  $1\text{mm}$  et la concentration volumique à 0,0001. L'indice de la matrice est égal à 2



(a)



(b)

FIGURE 2.16 – Variations des coefficients de réflexion et transmission diffus ((a) :  $R_{cd}$  et (b) :  $T_{cd}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour quatre rayons : 0,05, 0,25, 0,5 et  $1\mu\text{m}$ . L'épaisseur est fixée à  $1\text{mm}$  et la concentration volumique à 0,0001. L'indice de la matrice est égal à 2

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

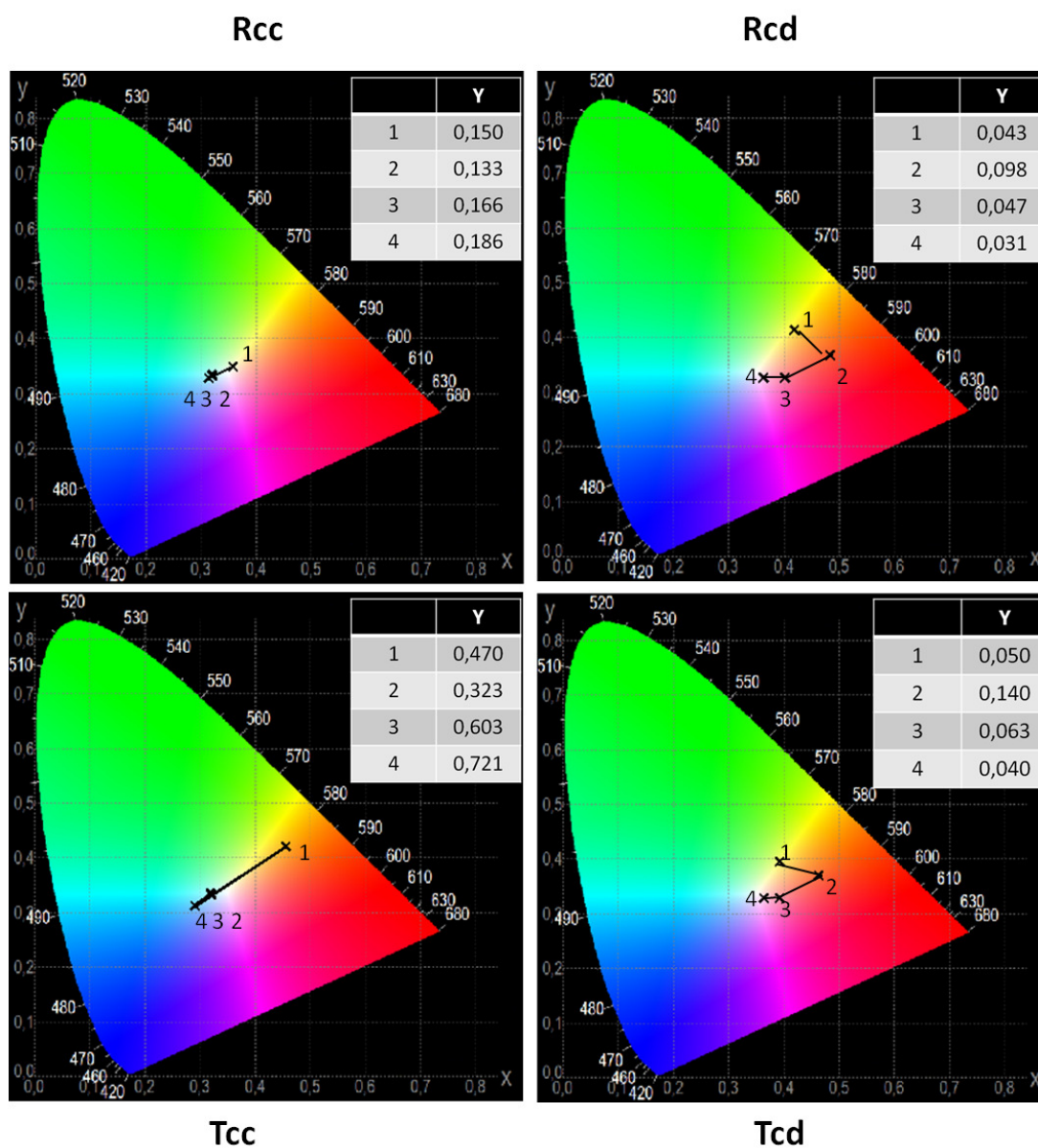


FIGURE 2.17 – Coordonnées colorimétriques associées aux spectres de réflexion et de transmission de la couche pigmentaire pour différents rayons des particules. (1) : $0,05\mu\text{m}$ ; (2) : $0,25\mu\text{m}$ ; (3) : $0,5\mu\text{m}$ ; (4) : $1\mu\text{m}$

Dans la suite de ce chapitre, nous ne tracerons plus que les diagrammes colorimétriques associés aux flux diffus, issus de la convolution entre le spectre de l'illuminant, la sensibilité oculaire de l'observateur et le spectre de réflexion diffus. En effet, l'œil d'un observateur perçoit majoritairement les flux lumineux qui sont réfléchis (ou transmis) de manière diffuse. Les flux spéculaires ne sont perceptibles par l'observateur que si ce dernier se place exactement dans la direction de propagation de ces flux. En ne considérant que les flux diffus, on s'affranchit alors des conditions géométriques d'observation de la surface.

## 2.2.2 Influence d'une distribution granulométrique

Dans cette section nous nous intéresserons à l'influence d'une distribution en taille Gaussienne des inclusions dispersées dans une couche transparente. Pour simplifier la lecture des graphes, nous ne considérons plus que trois tailles de rayon moyen qui correspondent aux trois régimes de diffusion :  $r=0,05\mu\text{m}$  (régime de Rayleigh),  $\bar{a}=0,25\mu$  (régime de Mie) et  $\bar{a}=0,5\mu\text{m}$  (régime de Mie proche du régime géométrique). Nous ne représenterons donc plus les résultats liés au rayon  $\bar{a}=1\mu\text{m}$  qui sont quasiment similaires à ceux obtenus avec un rayon moyen de  $0,5\mu\text{m}$ .

Rayon moyen $\bar{a}$	Écart type de la distribution	Type de la distribution
1 : $[0,05-0,25-0,5](\mu\text{m})$	0	gaussienne
2 : $[0,05-0,25-0,5](\mu\text{m})$	$0,25\bar{a}$	gaussienne
3 : $[0,05-0,25-0,5](\mu\text{m})$	$0,75\bar{a}$	gaussienne

(2.45)

Les calculs des sections efficaces effectives ainsi que des efficacités effectives, en intégrant une distribution de taille, ont été définis au chapitre I de ce manuscrit.

Les calculs des coefficients effectif de diffusion,  $S^{eff}$ , et d'absorption,  $K^{eff}$ , en intégrant une distribution de taille, ont été définis au début de ce chapitre II.

Comme précédemment, nous introduisons deux zones d'étude, qui sont déterminées en lien avec la dispersion de l'indice optique complexe de l'hématite virtuelle :

- Une zone de transparence entre  $630\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$ . L'absorption de la particule y est nulle,  $k_i=0$ .
- Une zone d'absorption entre  $380\text{nm} \leq \lambda \leq 630\text{nm}$ . L'absorption augmente rapidement jusqu'à  $k_i=1$  lorsque la longueur d'onde diminue.

### 2.2.2.1 Zone de diffusion

→ *Évolution de l'efficacité effective de diffusion d'une particule d'hématite.* Étude pour trois rayons moyens :  $\bar{a}=0,05\mu\text{m}$  (Figure 2.18 (a)),  $\bar{a} = 0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.18 (b)) et  $\bar{a} = 0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.18 (c)) et pour trois distributions de tailles.

Dans le cas d'un rayon très petit comparé à la longueur d'onde incidente,  $r = 0,05\mu\text{m}$ , l'augmentation de la largeur de la distribution de taille entraîne une légère augmentation de l'efficacité de diffusion.

Pour un rayon moyen  $a = 0,25\mu\text{m}$ , l'efficacité  $Q_{sca}$  diminue lorsque  $\sigma$  augmente. Ceci est lié au fait que l'on se situe à la fin de la partie ascendante de la première résonance de Mie. Dans cette zone l'augmentation de la largeur de la distribution fait chuter l'efficacité de diffusion.

Enfin pour un rayon de  $a = 0,5\mu\text{m}$ , on observe la disparition de la fine structure d'ondulation lorsque  $\sigma$  croît. Du fait que l'on est au début de la partie décroissante de la première résonance de Mie,  $Q_{sca}$  diminue lorsque  $\sigma$  augmente.

→ *Évolution des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption au sein de*

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

**la couche d'hématite.** Études pour trois rayons moyens :  $\bar{a}=0,05\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (a)),  $\bar{a}=0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (b)) et  $\bar{a}=0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (c)) et pour trois distributions de tailles.

Pour des particules de rayon de  $0,05\mu\text{m}$  (régime de Rayleigh), les tendances sont similaires à celles observées sur les efficacités de diffusion. L'élargissement de la gaussienne entraîne une forte augmentation du coefficient  $S$ , et ceci d'autant plus que la longueur d'onde est faible.

Pour des particules de rayon  $0,25\mu\text{m}$  (régime de Mie), les tendances sont inversement proportionnelles à celles observées sur les efficacités de diffusion. L'augmentation de la largeur de la distribution entraîne une hausse de la valeur de la section efficace de diffusion et, par conséquence, de  $S$ .

Pour des particules de rayon de  $0,5\mu\text{m}$  (régime géométrique), l'influence d'une largeur de distribution en taille est négligeable. La fine structure d'ondulation étant complètement atténuée, la variation du coefficient de diffusion tend à être constant en fonction de la longueur d'onde, pour une largeur de distribution croissante.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire pour trois distributions de tailles* : Figure 2.20 (a) et (b).

Pour des particules de rayon de  $0,05\mu\text{m}$  (régime de Rayleigh), l'élargissement de la gaussienne entraîne la chute des coefficients  $R_{cc}$ , vers la valeur du coefficient à l'interface  $r_c$ , et de  $T_{cc}$  vers 0. En effet, l'augmentation importante du coefficient de diffusion  $S$  avec la distribution de taille induit l'augmentation de l'extinction du faisceau incident lors de sa traversée de la couche.

Pour les particules de plus gros rayon moyen ( $\bar{a} = 0,25\mu\text{m}$  et  $\bar{a} = 1\mu\text{m}$ ) l'effet de l'augmentation de la distribution de taille est similaire au cas Rayleigh : les intensités des flux spéculaires chutent du fait de l'augmentation de l'extinction. Globalement, les intensités réfléchies et transmises tendent à être essentiellement diffuses.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche pigmentaire pour trois distributions* : Figure 2.21 (a) et (b).

Globalement, l'élargissement de la gaussienne conduit à l'augmentation des coefficients de réflexion et de transmission diffus. Cet effet est expliqué par la hausse du coefficient de diffusion,  $S$ , lorsque  $\sigma$  croît. Les tendances entre les évolutions des flux diffus et  $S$  sont identiques.

Qualitativement, les parts réfléchie et transmise pour les particules de rayon moyen  $0,05\mu\text{m}$  sont similaires : en effet, dans le régime de Rayleigh, les flux sont isotropes et donc également répartis vers l'avant et l'arrière.

Pour les particules de plus grande taille, la largeur de la distribution a tendance à moins affecter l'évolution des flux diffus (les propriétés optiques sont indépendantes à la taille dans le régime géométrique).

### 2.2.2.2 Zone d'absorption

→ *Évolution des efficacités effectives de diffusion et d'absorption d'une particule d'hématite* : Étude pour trois rayons moyens :  $\bar{a}=0,05\mu\text{m}$  (cf. figure 2.18 (a)),  $\bar{a}=0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.18 (b)) et  $\bar{a}=0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.18 (c)) et pour trois distributions de tailles.

Lorsque la taille de la particule est faible,  $\bar{a}=0,05\mu\text{m}$ , l'impact de la largeur de la distribution de taille reste minime même si l'on observe une chute de l'efficacité d'absorption pour un fort  $\sigma$ .

Dans le cas de particules plus grosses,  $\bar{a}=0,25\mu\text{m}$  et  $\bar{a}=0,5\mu\text{m}$ , le coefficient  $Q_{sca}$  diminue si l'on se situe au niveau du maxima de la première résonance de Mie ((b)) et inversement si le paramètre de taille correspond à un minima des oscillations de l'efficacité de diffusion dans le cas où  $\sigma=0$  ((c)).

→ *Évolution des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption au sein de la couche d'hématite*. Études pour trois rayons moyens :  $\bar{a}=0,05\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (a)),  $\bar{a}=0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (b)) et  $\bar{a}=0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.19 (c)) et pour trois distributions de tailles.

Pour un rayon de  $0,05\mu\text{m}$ , les tendances sont similaires à celles observées sur les efficacités de diffusion et d'absorption. L'élargissement de la gaussienne entraîne une forte augmentation du coefficient S et K, et ceci d'autant plus que la longueur d'onde diminue.

Pour un rayon de  $0,5\mu\text{m}$ , l'influence d'une largeur de distribution en taille est négligeable. Pour une largeur de distribution croissante, le coefficient de diffusion augmente légèrement et tend à être constant, en fonction de la longueur d'onde.

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire pour trois distributions de tailles* : Figure 2.20 (a) et (b).

Dans le régime de Rayleigh, la couche pigmentaire est quasiment opaque et les valeurs des coefficients  $R_{cc}$  et  $T_{cc}$  tendent vers celles définies au tableau 2.12 pour une extinction ( $K+S$ ) tendant vers  $+\infty$ . Plus la largeur de la distribution est importante, plus l'extinction du faisceau incident est forte en début de zone d'absorption : les flux collimatés sont ainsi déjà égaux à ceux d'une couche opaque et tendent à être constants en fonction de la longueur d'onde.

Les remarques sont relativement similaires pour les particules de plus gros rayon moyen. L'élargissement de la gaussienne entraîne une constance des coefficients  $R_{cc}$  et  $T_{cc}$  en fonction de la longueur d'onde (régime géométrique). Les valeurs de ces coefficients chute avec l'augmentation de  $\sigma$ .

→ *Spectres des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche pigmentaire pour trois distributions de tailles* : Figure 2.21 (a) et (b).

Pour les particules de rayon moyen  $0,05\mu\text{m}$ , la chute des intensités diffusées est importante lorsque la distribution est large. On tend vers un régime de Mie. L'amplitude du bord d'absorption est alors plus important et la diffusion est exacerbée.



## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

Lorsque la taille moyenne des particules augmente, l'influence de la distribution de taille est minime. On observe pas de décalage du bord d'absorption.

### 2.2.2.3 Influence d'une distribution en taille des particules sur la couleur de la couche pigmentaire

À présent nous considérons l'évolution de la réflexion diffuse sur l'ensemble du spectre visible et nous analysons l'influence d'une augmentation de la largeur de la distribution de taille sur la couleur perçue. Les coordonnées colorimétriques sont tracées sur la figure 2.22.

→ **Flux diffus - Régime de Rayleigh** : L'augmentation de la largeur de la distribution de taille entraîne une exacerbation de la diffusion. L'amplitude ainsi que la pente du bord d'absorption augmentent (*ref Annexes-clés de lecture*  $S_{inf} \rightarrow S_{sup}$  et  $C100 \rightarrow C50$ ). Par ailleurs le bord d'absorption est décalé vers de plus grandes longueurs d'onde (*ref Annexes-clés de lecture*  $B_{inf} \rightarrow B_{sup}$ ) Nous obtenons alors un décalage de la teinte du jaune vers le rouge ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la teinte ( $Y \nearrow$ ).

→ **Flux diffus - Régime de Mie** : Les observation sont similaires à celles énoncées précédemment, les variations étant néanmoins moins importantes.

→ **Flux diffus - Régime géométrique** : L'augmentation de la largeur de la distribution de la taille ne provoque quasiment aucune modification sur la pente, la largeur et la position du bord d'absorption. D'un point de vue colorimétrique, les changements sont insignifiants.

2.2.2.4 Figures

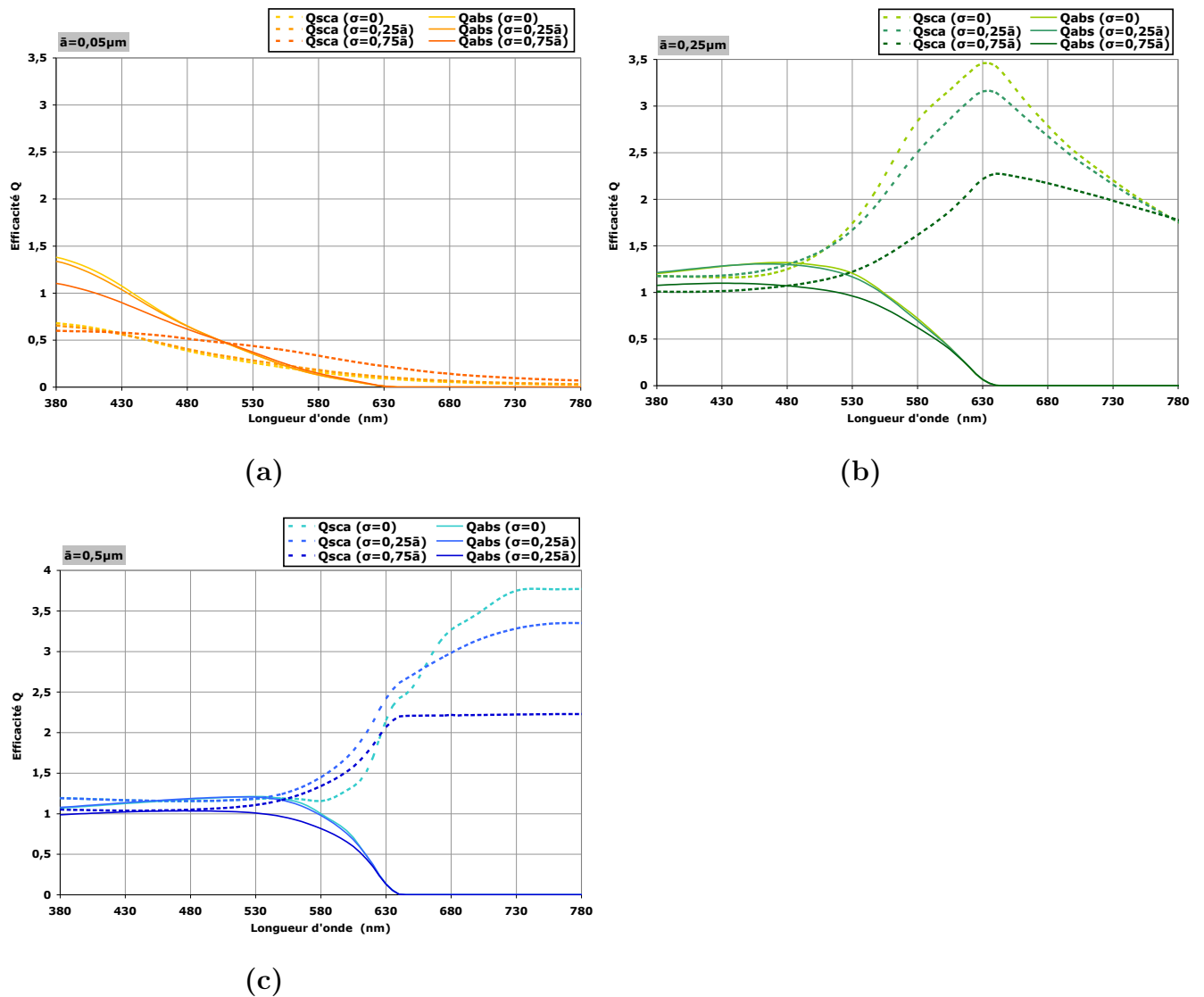


FIGURE 2.18 – Variations des efficacités effectives de diffusion et d’absorption en fonction de la longueur d’onde, pour trois distributions granulométriques : 0,001%, 0,01% et 0,1%. L’indice de la matrice est fixé à 2. Rayon des particules : (a) :  $0,05\mu\text{m}$ , (b) :  $0,25\mu\text{m}$  et (c) :  $0,5\mu\text{m}$ .

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

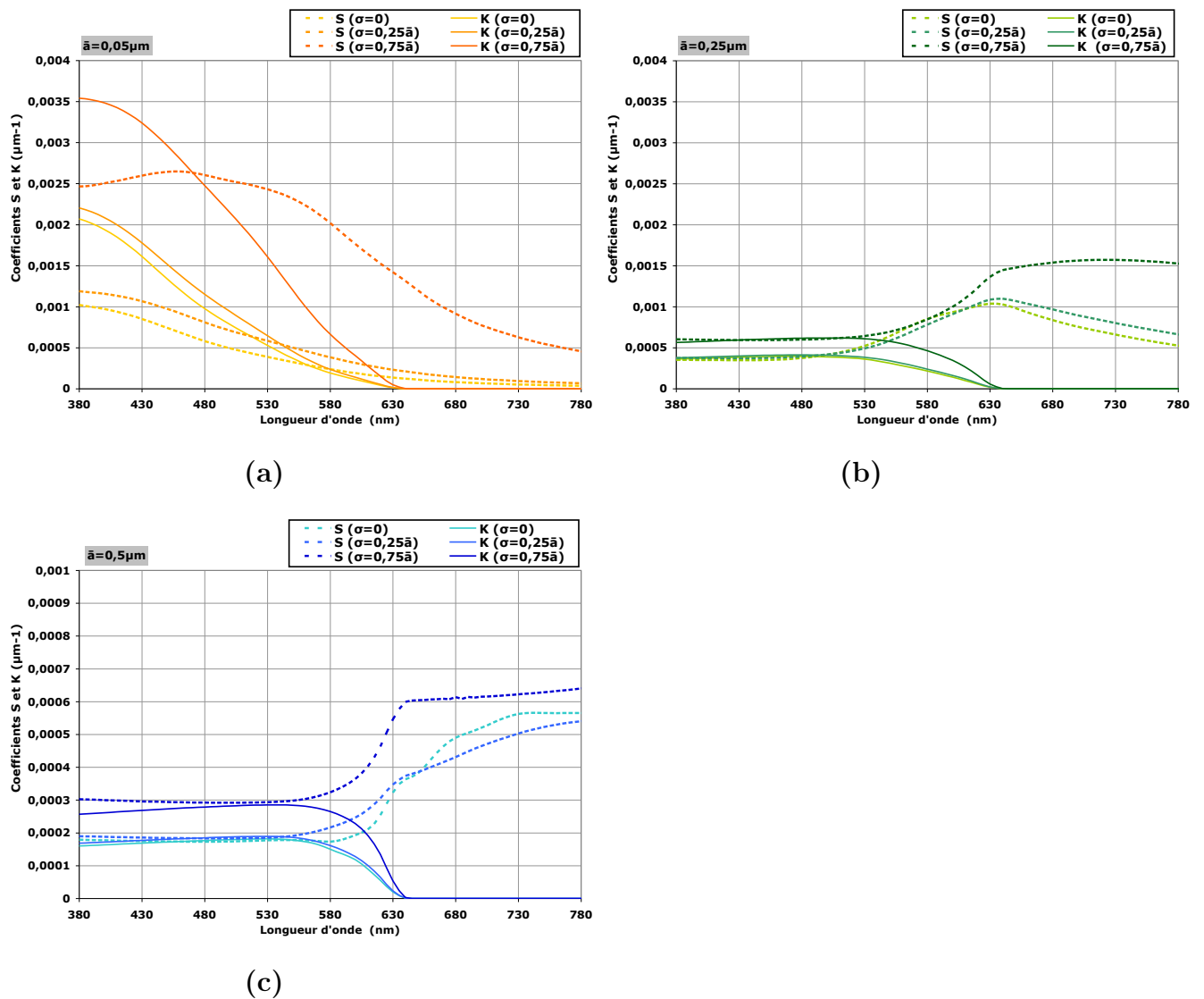
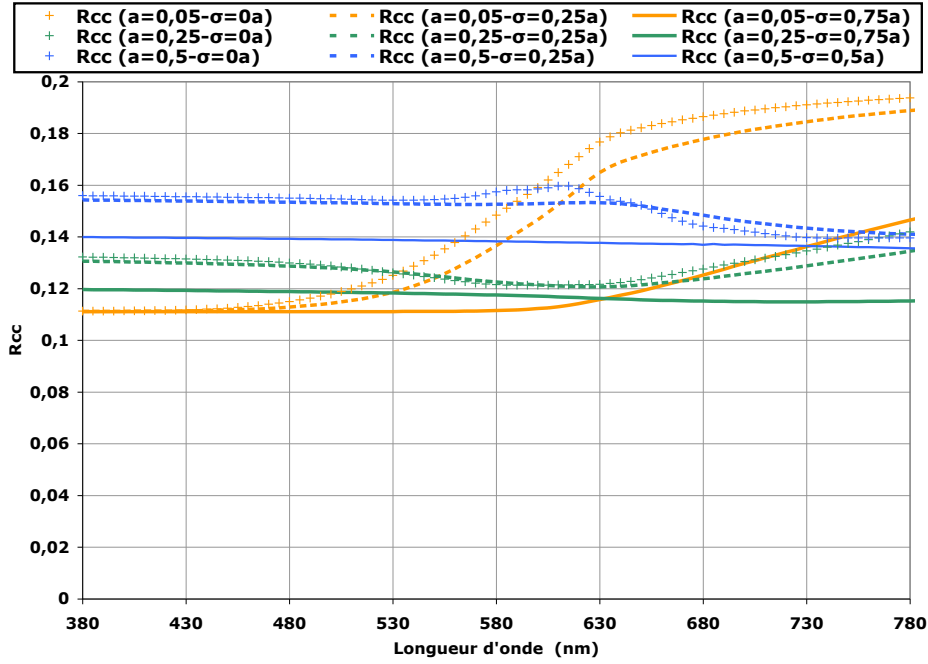
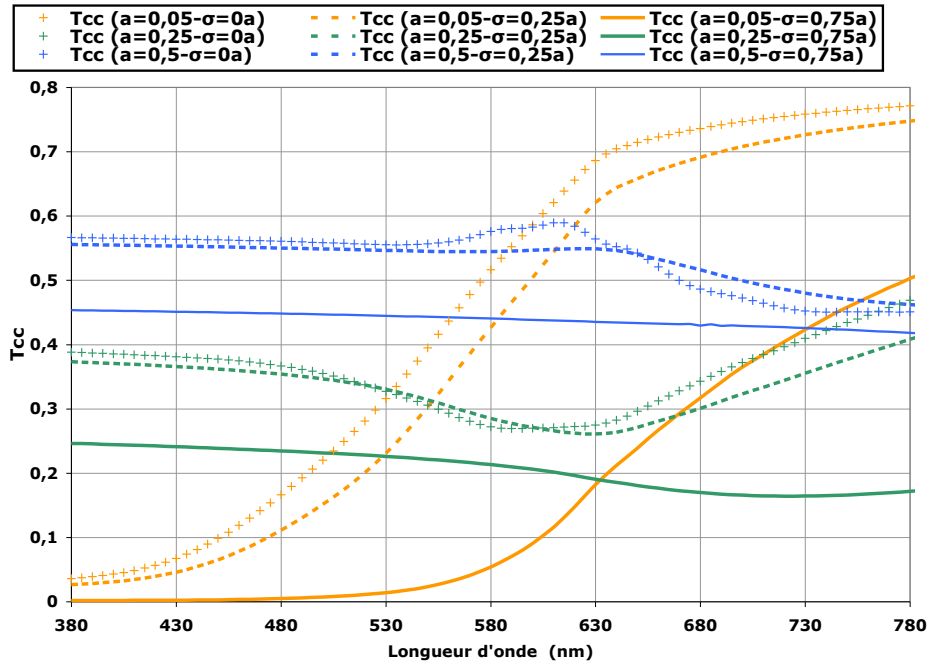


FIGURE 2.19 – Variations des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde, pour trois distributions granulométriques : 0,001%, 0,01% et 0,1%. La concentration en pigments est fixée à 0,01% et l'indice de la matrice à 2. Rayon des particules : (a) :  $0,05\mu\text{m}$ , (b) :  $0,25\mu\text{m}$  et (c) :  $0,5\mu\text{m}$ .



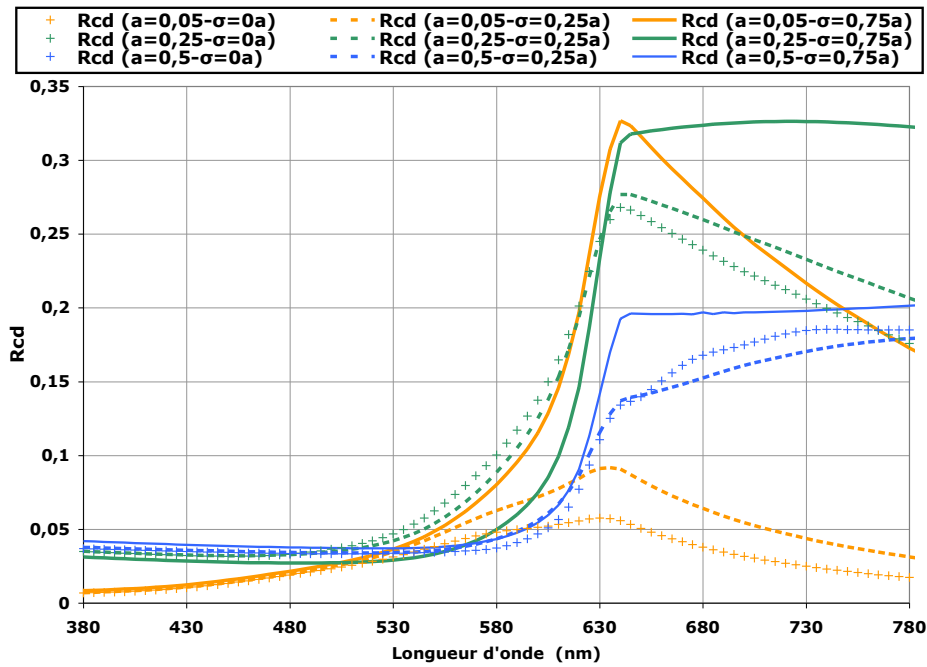
(a)



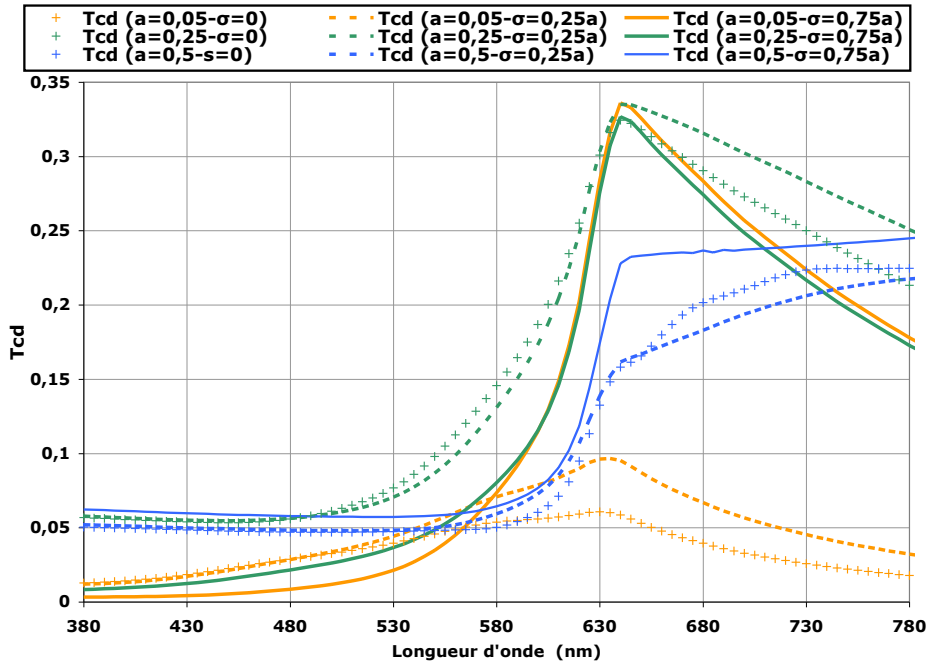
(b)

FIGURE 2.20 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission spéculaires ((a) :  $R_{cc}$ , (b) :  $T_{cc}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour les trois distributions de granulométriques :  $\sigma = 0$ ,  $\sigma = 0,25\bar{a}$  et  $\sigma = 0,75\bar{a}$ . L'épaisseur est fixée à 1mm, la concentration en pigments à 0,01%, l'indice de la matrice à 2 et les trois rayons moyens à  $0,05\mu m$ ,  $0,25\mu m$  et  $0,5\mu m$ .

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE



(a)



(b)

FIGURE 2.21 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission diffus ((a) :  $R_{cd}$  et (b) :  $T_{cd}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour les trois distributions de granulométriques :  $\sigma = 0$ ,  $\sigma = 0,25\bar{a}$  et  $\sigma = 0,75\bar{a}$ . L'épaisseur est fixée à 1mm, la concentration en pigments à 0,01%, l'indice de la matrice à 2 et les trois rayons moyens à  $0,05\mu m$ ,  $0,25\mu m$  et  $0,5\mu m$ .

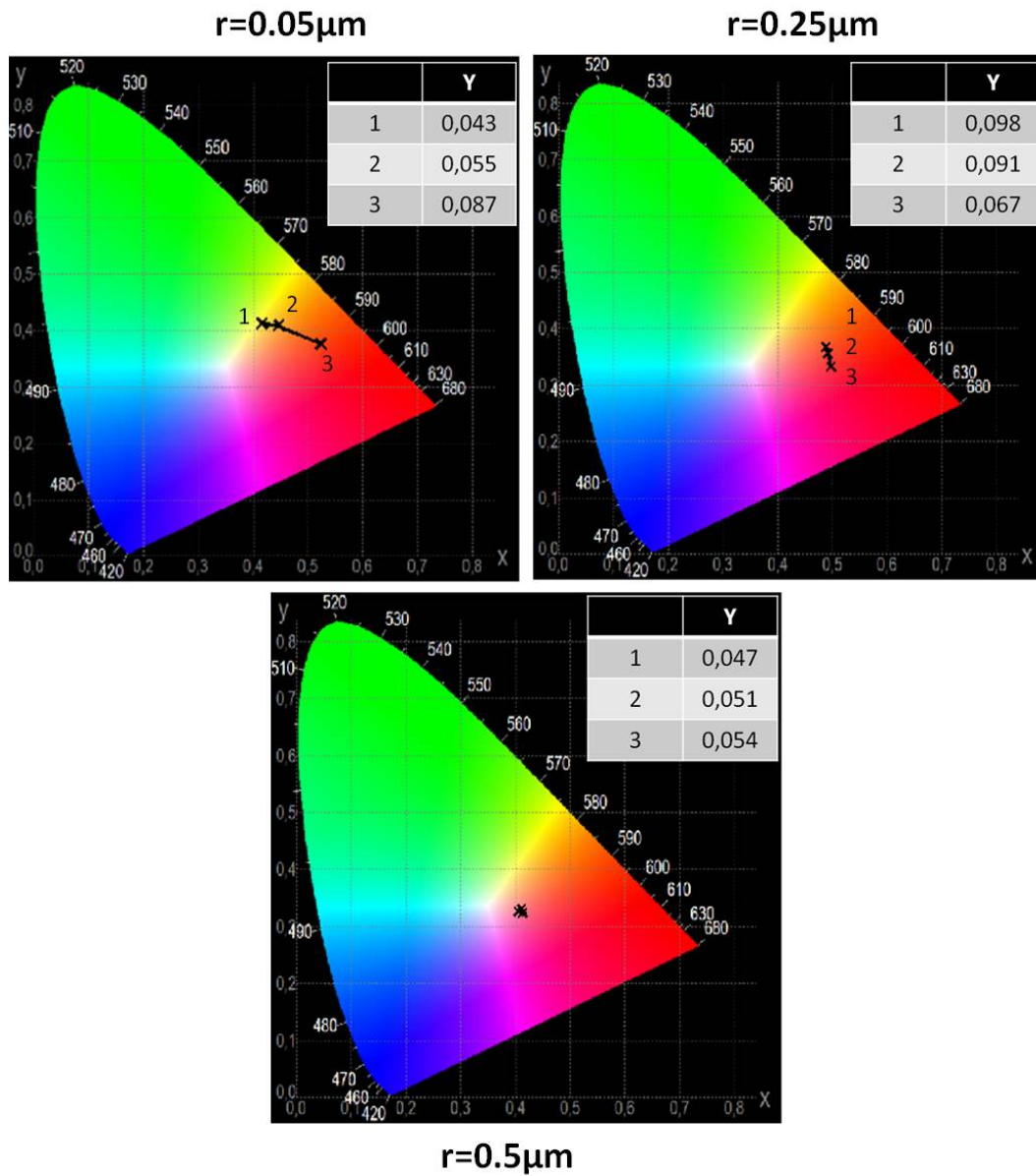


FIGURE 2.22 – Coordonnées colorimétriques associées au spectre  $R_{cd}$  pour 3 rayons différents et 3 distributions de taille (1) :  $0 * a$  ; (2) :  $0,25 * a$  ; (3) :  $0,75 * a$

### 2.2.3 Influence de la concentration volumique en inclusions

Afin de satisfaire aux conditions de validité de l'ETR, les concentrations utilisées pour cette étude sont faibles. Elles permettent par ailleurs de conserver les flux transmis. Les simulations ont été réalisées pour un choix de concentration volumique en inclusions de 0,001%, 0,01% et 0,1% ; tous les autres paramètres restant par ailleurs identiques à ceux définis dans la configuration type.

Les évolutions des efficacités de diffusion et d'absorption ne sont pas fonction de la concen-

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

tration volumique puisqu'elles ne décrivent que l'interaction de la lumière avec une sphère isolée. Nous ne les représenterons donc pas dans cette section.

### 2.2.3.1 Zone de diffusion

→ *Évolution des coefficients de diffusion et d'absorption d'une couche pigmentaire* : Étude pour trois rayons :  $\bar{a} = 0,05\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (a)),  $\bar{a} = 0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (b)) et  $\bar{a} = 0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (c)) et pour trois concentrations : 0.001, 0.01 et 0.1 %.

L'augmentation de la concentration entraîne logiquement une augmentation du coefficient de diffusion.

→ *Évolution des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire pour trois concentrations* : Figure 2.24 (a) et (b).

Pour les trois rayons, la réflexion spéculaire tend vers le coefficient de réflexion à la première interface,  $r_c$  et la transmission spéculaire vers 0. Ceci est dû à la hausse de l'extinction du faisceau incident avec la concentration.

→ *Évolution des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche pigmentaire pour trois concentrations* : Figure 2.25 (a) et (b).

L'augmentation de la concentration entraîne l'augmentation des intensités diffusées.  $R_{cd}$  et  $T_{cd}$  évoluent de façon similaires.

### 2.2.3.2 Zone d'absorption

→ *Évolution des coefficients de diffusion et d'absorption d'une couche pigmentaire* : Étude pour trois rayons :  $\bar{a} = 0,05\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (a)),  $\bar{a} = 0,25\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (b)) et  $\bar{a} = 0,5\mu\text{m}$  (cf. figure 2.23 (c)) et pour trois concentrations.

L'augmentation de la concentration entraîne celle des coefficients de diffusion et d'absorption. Au travers du nombre de particules par unité de volume, S et K sont en effet proportionnels à la concentration. Cette proportionnalité est bien vérifiée pour les trois rayons considérés.

→ *Évolution des coefficients de réflexion et de transmission collimatés de la couche pigmentaire pour trois concentrations* : Figure 2.24 (a) et (b).

La réflexion spéculaire tend vers le coefficient de réflexion à la première interface,  $r_c$  et la transmission spéculaire vers 0 lorsque l'extinction augmente. Pour une forte concentration, la couche devient complètement opaque. Pour les particules de rayon  $0,05\mu\text{m}$  (Rayleigh), les flux collimatés présentent un bord d'absorption net qui portera donc l'information couleur. Lorsque C augmente, on observe un décalage de ce bord vers les grandes longueurs d'onde.

→ *Évolution des coefficients de réflexion et de transmission diffus de la couche*

*pigmentaire pour trois concentrations* : Figure 2.25 (a) et (b).

L'absorption prédomine sur la diffusion dans cette zone. Les intensités des flux diffusés sont négligeables. On retrouve cependant environ 4 à 5 % d'intensité diffusée dans le cas de  $C = 0,01\%$ , car cette valeur n'est, à la fois, ni trop faible (sinon il n'y aurait pas de diffusion) ni trop importante (sinon la couche serait complètement opaque). On obtient une maximisation de la diffusion à ces valeurs de concentration et d'épaisseur. Le bord d'absorption est dans tous les cas clairement marqué et portera donc l'information couleur.

### 2.2.3.3 Influence de la concentration en particules dans le milieu sur la couleur de la couche pigmentaire

À présent nous considérons l'évolution de la réflexion diffuse sur l'ensemble du spectre visible et nous analysons l'influence d'une augmentation de la concentration (ou de façon identique, de l'épaisseur de la couche) sur la couleur perçue. Les coordonnées colorimétriques sont tracées sur la figure 2.26.

→ *Flux diffus - Régime de Rayleigh* : Lorsque la concentration est faible, le bord d'absorption est quasiment inexistant et la réflexion est très faible. La teinte obtenue est de couleur bleue (typique de la diffusion Rayleigh) et sans intensité (quasiment noire). Lorsque la concentration augmente, le bord d'absorption apparaît et  $R_{cd}$  augmente (*ref Annexes-clés de lecture Sinf→Ssup*). On passe ainsi à une couleur verte à rouge. L'intensité et la saturation de la teinte croissent.

→ *Flux diffus - Régime de Mie* : Les résultats sont quasiment similaires à ceux observés dans le régime de Rayleigh. Cependant pour une faible valeur de  $C$ , la diffusion présente un bord d'absorption et la couleur perçue est jaune. L'augmentation de  $C$  entraîne un passage à un rouge assez saturé et relativement lumineux. On observe en effet une hausse de l'intensité diffusée dans la zone absorbante ( $R_{cd}$  (*ref Annexes-clés de lecture R→Asup*)) dans le cas de la concentration 0,01%.

→ *Flux diffus - Régime géométrique* : Les remarques sont similaires à celles que nous venons de définir pour le régime de Mie. L'intensité étant moins importante dans ce cas.



## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

### 2.2.3.4 Figures

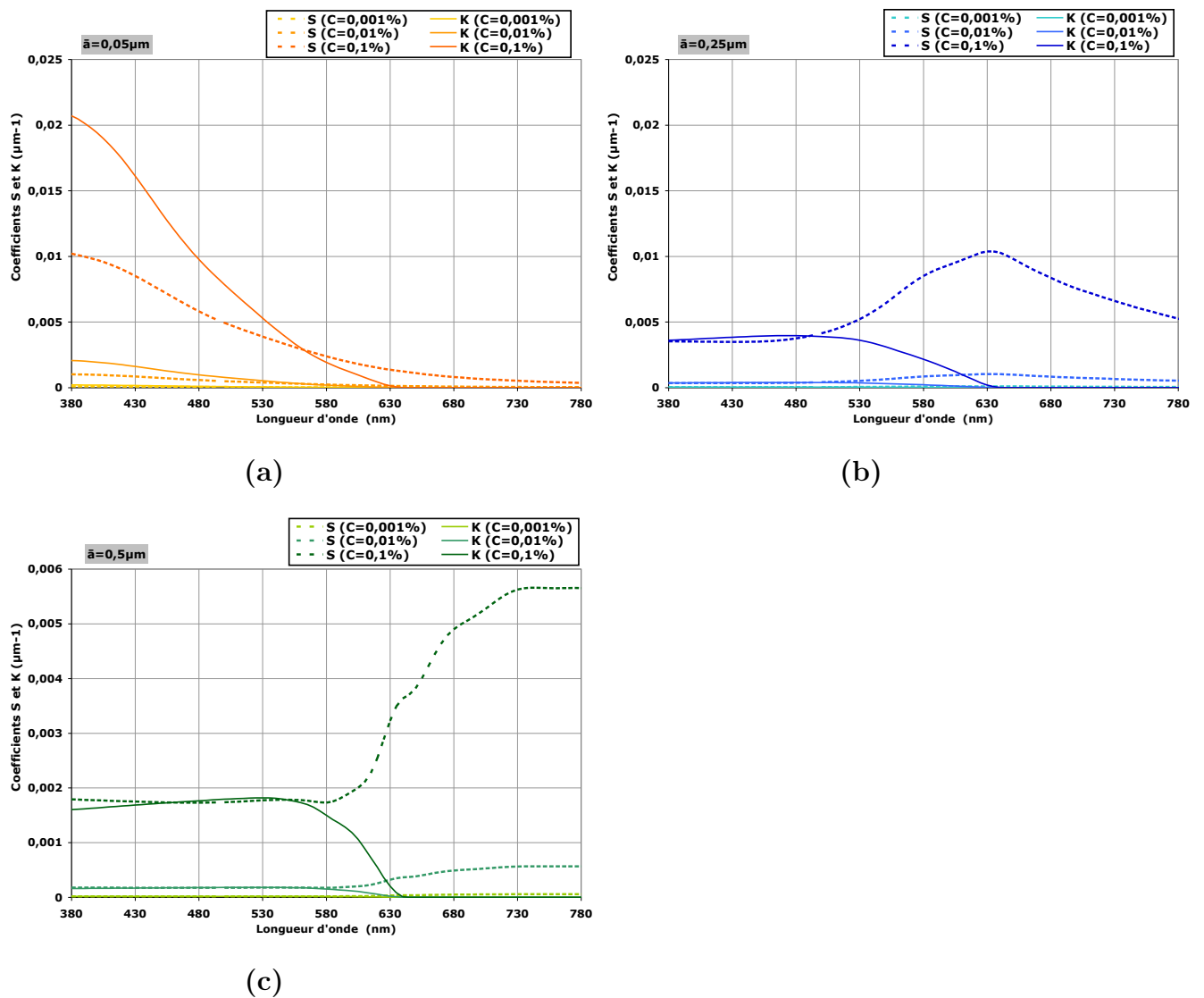
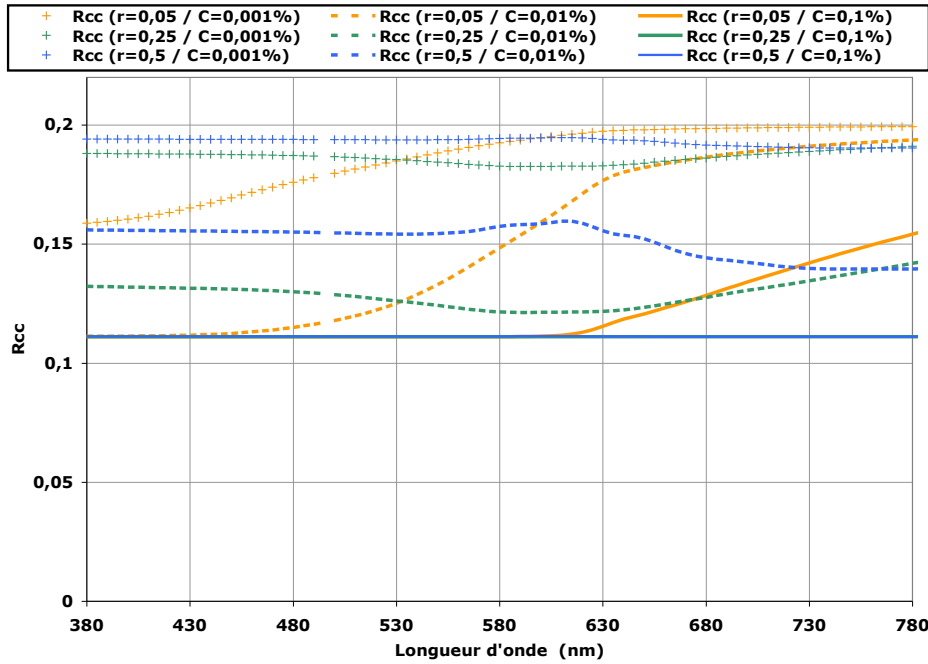
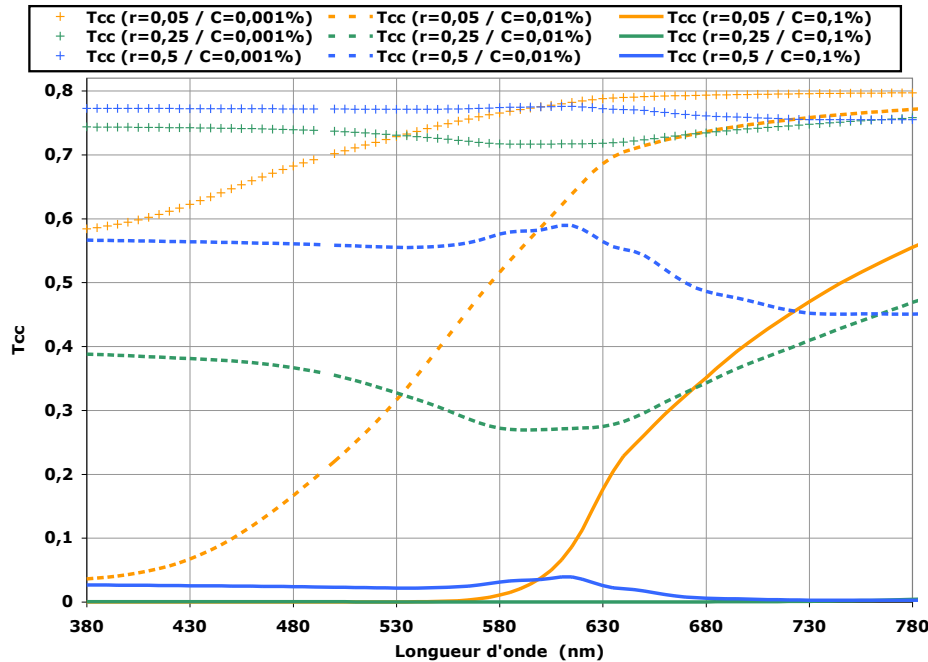


FIGURE 2.23 – Variations des coefficients de diffusion et d'absorption de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde, pour trois concentrations : 0,001%, 0,01% et 0,1%. L'indice de la matrice est égal à 2. Rayon des particules : (a) :  $0,05\mu\text{m}$ , (b) :  $0,25\mu\text{m}$  et (c) :  $0,5\mu\text{m}$ .



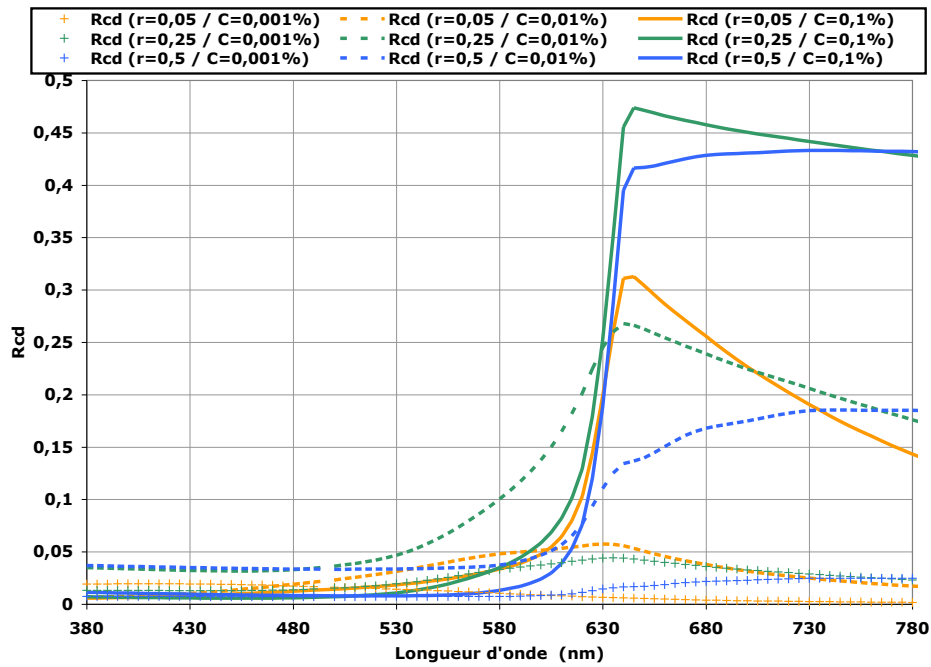
(a)



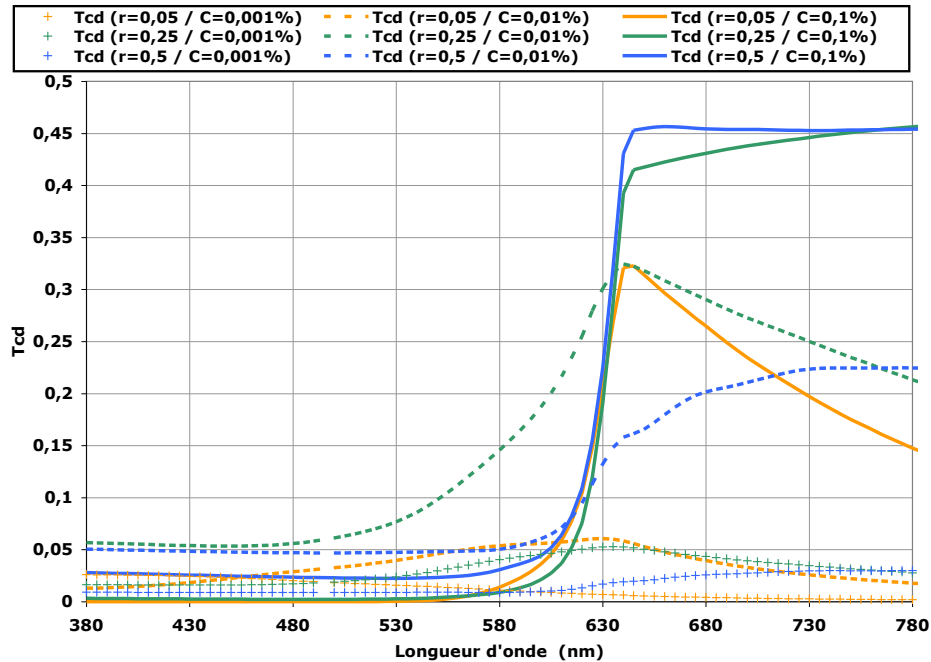
(b)

FIGURE 2.24 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission spéculaires ((a) :  $R_{cc}$ , (b) :  $T_{cc}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour trois concentrations : 0,001%, 0,01% et 0,1%. L'épaisseur est fixée à 1mm, l'indice de la matrice à 2 et les rayons de la particule à 0,05 $\mu m$ , 0,25 $\mu m$  et 0,5 $\mu m$ .

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE



(a)



(b)

FIGURE 2.25 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission diffus ((a) :  $R_{cd}$  et (b) :  $T_{cd}$ ) de la couche pigmentaire en fonction de la longueur d'onde. Évolution pour trois concentrations : 0,001%, 0,01% et 0,1%. L'épaisseur est fixée à 1mm, l'indice de la matrice à 2 et les rayons de la particule à 0,05 $\mu m$ , 0,25 $\mu m$  et 0,5 $\mu m$ .

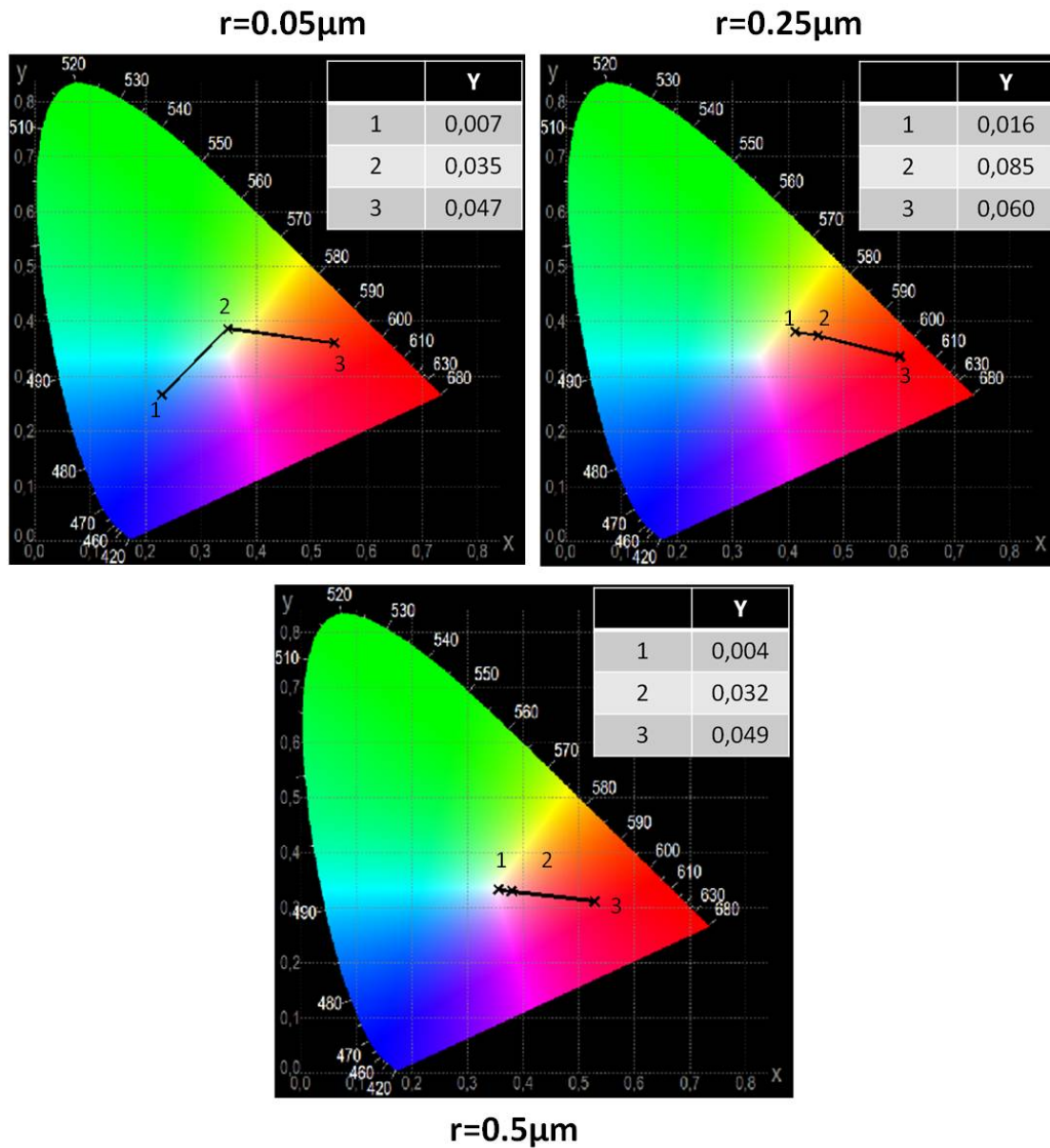


FIGURE 2.26 – Coordonnées colorimétriques associées au spectre de réflexion diffuse,  $R_{cd}$  de la couche pigmentaire pour les trois rayons étudiés et trois concentrations : (1) :  $C=0,001\%$  ; (2) :  $C=0,01\%$  ; (3) :  $C=0,1\%$

## 2.2.4 Remarques

### 2.2.4.1 Remarque sur l'influence de l'épaisseur de la couche pigmentaire

Nous n'avons pas modélisé l'influence de l'épaisseur de la couche pigmentaire. En effet, l'augmentation de l'épaisseur à concentration volumique et rayon constants traduit une augmentation du nombre d'inclusions au sein du milieu diffusant. Du point de vue des spectres de réflexion et de transmission, ainsi que des résultats colorimétriques, les résultats obtenus suite

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

à une augmentation de l'épaisseur sont identiques à ceux obtenus suite à l'augmentation de la concentration volumique.

Pour illustrer cette remarque, nous simulons une augmentation de la concentration en pigments d'hématite de rayon  $0,25\mu\text{m}$  baignant dans un milieu d'indice  $n_{mat} = 2$ , compensée par une chute de l'épaisseur du milieu. L'épaisseur n'intervenant qu'aux calculs des coefficients de réflexion et de transmission de la couche colorée, nous ne représentons que  $R_{cc}$ ,  $R_{cd}$ ,  $T_{cc}$  et  $T_{cd}$  en fonction de la longueur d'onde. Dans le premier cas, la concentration est fixée à  $0,001\%$  et l'épaisseur à  $1\text{mm}$  (cf. figure 2.27) et dans le deuxième cas l'augmentation de la concentration à  $0,01\%$  est équilibrée par une chute de l'épaisseur à  $0,1\text{mm}$  (cf. figure 2.28).

Dans les deux cas, le produit de la concentration avec l'épaisseur est identique et les spectres obtenus analogues. Cela traduit une interaction similaire de la lumière avec la couche contenant les inclusions d'hématite.

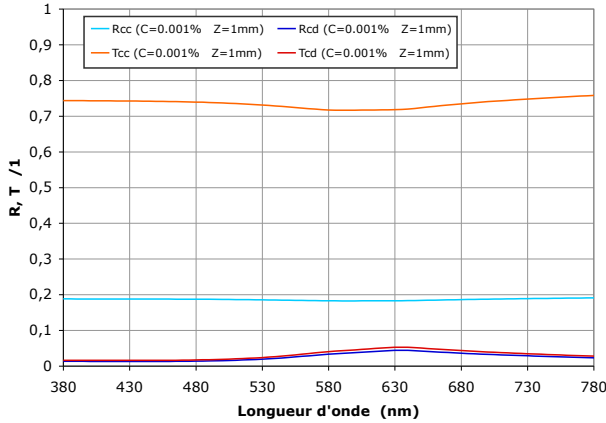


FIGURE 2.27 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission de la couche pigmentaire, en fonction de la longueur d'onde. La concentration en inclusion d'hématite est fixée à  $C=0,001\%$ , l'épaisseur à  $Z=1\text{mm}$ , l'indice de la matrice à 2 et le rayon à  $0,25\mu\text{m}$ .

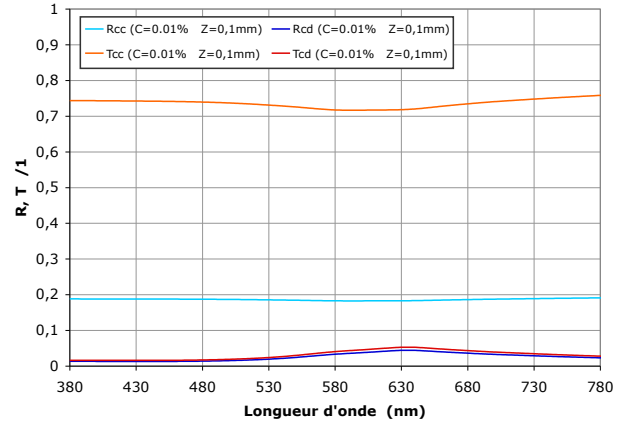


FIGURE 2.28 – Variations des coefficients de réflexion et de transmission de la couche pigmentaire, en fonction de la longueur d'onde. La concentration en inclusion d'hématite est fixée à  $C=0,01\%$ , l'épaisseur à  $Z=0,1\text{mm}$ , l'indice de la matrice à 2 et le rayon à  $0,25\mu\text{m}$ .

### 2.2.4.2 Remarque sur la valeur de $\varepsilon$

L'ensemble des simulations a été effectué avec un paramètre  $\varepsilon$  constant dans tout le domaine spectral considéré. Rigoureusement, il aurait été nécessaire d'envisager sa variation avec la longueur d'onde car l'évolution du paramètre de taille influence directement l'isotropie de la diffusion au sein du milieu. L'impact des variations de  $\varepsilon$  sur les résultats présentés reste du second ordre par rapport à l'impact des paramètres principaux considérés (taille, distribution, concentration). Nous ne l'avons donc pas pris en compte.

## CONCLUSION - Première partie

Cette partie nous a permis d'aborder les processus physiques mis en jeu lors de l'interaction de la lumière avec une particule diffusante (chapitre 1) et avec un milieu contenant des particules aléatoirement réparties (chapitre 2)

A l'échelle d'un diffuseur, la théorie de Mie est développée. Une série de simulation a été effectuée afin de mettre en avant les paramètres pertinents influant sur les phénomènes de diffusion et d'absorption :

- les grandeurs intrinsèques, telles les parties réelle et imaginaire de l'indice optique de la particule et de son milieu environnant ;
- la grandeur extrinsèque, telle que la taille du diffuseur.

A l'échelle d'un ensemble de diffuseurs, la modélisation des propriétés optiques de la couche colorée dans la gamme de longueurs d'onde du visible, donc en tenant compte du changement de régime entre la zone de diffusion et la zone d'absorption, s'avère plus complexe. A l'aide du formalisme du transfert radiatif résolu par la méthode 4-flux, nous avons mis en avant le rôle déterminant des paramètres extrinsèques au diffuseur sur l'aspect coloré d'une couche pigmentaire.

Les principaux résultats à retenir sont détaillés dans les points suivants :

- A concentration constante, l'augmentation de la taille de la particule induit un décalage du bord d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, effet de rougissement, puis la couleur tend vers le blanc lorsque le rayon devient trop important. Il existe ainsi une taille pour laquelle on obtient une optimisation de la teinte, de sa saturation et de sa luminosité. On observe alors un phénomène de résonance entre l'onde incidente et l'onde diffusée, traduite par une maximisation des sections efficaces de diffusion et d'absorption. Les coefficients de réflexion et de transmission (si la concentration et l'épaisseur restent relativement faibles) sont alors exacerbés. Dans le cas précis de pigment d'hématite traité dans le chapitre IV, la taille optimale est de l'ordre de  $0,25\mu m$ .
- La hausse de la concentration en pigment dans le milieu, ou de l'épaisseur de la couche, conduit généralement à une saturation plus importante de la teinte de la couche. Pour des rayons critiques (régimes de Rayleigh ou de Mie), la teinte peut elle aussi être affectée par un décalage du bord d'absorption vers de plus grandes longueurs d'ondes. Si la concentration, ou l'épaisseur, devenait trop importante, la teinte et la saturation ne varient plus mais le milieu tend à s'assombrir en réflexion et devenir opaque en transmission.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence un phénomène lié à l'influence de la taille de l'inclusion. Nous avons remarqué que lorsque celle-ci est de l'ordre de grandeur de la longueur de l'onde lumineuse incidente (régime de Mie), les flux spéculaires sont constants sur l'ensemble du spectre. Le bord d'absorption est uniquement marqué sur les flux diffus. Ce sont donc les flux diffus qui portent l'information couleur. Dans le cas de tailles plus petites, les flux spéculaires ne sont plus constants et leurs variations sont dues à la conjugaison des phénomènes de diffusion Rayleigh et du bord d'absorption. Si cette remarque semble évidente au regard des simulations effectuées, elle n'apparaît cependant pas dans la littérature.

## 2.2. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES EXTRINSÈQUES D'UNE COUCHE PIGMENTAIRE

---

L'ensemble des simulations effectuées dans cette partie ont clairement montré que les spectres de réflexion et de transmission et donc de la couleur d'une couche pigmentaire sont fortement dépendants des paramètres géométriques, qualifiés ici d'extrinsèques (taille, distribution de taille des pigments et concentration). L'identification non ambiguë des pigments composant la couche pigmentaire à partir de ses propriétés optiques devra donc se baser exclusivement sur les seules propriétés intrinsèques de ces pigments, à savoir leur indice optique complexe.

La caractérisation de cet indice sera donc le sujet de la seconde partie de ce manuscrit. Nous y définirons une méthodologie générale permettant de le calculer et nous présenterons son application au cas concret d'un pigment : le cinabre.

## Deuxième partie

### Étude de la diffusion de la lumière - PROBLÈME INVERSE -





# Chapitre 3

## Généralités

### Introduction

Jusqu'à présent, nous avons démontré la nécessité de caractériser un matériau granulaire par son indice optique complexe seul paramètre intrinsèque au matériau au regard de ses propriétés optiques.

La détermination de l'indice optique d'un matériau cristallin à l'état de monocristal peut de faire théoriquement, par le calcul *ab initio*, ou à partir de la structure des bandes électroniques du matériau. Elle se fait plus couramment et, en général, plus précisément à partir de mesures optiques expérimentales.

Lorsque le matériau est sous forme polycristalline ou à plus forte raison granulaire, le problème se complique et les méthodes théoriques, déjà peu précises dans le calcul de la valeur absolue de l'indice du monocristal, se révèlent alors totalement inefficaces.

C'est donc ce problème que nous poserons tout d'abord dans ce chapitre. Nous concluons que sa solution impose d'avoir recours à des méthodes expérimentales. Nous en avons retenu deux :

- La méthode des liquides d'indice
- La méthode dite d'inversion

La technique des liquides d'indices consiste à plonger les grains de pigments dans un liquide et à ajuster l'indice du liquide jusqu'à atteindre un minimum de diffusion du mélange (liquide/inclusions). Ce minimum de diffusion traduit un accord d'indices entre le liquide et la particule et l'on peut ainsi définir l'indice de la particule comme égal à l'indice du liquide utilisé. Cependant si cette technique est parfaitement adaptée à l'étude des matériaux granulaires non-absorbants [18] [20] [25], elle s'avère inappropriée à l'étude des pigments qui sont des particules absorbantes dans le visible. De plus, pour des liquides d'indices supérieurs à 1,780, les liquides sont instables, ont tendance à noircir et leur emploi s'avère alors très délicat. Cette méthode n'est donc pas adaptée à notre problématique.

La technique dite d'inversion est quant à elle plus appropriée. Elle consiste à partir de mesures optiques de réflexion et de transmission spéculaires et diffuses sur des dispersions des pigments dans une matrice connue, de remonter à leur indice complexe. Il s'agit donc de remonter à l'envers les calculs directs présentés en première partie de ce travail. Dans le cadre de la théorie de Mie suivie du modèle 4-flux, il s'agit donc d'inverser tout d'abord le modèle 4-flux, puis le calcul de Mie.

Les recherches d'algorithmes autour de l'inversion du calcul de Mie sont rares, voire inexistantes dans le domaine des pigments.

En revanche, elles sont plus courantes dans le domaine de la recherche environnementale (analyse d'aérosols, de particules atmosphériques, etc.). Les indices optiques des particules étudiées sont généralement connus, et l'objectif de ces travaux est de déterminer la granulométrie des particules responsables de la diffusion à une longueur d'onde donnée [39] [23] [27] [7]. En général les particules qui sont considérées sont non-absorbantes, le calcul est réalisé à une longueur d'onde et la méthode expérimentale est basée sur la seule mesure de l'indicatrice de diffusion.

C'est donc face à l'absence de méthodes et d'études effectuées sur des particules de type pigment et sur une large gamme spectrale que la problématique de la thèse est envisagée.

Dans un premier temps, nous discuterons donc de la notion de paramètre intrinsèque pour l'indice de matériaux de type pigments.

Ensuite, nous détaillerons la méthodologie que nous avons mise en place afin de remonter à la valeur de l'indice optique à partir des coefficients de réflexion et de transmission mesurés par spectrophotométrie couplée à une sphère d'intégration. Nous insisterons sur les principales difficultés rencontrées à chacune des étapes de l'inversion numérique lors de l'étude d'un cas concret : le cinabre.

## 3.1 Indice optique complexe, paramètre intrinsèque

Cette section a pour but d'introduire la notion d'indice optique de matériaux granulaires. Les deux questions principales étant :

- Peut-on considérer que l'indice optique est le même pour un matériau sous sa forme massive que sous sa forme broyée ?
- Jusqu'à quel point peut-on considérer l'indice optique comme un paramètre intrinsèque ?

Prenons l'exemple des pigments minéraux qui nous intéressent dans le cadre de ce travail. Un pigment est un polycristal, constitué de petits cristaux (cristallites) de taille et d'orientation variées.

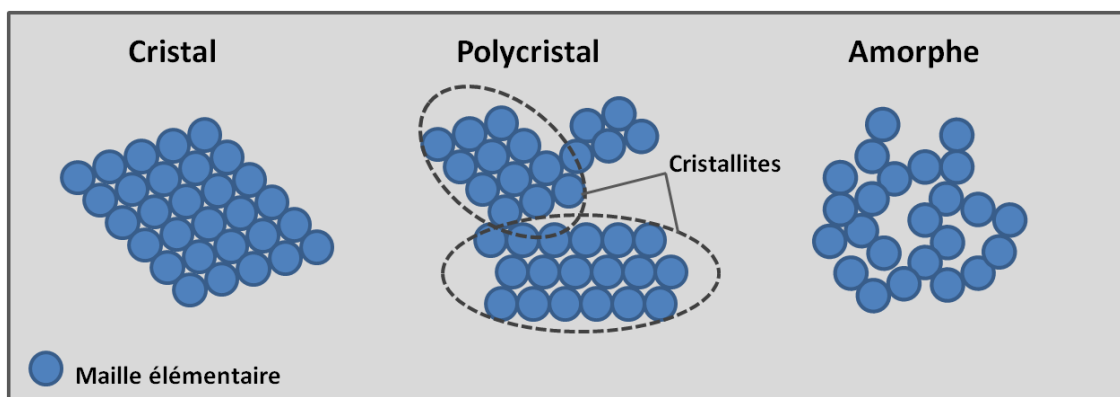


FIGURE 3.1 – Organisation des molécules dans la matière cristalline, polycristalline et amorphe.

Par rapport au monocristal, le polycristal comporte de nombreux défauts, joints de grains, porosité et éventuellement impuretés (composés étrangers), qui font que son indice optique est différent de celui du monocristal.

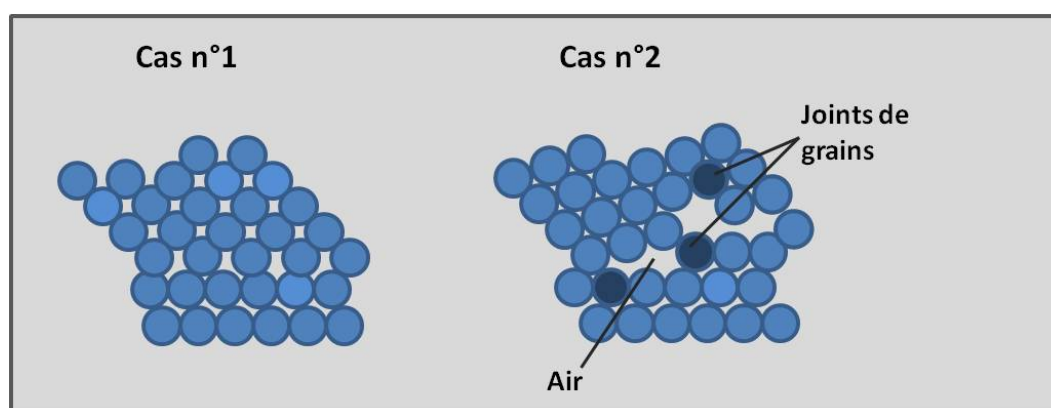


FIGURE 3.2 – Deux cas différents d'arrangements de cristallites dans une matière polycristalline.

Dans le cas n°1, schéma d'un polycristal idéal sans défauts, l'indice optique de l'ensemble peut être estimé égal à la moyenne des indices optiques des directions principales (dans le cas général d'un cristal anisotrope).

En revanche, le polycristal n°2 présente de nombreux défauts. L'estimation de l'indice optique s'avère alors plus complexe et son calcul ne peut pas se limiter à la moyenne des indices du cristal, car il faut l'évaluer comme un indice effectif du polycristal et de ses défauts. La variation de la valeur de l'indice optique, pour un même matériau mais sous des formes cristallines différentes, peut alors être importante.

Prenons l'exemple d'une étude réalisée sur des couches minces de dioxyde de Titane  $TiO_2$  [29] obtenues par voie sol-gel à différentes températures de recuit et différentes trempes. Selon la température du recuit, les phases de cristallisation sont différentes (cf. figure 3.3 a). Pour chaque température de recuit et chaque trempe des spectres de transmission sont mesurés (cf. figure 3.3 b) afin de calculer l'indice de réfraction et la porosité (cf. figure 3.3 c).

### 3.1. INDICE OPTIQUE COMPLEXE, PARAMÈTRE INTRINSÈQUE

L'indice de réfraction des couches minces de  $TiO_2$  augmente en fonction de l'élévation de la température et du nombre de trempages alors que la porosité diminue. Les valeurs de l'indice calculées varient entre 1,93 et 2,37. Dans cette étude, l'augmentation de l'indice est principalement due à la densification des couches d'oxydes de titane et à la disparition de la porosité lors des différents traitements en température.

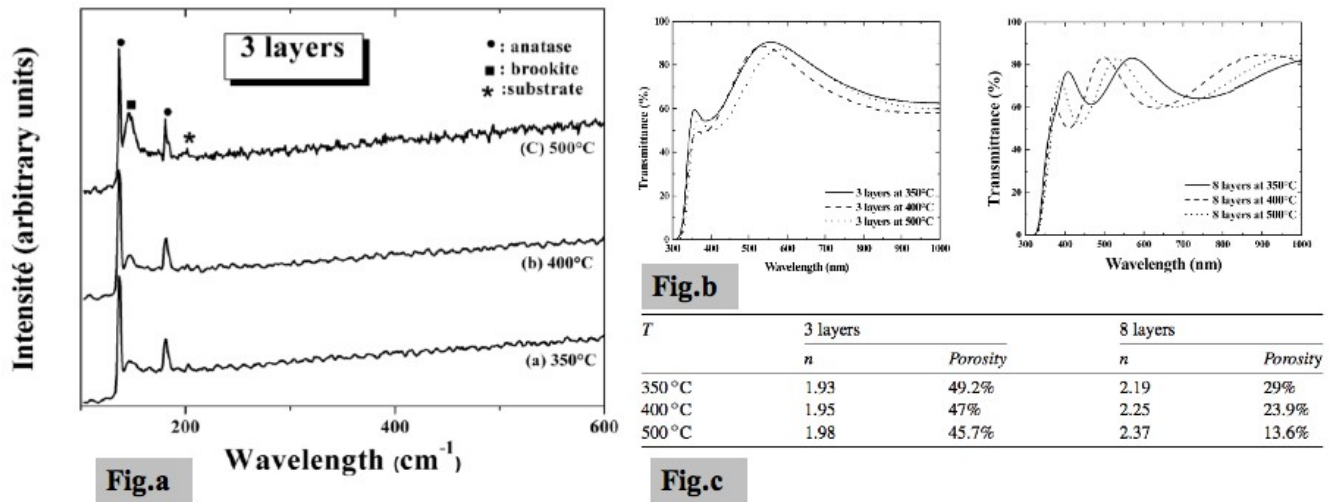


FIGURE 3.3 – Fig.a : Spectres Raman des couches minces de  $TiO_2$  obtenues pour 3 trempes et différentes températures de recuit 350°C(a), 400°C(b) et 500°C(c). Fig.b : Spectres de transmission obtenus pour 3 et 8 trempes, aux trois températures de recuit. Fig.c : Variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de la porosité ( $p$ ) des couches minces de  $TiO_2$ .

Les pigments sont quant à eux des cristallites ou des ensembles de cristallites. Qu'ils soient naturels ou synthétiques, ils peuvent contenir de nombreux défauts, avoir une porosité non négligeable, etc. Le pigment de Malachite étudié (cf. figures 3.4 et 3.5) présente un agencement plus ou moins désorganisé de polycristaux épais dans les dimensions variant entre  $10\mu m$  et  $40\mu m$ , pour les plus gros grains, et une infinité de petits grains de tailles nanométrique.

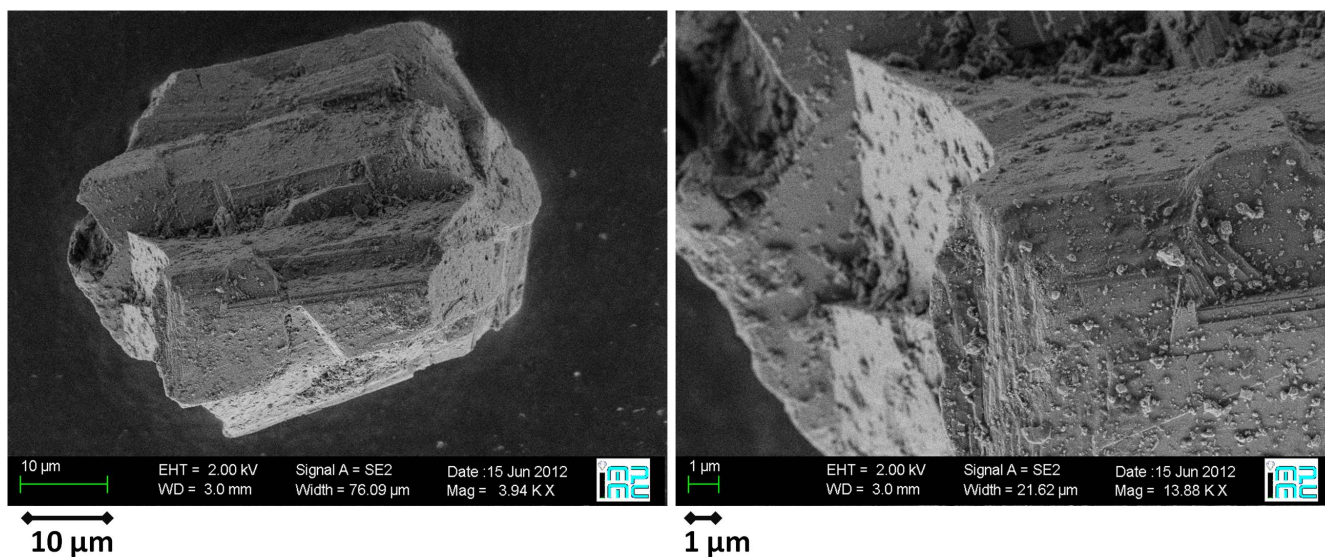


FIGURE 3.4 – Clichés d'un gros pigment de malachite obtenus par microscopie électronique à balayage. La photo de gauche représente une vue d'ensemble d'un pigment, et la photo de droite est une vue zoomée sur une arête du pigment. Crédit photos : Dominique Demaille et Raphaëlle Jarrige - INSP/UPMC.

Dans le cas d'un pigment de cinabre, les observations sont similaires à celles décrites pour le pigment de malachite. On retrouve un agencement de polycristaux épais de 1 à plusieurs  $\mu m$  ainsi que de très nombreux petits polycristaux de quelques nanomètres. Néanmoins, on remarque la présence de nombreuses failles à la surface du pigment, qui doivent induire une certaine porosité.

### 3.2. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'INDICE DES MATÉRIAUX GRANULAIRES

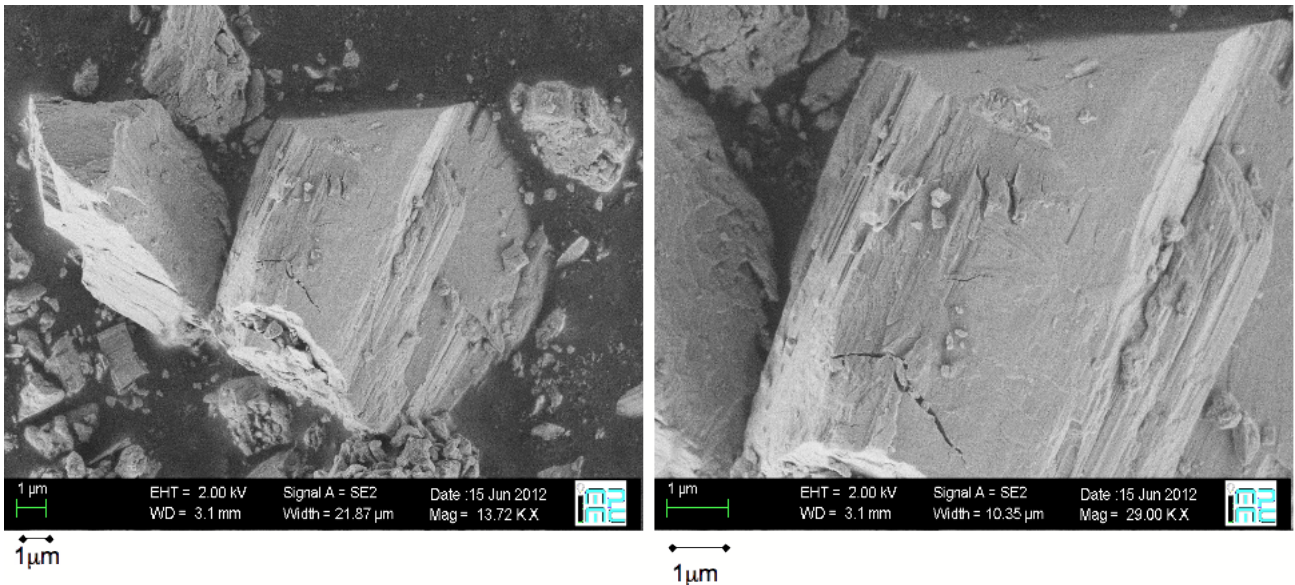


FIGURE 3.5 – Clichés d'un gros pigment de cinabre obtenus par microscopie électronique à balayage. La photo de gauche représente une vue d'ensemble du pigment, et la photo de droite est une vue zoomée sur une des faces du pigment. Crédit photos : Dominique Demaille et Raphaëlle Jarrige - INSP/UPMC.

L'indice optique complexe d'un pigment est, et doit alors être, considéré comme différent de celui déterminé sous sa forme cristalline.

## 3.2 Méthodes de détermination de l'indice des matériaux granulaires

D'un point de vue général, la méthode que nous avons mise en place afin de déterminer l'indice optique complexe est décrite dans le schéma suivant :

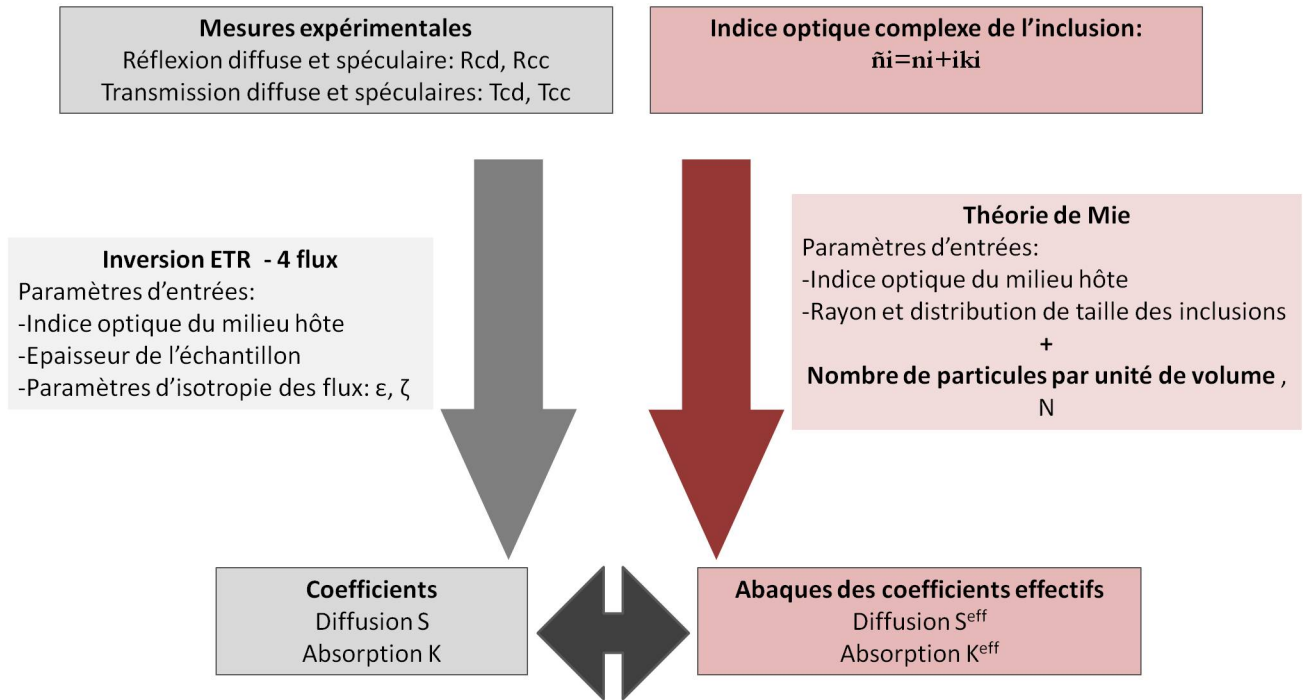


FIGURE 3.6 – Méthode de détermination de  $S$  et  $K$  à partir des mesures optiques (à gauche), puis comparaison avec les abaques de  $S$  et  $K$  théoriques calculés à partir de différentes valeurs de l'indice optique de l'inclusion (à droite).

La méthode est scindée en deux étapes.

La première étape (en grisé sur la figure 3.6) est celle de l'inversion de l'Equation du Transfert Radiatif dans sa résolution 4-flux. Les coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , sont calculés à partir des mesures de réflexion et de transmission diffuses et spéculaires. L'appareil utilisé pour les mesures est un spectrophotomètre Cary 5000, couplé à une sphère d'intégration.

Le système de deux équations permettant la résolution est une combinaison entre une équation relative à un flux diffus ( $R_{cd}$  ou  $T_{cd}$ ) et une équation relative à un flux spéculaire ( $R_{cc}$  ou  $T_{cc}$ ). Les paramètres d'entrée à définir lors de l'inversion de l'ETR sont : l'indice optique complexe du milieu hôte,  $n_{mat}$ , l'épaisseur de l'échantillon,  $Z$ , les coefficients d'isotropie des flux,  $\epsilon$ ,  $\zeta_c$  et  $\zeta_d$ , ainsi que la valeur du coefficient de réflexion diffus à l'interface  $r_d$ . On se rend aisément compte que l'inversion de l'ETR, au travers des coefficients  $\epsilon$ ,  $\zeta_c$  et  $r_d$ , est indirectement fonction du rayon  $a$  de l'inclusion qui peut être caractérisé expérimentalement et de son indice optique complexe  $\tilde{n}_i$  que l'on cherche justement à déterminer. L'optimisation de ces coefficients fera donc l'objet d'une étude détaillée lors de la résolution inverse de l'ETR pour un cas concret.

La seconde étape (en rosé sur la figure 3.6) permet de déterminer à partir d'abaques les deux composantes de l'indice optiques complexe de l'inclusion. Elle consiste à calculer par la voie "directe" (Mie et ETR) les coefficients de diffusion,  $S_{theorique}$ , et d'absorption,  $K_{theorique}$ , à partir de multiples valeurs du couple indice optique complexe de l'inclusion. Les paramètres



### 3.2. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'INDICE DES MATÉRIAUX GRANULAIRES

d'entrées seront ceux définis lors de la caractérisation de l'échantillon : Taille et distribution de taille des inclusions, indice optique complexe de la matrice hôte, concentration en inclusions dans le milieu.

L'objectif est de définir les ensembles de solutions vérifiant les valeurs de  $S$  et  $K$  déterminées à partir des mesures expérimentales. Par exemple, dans le cas de la valeur du coefficient de diffusion  $S_{thorique}$  (cf. figure 3.7 (a)), l'ensemble des valeurs vérifiant la valeur de  $S$  déterminée expérimentalement, est représenté par une droite. Si l'on obtient une indétermination sur la valeur de  $k_i$ , on peut en revanche borner la valeur de  $n_i$ . La méthode est similaire dans le cas du coefficient d'absorption,  $K_{thorique}$  (cf. figure 3.7 (b)). Cependant, c'est la composante réelle de l'indice  $n_i$  qui est ici indéterminée. La valeur de  $k_i$  pourra quant à elle être bornée.

Le coefficient de diffusion apparaît comme plus sensible à l'indice de réfraction, et le coefficient d'absorption à l'absorption de la particule.

Les simulations effectuées concernent l'interaction d'une onde lumineuse ( $\lambda = 780nm$ ) avec une couche contenant des inclusions de rayon moyen  $\bar{a} = 0,336\mu m$  et de distribution  $\sigma = 0,162\mu m$ . Les inclusions sont dispersées en faible concentration ( $C = 0,0313\%$ ) dans un milieu d'indice optique  $n_{mat} = 1,59$ .

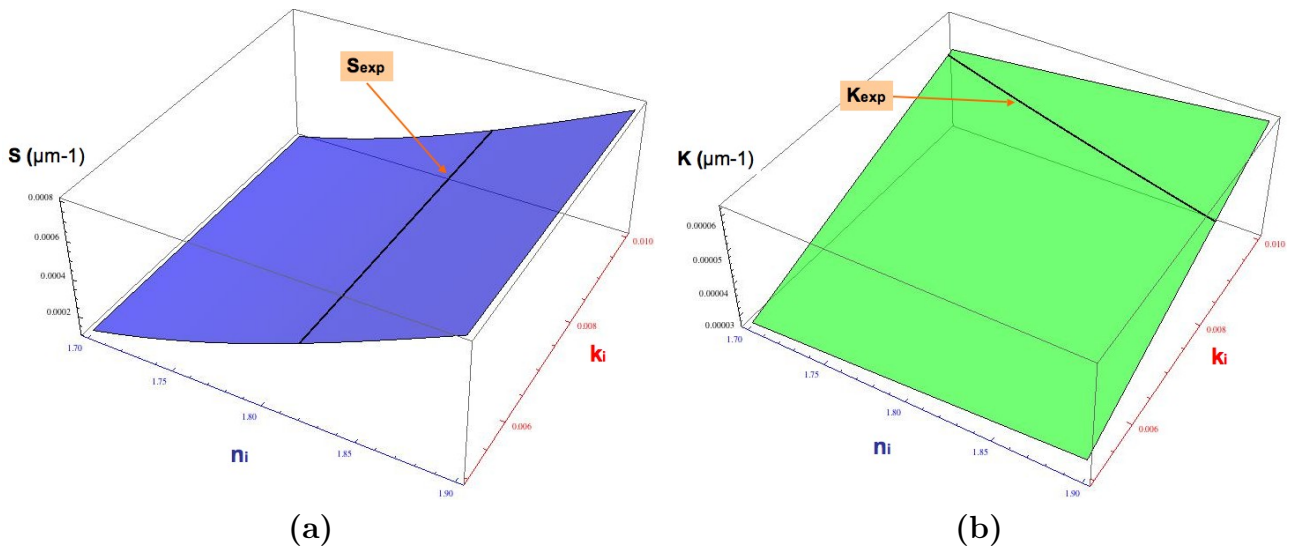


FIGURE 3.7 – Évolution des coefficients de diffusion,  $S_{thorique}$  (a), et d'absorption,  $K_{thorique}$  (b) en fonction des composantes  $n_i$  et  $k_i$  d'une couche pigmentaire et intersections avec les valeurs calculées à partir des données expérimentales ( $S = 0,000472\mu m^{-1}$  et  $K = 0,00005257\mu m^{-1}$ ).

A présent, si l'on couple les deux données précédentes (cf. figure 3.8 (a)) et que l'on croise les deux droites d'intersections (cf. figure 3.8 (b)), on peut obtenir avec une précision dépendant de chaque cas étudié, les valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  qui produiraient les propriétés optiques déterminées expérimentalement.

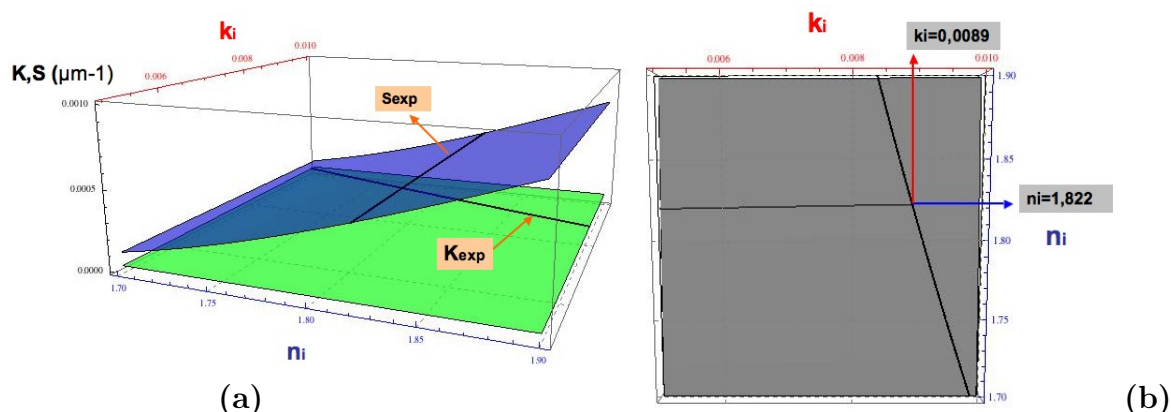


FIGURE 3.8 – Croisement des deux plans précédent (a) et point de croisement (b) vérifiant les deux données expérimentales.

**Remarque :**

Nous aurions pu travailler directement en croisant les valeurs simulées des sections efficaces avec celles déterminées expérimentalement, de façon à s'affranchir de la concentration en particules dans le milieu.

Cependant, les poudres étudiées ont généralement une granulométrie présentant une large distribution de taille. Le passage de l'échelle de la couche pigmentaire à l'échelle du grain (via la résolution du problème inverse) n'est pas trivial puisque le nombre de particules par unité de volume,  $N$  (permettant de faire le lien entre les coefficients  $S$  et  $K$  et les sections efficaces lors de l'inversion), ne peut être estimé qu'à partir de la valeur du rayon moyen.

En revanche, dans le sens "direct", il nous est possible de simuler directement les coefficients de diffusion et d'absorption effectifs (cf. équations 2.4 et 2.5 du chapitre II "diffusion de la lumière par une particule").

**Conclusion**

La brève réflexion théorique que nous avons faite ici sur le fait d'attribuer un indice optique complexe aux grains d'une poudre pigmentaire nous conduit à la conclusion suivante. On peut déterminer un indice complexe de ces grains. Et cet indice est caractéristique des grains de cette poudre et des poudres élaborées suivant la même technique. Cet indice est différent de l'indice du matériau monocristallin.

La méthode de détermination de cet indice, que nous avons mise au point, est basée sur l'utilisation de graphes simulant les coefficients de diffusion et d'absorption,  $S$  et  $K$ , à partir de multiples couples de valeurs théoriques de cet indice. Les valeurs théoriques de  $S$  et  $K$  étant ensuite comparées aux valeurs déterminées à partir des mesures optiques. L'avantage de cette méthode graphique est qu'elle permet de saisir les domaines de précision des solutions obtenues. Son inconvénient principal est le temps lié à la non automatisation de la procédure.

### 3.2. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'INDICE DES MATÉRIAUX GRANULAIRES

---

# Chapitre 4

## Aspects expérimentaux

### 4.1 Introduction

Nous allons à présent nous focaliser sur la détermination pratique de l'indice optique d'un matériau pigmentaire. Les pigments colorés s'avèrent intéressants car ils présentent un bord d'absorption dans le visible et parce qu'ils sont très fréquemment utilisés dans le domaine de l'industrie (peinture, cosmétique, emballage alimentaire, etc.), dans le champ de l'art pictural et du domaine de la restauration et conservation d'œuvres d'art ou la connaissance des propriétés optiques des matériaux apparaît comme primordiale.

Nous limiterons notre étude au cas d'un pigment, le cinabre, notre objectif étant de montrer la faisabilité de la méthode.

Dans ce chapitre, après avoir décrit les principales caractéristiques du cinabre, nous présenterons les propriétés optiques de différents polyesters pouvant servir de matrice hôte afin d'accueillir les pigments de cinabre. Nous détaillerons ainsi les spécificités de la colle d'Araldite sélectionnée pour la fabrication des échantillons.

Enfin, nous décrirons l'élaboration et la caractérisation des échantillons fabriqués pour cette étude. Les spectres de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, seront présentés.

### 4.2 Caractéristiques du pigment étudié : le cinabre

#### 4.2.1 Le cinabre

##### 4.2.1.1 Description

Le vermillon, et le cinabre, sont des pigments rouges de sulfure de mercure. La différence de terminologie est liée, respectivement, à la forme synthétique ou à la forme naturelle.

Le minerai de sulfure de mercure (cinabre) est bien connu depuis l'antiquité. Les premiers

## 4.2. CARACTÉRISTIQUES DU PIMENT ÉTUDIÉ : LE CINABRE

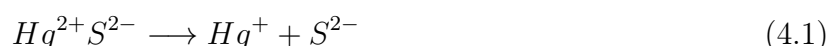
écrits y faisant référence, datent de l'an 315 avant notre ère et sont attribués au philosophe grec Theophraste.

Le cinabre naturel, sulfure de mercure HgS, cristallise dans le système rhomboédrique sous la forme de cristaux rouges hexagonaux et quasiment équidimensionnels présentant des arêtes abruptes (cf. figure 4.1).



FIGURE 4.1 – *Cinabre sous sa forme minérale. Il est présenté sur de la dolomite écrue cristallisée. Les cristaux de cinabre sont translucides et de teinte rouge-sang. Cet échantillon est conservé dans les réserves du Muséum National d'Histoire Naturelle. Provenance : Province du Hunan, chine. Dimensions : 5X4cm. Crédit photo : Louis-Dominique Bayle*

Sa couleur est due à des transitions électroniques entre l'anion  $S^{2-}$  et le cation  $Hg^{2+}$ . Le transfert de charge, métal-ligant s'établit suivant l'équation :



La carte d'identité du minéral est la suivante ([www.museum-mineral.fr](http://www.museum-mineral.fr)) :

Espèce	cinabre	Système Cristallin	Rhomboédrique
Nom ancien	Mercure sulfuré	Couleur	Rouge
Formule chimique	HgS	Transparence	transparent
Classe chimique	II-Sulfures	Eclat	Adamantin
		Morphologie	Cristaux rhomboédriques, massifs
		Dureté	2.0-2.5
		Densité	8.2

Sous forme broyée, ce pigment a été fréquemment utilisé en Grèce, en Égypte, en Inde et en Chine. Puis à l'époque romaine comme en attestent les fresques de Pompéi [16]. Malgré sa toxicité, le pigment a été très utilisé en peinture grâce à son extrême luminance et son pouvoir couvrant. Puis il fut interdit au XIXème siècle.

La poudre de cinabre utilisée dans cette section expérimentale provient de Kremer-Pigmente. La référence du lot est la suivante :

– Zinnober SHINSYA, n°14 - Ref : 1672114

- Forme : naturelle
- Provenance : Chine
- Traitements : Lavée et lévitée
- La taille moyenne est spécifiée à  $5\mu\text{m}$

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit, que la taille moyenne spécifiée par le fournisseur est surestimée. La caractérisation de la granulométrie sera l'objet de prochaines sections.

#### 4.2.1.2 Propriétés optiques du cinabre

Comme nous l'avons précisé dans la première partie de ce manuscrit, les bases de données recensant les propriétés optiques de pigments sont quasiment inexistantes du point de vue des coefficients de diffusion et d'absorption (K et S) et nulles pour ce qui est des indices optiques complexes.

La figure 4.2 présente la variation de la réflectance d'un mélange de pigments de vermillon avec une huile référencée dans la littérature. En moyenne, le bord d'absorption se situe à une longueur d'onde  $\lambda = 600\text{nm}$  environ, même si on observe un léger décalage selon les variétés de vermillon utilisées. L'intensité de la réflectance dans la zone de diffusion (aux grandes longueurs d'onde du spectre visible) varie selon le type de vermillon.

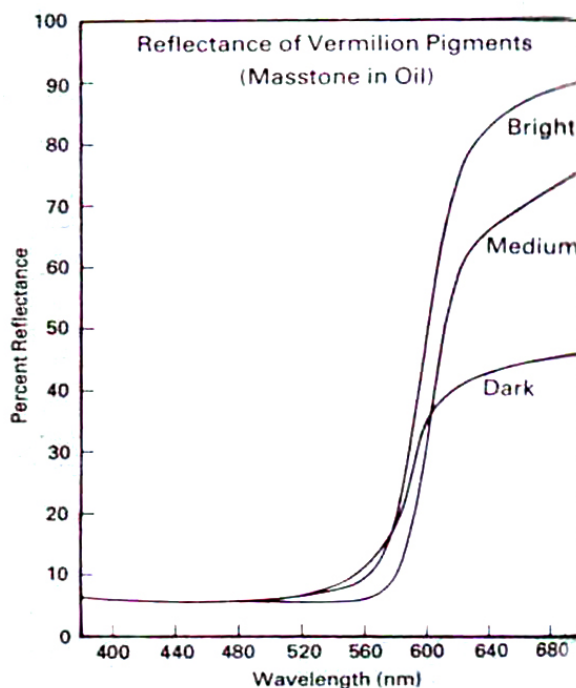


FIGURE 4.2 – Spectre de référence de réflexion pour trois variétés de vermillon mélangés dans de l'huile [37].

Des valeurs des composantes de l'indice optique sont néanmoins formulées pour le cinabre

## 4.2. CARACTÉRISTIQUES DU PIMENT ÉTUDIÉ : LE CINABRE

sous sa forme monocristalline et peuvent être estimées pour sa forme polycristalline. Elles sont obtenues grâce aux courbes de variation de la fonction diélectrique (cf. figure 4.4) déterminée par un calcul *ab initio* sur la structure de bande électronique d'un cristal de cinabre  $HgS$  [24].

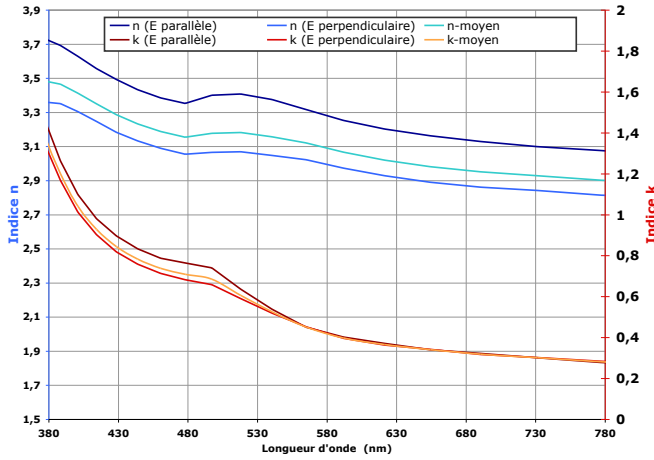


FIGURE 4.3 – Estimation de la dispersion de la partie réelle,  $n$ , et de la partie imaginaire,  $k$ , de l'indice optique du cinabre sous sa forme polycristalline entre 380 et 780nm ( 3,3eV et 1,6eV). [24].

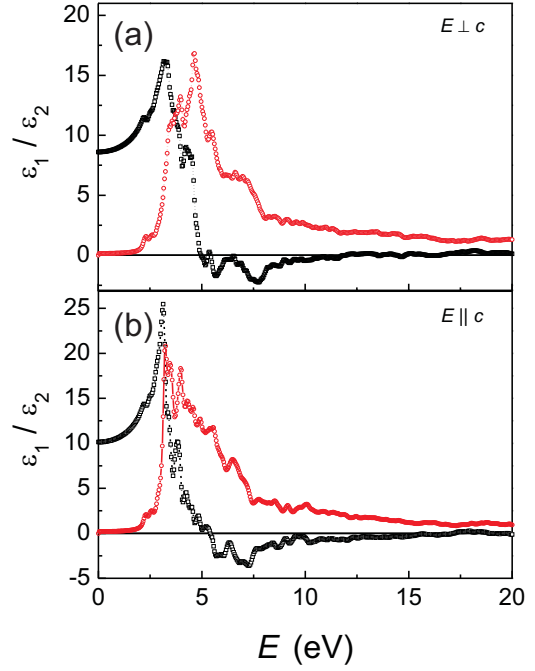


FIGURE 4.4 – Fonction diélectrique complexe du cinabre en fonction de la longueur d'onde (calcul *ab-initio* [24]) : partie réelle (courbes noires), partie imaginaire (courbes rouges). (a) : champ électrique perpendiculaire, (b) : champ parallèle à l'axe optique du cristal.

On exprime les relations reliant les indices  $n$  et  $k$  à la fonction diélectrique  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  :

$$(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) = (n + ik)^2 \quad (4.2)$$

On définit ainsi  $n$  et  $k$  fonctions de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  :

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \quad (4.3)$$

$$k = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \quad (4.4)$$

L'indice ordinaire,  $n_o$  est calculé en fonction des valeurs de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  pour une onde se propageant dans le plan perpendiculaire à l'axe optique. L'indice extraordinaire,  $n_e$ , est quant

à lui, déterminé à partir de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  pour une onde se propageant selon la direction parallèle à l'axe optique.

A partir de nos remarques autour sur la valeur de l'indice optique entre les formes cristallines, polycristallines et amorphes, on peut estimer la valeur de l'indice optique du cinabre pour sa forme polycristalline désordonnée comme étant égale à (cf. figure 4.3).

$$n_{cinabre} = \frac{1}{3}(n_o + 2n_e) \quad (4.5)$$

$$k_{cinabre} = \frac{1}{3}(k_o + 2k_e) \quad (4.6)$$

## 4.2.2 Analyse élémentaire

Pour chacun des lots de pigments commandés, une vérification de la composition en éléments chimiques a été réalisée. Cette étude nous a permis de contrôler les spécifications du fournisseur et d'évaluer le taux d'impuretés du pigment dans son ensemble.

Il existe de nombreuses techniques d'analyse élémentaires : l'analyse par faisceau d'ions, la micro-fluorescence X, la microscopie électronique, la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif, la spectrométrie RAMAN, etc. Compte tenu du matériau à analyser, de la précision de l'analyse et de la facilité d'accès, nous avons choisi de travailler avec la microscopie électronique à balayage, MEB. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Myriam Eveno, ingénieur de recherche travaillant au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

### 4.2.2.1 Méthode d'analyse : MEB

Le MEB est une technique puissante de visualisation et d'analyse de la matière. Le principe repose sur l'analyse des interactions d'un faisceau d'électrons avec la matière. Le pouvoir de résolution est actuellement de l'ordre du nanomètre.

L'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome génère des électrons rétrodiffusés qui permettent de créer une image par contraste électronique. Plus les atomes sont lourds plus ils réémettent d'électrons et une zone formée d'atomes lourds apparaîtra alors plus brillante. Dans notre cas, cela nous permet de contrôler l'homogénéité chimique de notre échantillon en visualisant aisément la présence de grains de contrastes différents spécifiant la présence d'impuretés. L'émission de rayons X est, quant à elle, caractéristique de l'interaction inélastique entre le faisceau d'électrons incident et les atomes de la couche interne du noyau des atomes constituant la matière. Ces rayons sont mesurés grâce à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie et permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon avec une résolution spatiale de  $1\mu\text{m}$ .

Les références du MEB utilisé au C2RMF sont les suivantes :

- MEB : Philips XL30CP ; microanalyse semi-quantitative
- Système d'analyse : ISI 300 de chez Oxford



## 4.2. CARACTÉRISTIQUES DU PIMENT ÉTUDIÉ : LE CINABRE

La technique de préparation de l'échantillon à analyser est la suivante :

- Dépôt d'une petite quantité de pigments sur un plot carbone
- Ajout d'une goutte d'éthanol afin de disperser les agglomérats de poudre (évaporation rapide et absence de réaction chimique avec le pigment)
- Métallisation de l'échantillon sous vide avec une tresse carbone

### 4.2.2.2 Analyse du lot de cinabre

Les clichés sont réalisés par MEB. Ils mettent en évidence une grande disparité dans la taille et la forme des pigments (cf. figures 4.5). Les cassures forment des arêtes assez franches. Sur la vue globale (cf. figure gauche), le contraste électronique sur l'ensemble de la poudre est quasiment homogène. On peut mettre en évidence la présence de quelques grains noirs (de plus faible contraste électronique) suggérant la présence d'impuretés.

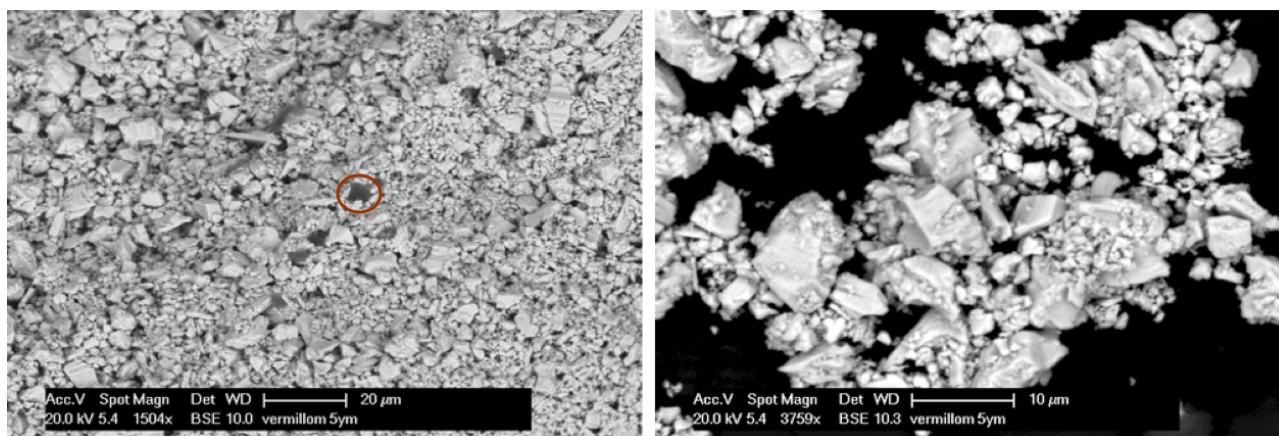


FIGURE 4.5 – 2 clichés MEB à différents grossissements - Cinabre naturel (Ref.Kremer : 1672114)

Les éléments présents dans l'analyse globale sont le carbone C, l'oxygène O, le mercure Hg ainsi que le soufre, S (cf. figure 4.6).

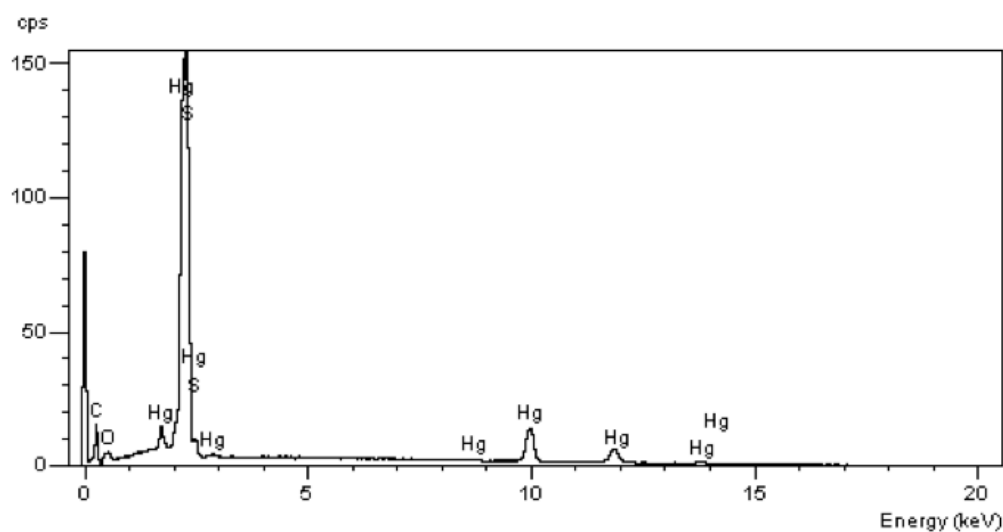


FIGURE 4.6 – Analyse élémentaire sur une zone globale - Cinabre naturel (Ref.Kremer : 1672114)

La présence d'oxyde de carbone est liée à l'utilisation d'un support de carbone pour l'analyse. Le mercure et le soufre sont, quant à eux, les deux éléments composant le cinabre. Sur cette analyse, on ne trouve pas de présence d'impuretés ayant une concentration supérieure au seuil de détection du MEB (soit +/- 0,5 % en composition).

Une analyse (cf. figure 4.7) est réalisée sur un des grains noirs répertoriés dans les clichés MEB (entouré à la figure 4.5).

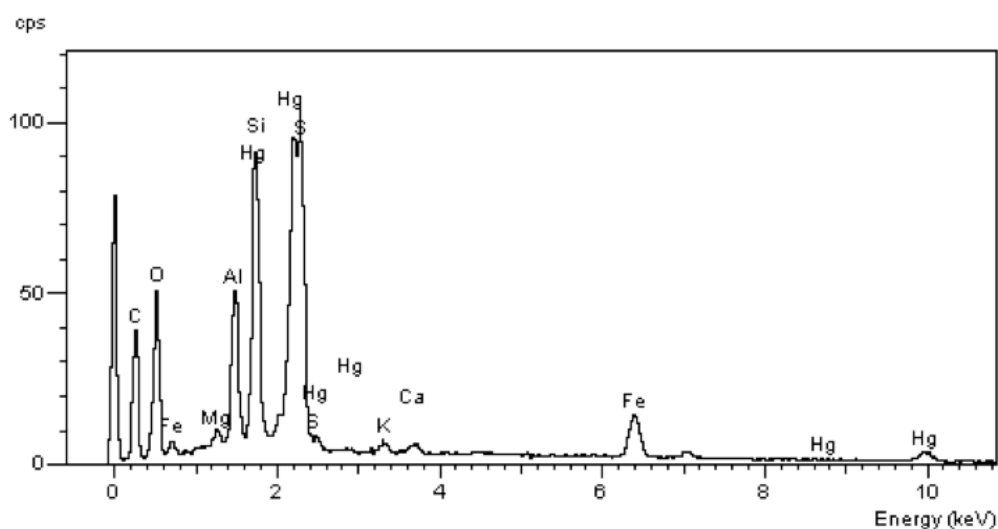


FIGURE 4.7 – Analyse élémentaire pointée sur un grain de contraste électronique différent - Cinabre naturel (Ref.Kremer : 1672114)

Cette analyse révèle la présence à l'état de trace de nouveaux éléments : Fer, Magnésium, Aluminium, Potassium et Calcium. Les grains noirs sont très probablement des grains d'ocres. Ces impuretés sont néanmoins extrêmement minoritaires et l'on peut considérer la poudre de cinabre comme pure, au regard de ses propriétés optiques d'ensemble.

### 4.2.3 Analyse granulométrique n°1

#### 4.2.3.1 Méthodes d'analyse granulométrique

La granulométrie est l'étude statistique de la distribution des tailles d'un ensemble de particules composant une poudre. Cette donnée est primordiale dans notre méthode, car la connaissance de la taille des pigments intervient dans le calcul des coefficients de diffusion et d'absorption, ainsi que dans le calcul de Mie.

Malgré la diversité des techniques existantes, la détermination précise du diamètre de particules de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , ou de taille inférieure, n'est pas chose aisée.

Les principaux procédés de granulométrie sont les suivants :

- Technique du tamisage. Elle consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrées d'une toile de tamis. Pour affiner l'analyse de la taille, il est possible de superposer des tamis de taille croissante et de mesurer le poids de poudre retenue sur chacun des niveaux. Cette méthode n'est pas adaptée à notre cas, car la taille des mailles des tamis que l'on trouve actuellement dans le commerce est supérieure à  $20 \mu\text{m}$ .
- Technique par diffraction laser. Elle utilise l'analyse de la diffraction d'une lumière laser lors de son interaction avec une particule. Les franges de diffraction résultant de cette interaction, l'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de diffraction sont fonctions de la taille des particules. Ce procédé permet la mesure de rayons de particules compris entre  $50\text{nm}$  et  $900 \mu\text{m}$ . Et, lorsque la taille est inférieure à  $100 \mu\text{m}$ , la théorie de Mie est utilisée lors de l'analyse. Ceci étant, on comprend que la limite principale de cette technique est qu'il faut connaître la dispersion de l'indice optique complexe des particules pour obtenir des résultats sur la taille. Et c'est justement l'indice optique que nous cherchons à caractériser dans notre travail. Nous n'avons donc pas retenu cette technique pour notre étude.
- Technique par sédimentation. Cette méthode utilise le principe de la sédimentation centrifuge afin de séparer et compter les particules en fonction de leur taille. Elle sera explicitée en détail dans le paragraphe suivant.
- Techniques d'imagerie. Par les méthodes de microscopie électronique et optique, on peut imager une poudre et y appliquer un traitement numérique afin d'établir une statistique en nombre, surface et forme des grains la composant. Néanmoins ces techniques d'imagerie sont plus adaptées à l'étude de grains dispersés en faible concentration dans un milieu que pour celle d'une poudre, où la visualisation de grains distincts les uns des autres est difficile.

Afin de caractériser la taille des pigments de cinabre composant la poudre de chez Kremer, nous utilisons la technique par sédimentation. Cette étude sera appelée granulométrie n°1. Dans la suite de ce manuscrit, une seconde granulométrie (granulométrie n°2) devra être également envisagée afin de décrire la taille des pigments (agglomérés, ou non) dispersés dans l'échantillon.

#### 4.2.3.2 Méthode d'analyse : Technique par sédimentation

La méthode de granulométrie par sédimentation s'effectue en milieu liquide et est stabilisée par un gradient de densité.

Si les particules ont une densité différente du fluide utilisé pour la suspension, les taux de sédimentation dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- la force de gravitation
- la différence de densité
- la viscosité du fluide
- la taille de la particule
- la forme de la particule

La méthode de sédimentation consiste à mesurer le temps mis par les particules de taille donnée pour atteindre le bord du disque et à partir de la loi de Stokes on détermine la taille de grains (cf. figure 4.8). Le principe de la centrifugation est identique à celui de la sédimentation mais la valeur de  $g$  est fixée par la vitesse de centrifugation de la suspension.

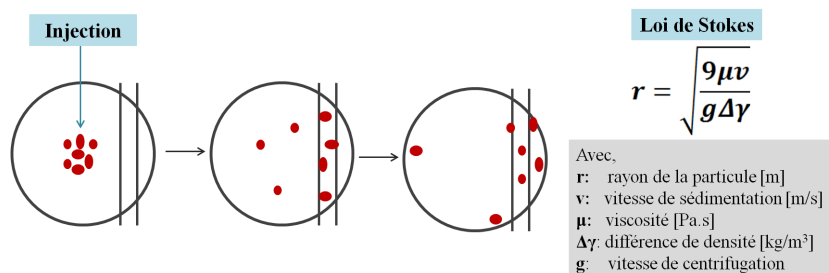


FIGURE 4.8 – Principe de la sédimentation centrifuge et loi de Stokes.

La plage de mesure permise est importante car elle permet de séparer des grains de taille comprise entre 5 nm et 75  $\mu\text{m}$ . La densité des pigments étant connue, cette technique s'avère parfaitement adaptée à notre étude. La limite étant de sonder la taille de pigments de densité différente de celle du liquide utilisé et de rayon assez faible pour ne pas sédimenter instantanément lors de la préparation de la solution à injecter.

La référence du granulomètre à sédimentation centrifuge utilisé, est :

- Centrifuge CPS Instrument, Inc. Model DC24000 ; distribué en France par LOT-ORIEL

La préparation de la mesure est la suivante :

- (1) Préparation du bain. Pour une mesure en milieu aqueux (le cinabre étant insoluble

## 4.2. CARACTÉRISTIQUES DU PIMENT ÉTUDIÉ : LE CINABRE

- dans l'eau), nous utilisons un mélange d'eau et de sucre. Le sucre se dissout complètement dans l'eau et la densité du mélange est inférieure à celle des pigments étudiés.
- (2) Injection de l'échantillon de référence. On mesure le temps de sédimentation pour une distribution de taille connue des grains composant la référence.
  - (3) Préparation de l'échantillon à mesurer. On mélange dans un bain à ultrasons une suspension de pigments dans de le bain.
  - (4) On injecte la préparation dans le tambour de mesure

Le seul paramètre d'entrée dont nous avons besoin est la densité des pigments. Cette donnée est bien répertoriée dans la littérature, mais on trouve souvent des variations à quelques décimales près selon les sources. L'influence de l'incertitude de la densité sur la détermination de la taille obtenue est présenté à la figure 4.9.

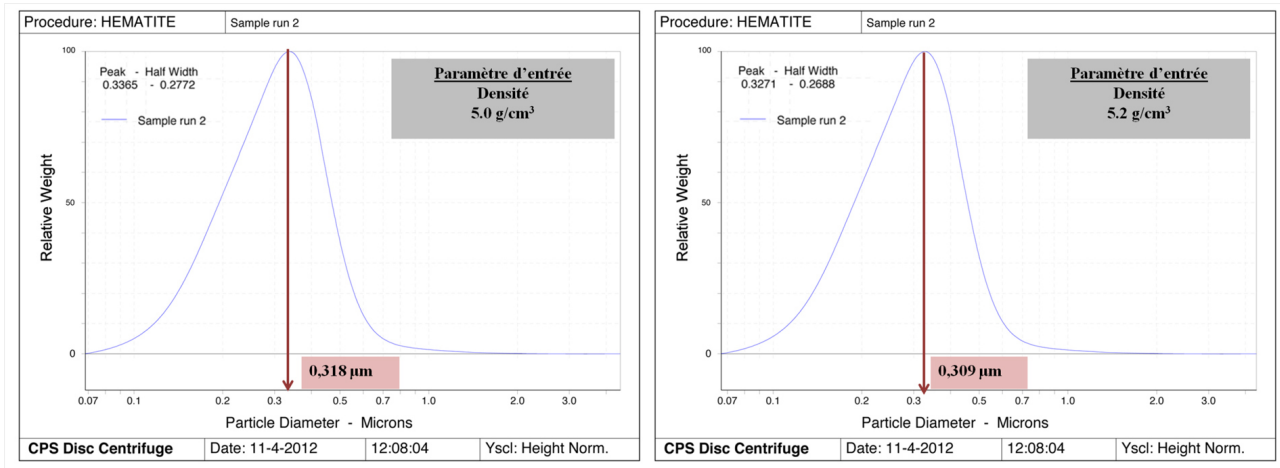


FIGURE 4.9 – Poids relatif en fonction du diamètre de la particule pour deux densités :  $5 \text{ g/cm}^3$  et de  $5,2 \text{ g/cm}^3$

Dans le cas étudié ci-dessus, une erreur de 4% sur la densité entraînant une modification du rayon moyen de 3%; ce qui reste très acceptable.

### 4.2.3.3 Résultat de la granulométrie n°1

Elle est donc réalisée par la technique de sédimentation centrifuge.

La distribution granulométrique associée est représentée par une courbe donnant le poids relatif en fonction du diamètre des particules (cf. figure 4.10). Les paramètres descriptifs de la population sont :

- Le diamètre moyen :  $\bar{\Phi}_1 = 0,672 \mu m$
- L'écart type :  $\sigma_1 = 0,324 \mu m$

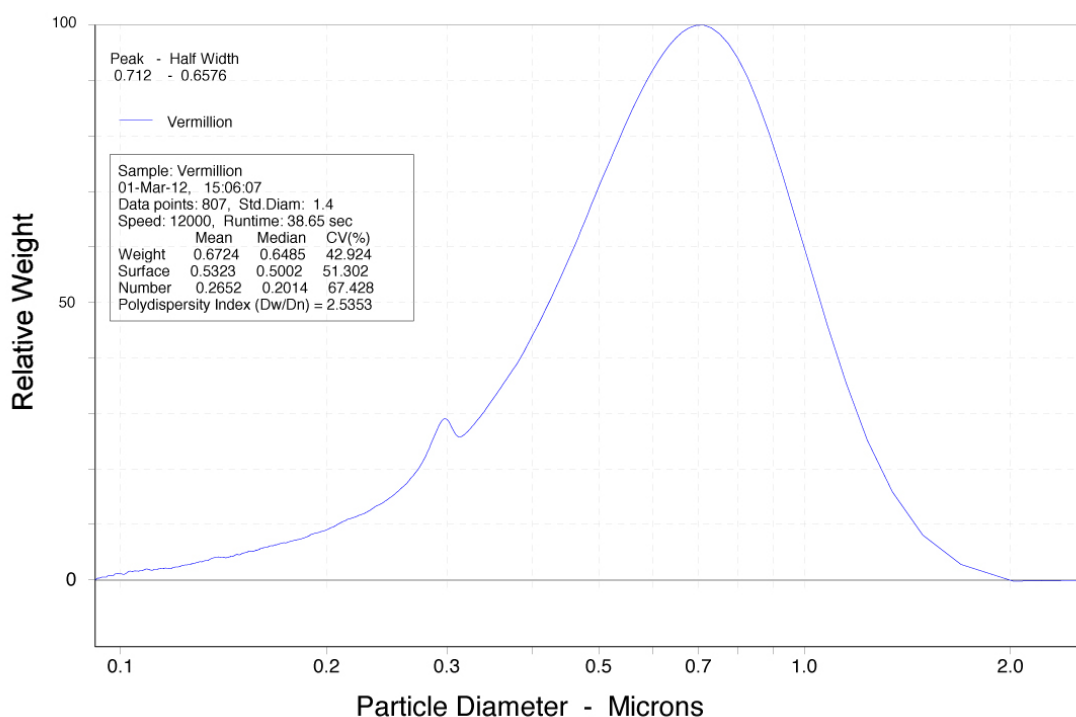


FIGURE 4.10 – *Granulométrie par sédimentation - Cinabre naturel (Ref.Kremer : 1672114)*

## 4.3 Caractéristiques de la matrice hôte : l’Araldite

### 4.3.1 Choix de la matrice






Les exigences quant à la sélection du matériau servant de matrice hôte à la dispersion des pigments sont les suivantes :

- Transparent sur le domaine de longueurs d’onde,  $380\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$
- Viscosité suffisamment importante pour éviter la sédimentation des pigments lors de la solidification
- Absence de bulles d’air lors de la polymérisation
- Forme solide et rigide pour assurer la maniabilité de l’échantillon et effectuer un polissage optique.

Notre choix s’est porté sur les colles polyester qui sont des matériaux synthétiques thermodurcissables à l’air ambiant. Elles sont généralement utilisées pour réaliser des inclusions et elles peuvent être facilement travaillées dans leur phase solide.

Les colles polyesters étudiées sont répertoriées dans le tableau suivant.

### 4.3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATRICE HÔTE : L'ARALDITE

Colle polyester	Propriétés physiques	Densité après durcissement	Préparation	Fournisseur	Sécurité
<b>Specifix</b>	Transparent et incolore	1.15 g/cm <sup>3</sup>	10% d'amorceur liquide	Struers	
<b>Viafix</b>	Transparent jaunâtre	0.83 g/cm <sup>3</sup>	11 parts de poudre d'amorceur pour 9 parts de résine	Stuers	
<b>Araldite DBF</b>	Transparent et incolore	1.1 g/cm <sup>3</sup>	20% d'amorceur	ESCIL Society	
<b>Epo-Tek 301</b>	Transparent	?	25% d'amorceur	Epoxy Technology	
<b>Sody33</b>	Transparent et incolore	1.12 g/cm <sup>3</sup>	2% d'amorceur liquide	ESCIL Society	

Pour chacune des cinq colles polyester, un cylindre rigide de 1,3mm d'épaisseur a été fabriqué à partir d'un cylindre de 3cm qui a été scié, à la scie à fil diamanté, puis aminci et poli sur un tour d'opticien. L'absorption des résines a été calculée à partir de mesures de réflexion, R, et de transmission, T, totales (diffus + spéculaire) effectuées sur les cylindres de résine à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration.

L'absorption est déduite de la loi de conservation de l'énergie :

$$Absorption = 1 - R - T \quad (4.7)$$

La variation de l'absorption pour les 5 résines est tracée en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente sur l'échantillon (cf. figure 4.11).

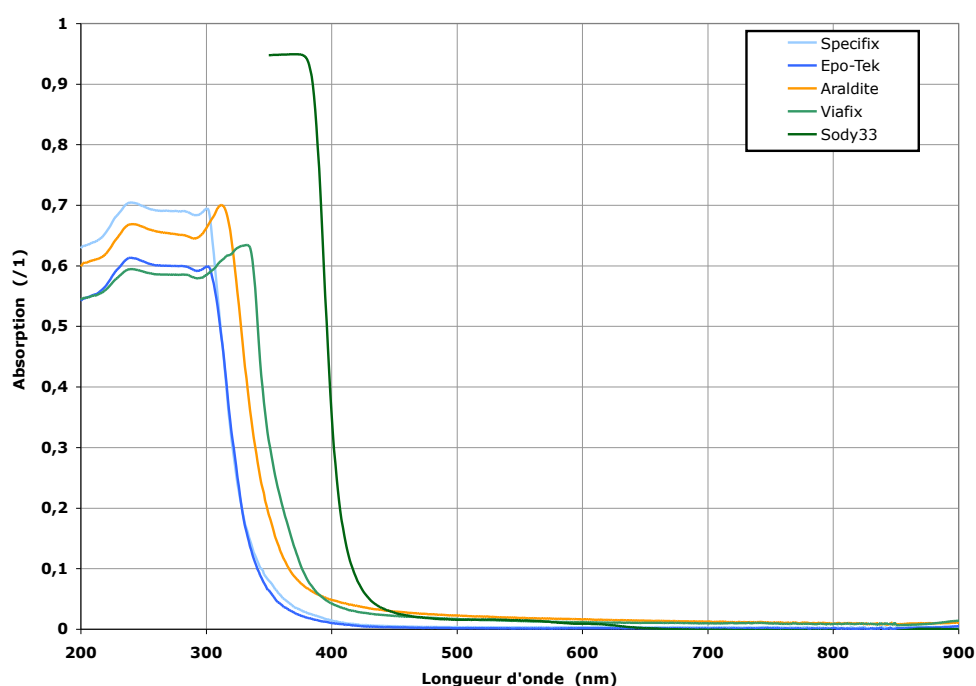


FIGURE 4.11 – Variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde, des couches de 1,3mm d'épaisseur des 5 colles polyester testées.

Nous éliminons d'office la résine Sody33 car elle absorbe dès 420nm. Les colles Specifix et Epo-Tek sont transparentes sur l'ensemble du domaine visible (l'absorption est nulle) et absorbent dans l'UV. D'un point de vue optique, ces deux polyesters sont excellents.

Les colles Vialix et Araldite présentent, quant à elles, une très faible absorption dans le spectre visible qui augmente très fortement à respectivement 380 et 370nm. L'autre critère de choix concernait les conditions de dispersion des pigments. Les pigments se dispersent bien dans les quatre colles retenues, mais sédimentent rapidement et avant solidification dans Specifix et Epo-Tek. Dans Vialix et Araldite, du fait d'une viscosité importante, aucune sédimentation n'est visible à l'oeil ni détectable au spectrophotomètre. Quelques bulles d'air restent emprisonnées en bordure des échantillons mais peuvent être éliminées à la découpe. C'est donc finalement l'Araldite, qui présente le meilleur compromis entre propriétés optiques et homogénéité de la dispersion, que nous avons retenue.

Les spectres de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, pour la matrice d'Araldite sont tracés sur la gamme spectrale du visible (cf. figure 4.12).



### 4.3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATRICE HÔTE : L'ARALDITE

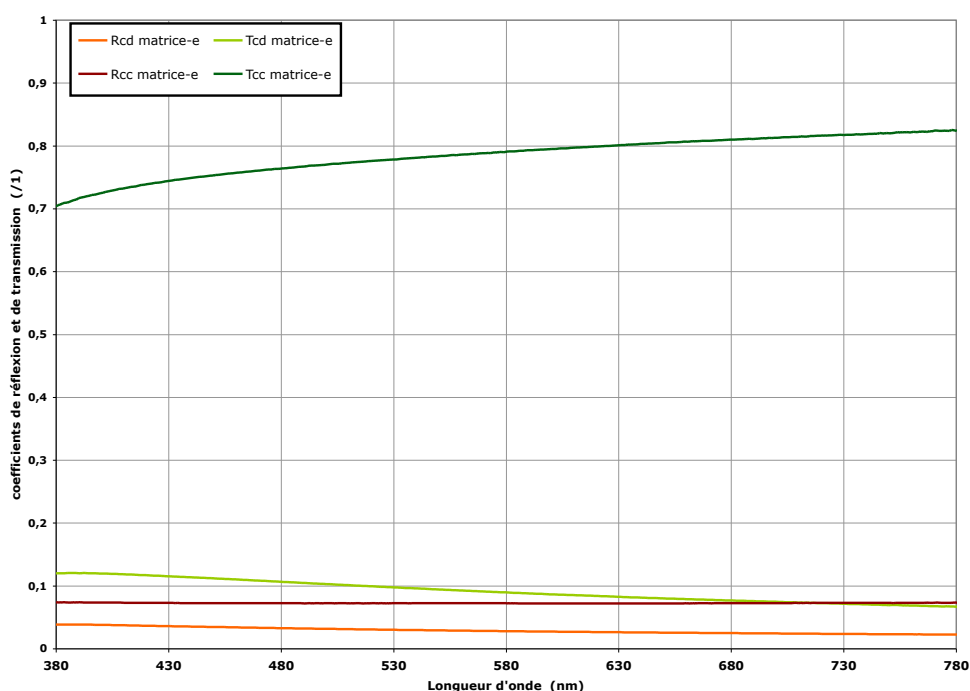


FIGURE 4.12 – Variation des coefficients de réflexion diffus ( $R_{cd}$ ) et spéculaires ( $R_{cc}$ ), et de transmission diffus ( $T_{cd}$ ) et spéculaires ( $T_{cc}$ ), en fonction de la longueur d'onde de l'Araldite DBF.

Sur la gamme [380-780]nm, la transmission et la réflexion diffuses augmentent lorsque la longueur d'onde diminue. Le taux de diffusion totale mesuré est de 3 % à 780nm et atteint 12 % à 380nm. Cette augmentation des flux diffus entraîne une diminution équivalente du flux transmis spéculaire. L'origine de la lumière diffuse mesurée est double. Elle peut être due à la présence de rugosité résiduelle aux interfaces (diffusion de surface), mais aussi à la présence de micro-bulles d'air au sein de la matrice (diffusion de volume). L'observation par microscopie optique n'a pas mis en évidence la présence de bulles d'air. Nous considérons donc que la diffusion est uniquement due à la rugosité des faces de l'échantillon. L'existence d'une rugosité résiduelle malgré un polissage minutieux est liée à la faible dureté du matériau.

#### 4.3.2 Diminution de la rugosité de surface : choix d'un liquide d'indice

Lors de l'étude des échantillons de pigments dispersés dans la matrice d'Araldite, nous ne souhaitons conserver que l'information sur les flux diffus due aux pigments. Il est alors indispensable de s'affranchir de la diffusion de surface.

Au lieu de prendre en compte cet effet par le calcul à l'aide d'un modèle théorique du type Loi de Kirchhoff, nous avons préféré résoudre expérimentalement le problème en enduisant les deux faces de l'échantillon d'un liquide, d'indice aussi proche que possible de l'indice de l'Araldite, qui nivellerait les rugosités.

## CHAPITRE 4. ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons pour cela utilisé des liquides d'indice Cargille calibrés à 589,3nm, à 25 °C, et cherché le liquide qui, minimisant la diffusion, aurait un indice se rapprochant le plus de l'indice de l'Araldite.

Nous avons testé plusieurs associations entre la matrice d'Araldite et différents liquides d'indice compris entre 1,47 et 1,8. Les mesures de la transmission diffuse, ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration.

La figure 4.13 présente l'évolution de la transmission diffuse en fonction de l'indice de réfraction du liquide d'indice utilisé sur les deux faces de la matrice (courbe jaune) ainsi que la valeur expérimentale de la transmission diffuse sans liquide d'indice (courbe verte). La longueur d'onde d'observation est fixée à 589nm. Les mesures sont réalisées sur la transmission car la sensibilité est plus importante du fait de l'interaction de la lumière avec les deux interfaces rugueuses de l'échantillon.

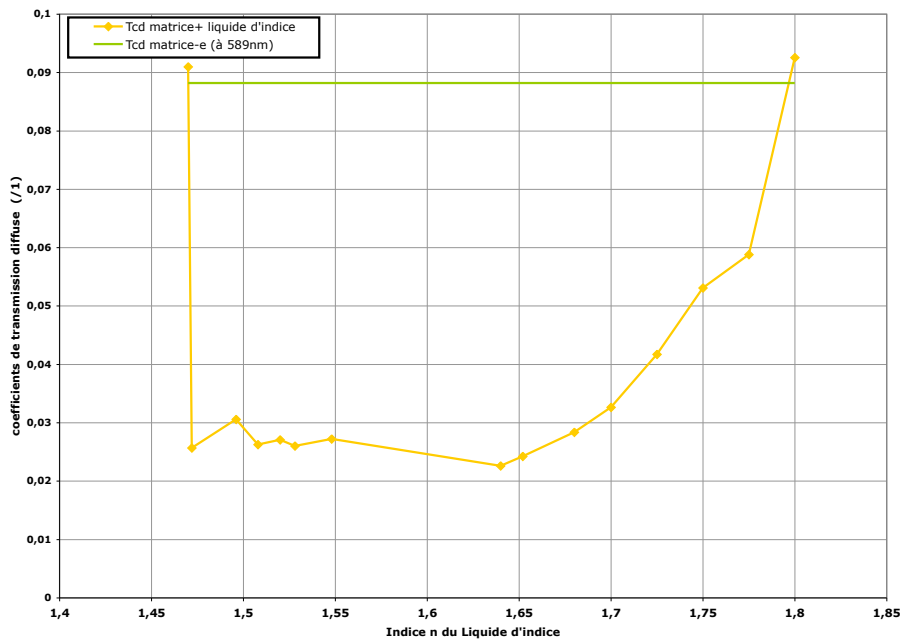


FIGURE 4.13 – Valeur de la transmission diffuse à 589nm en fonction de l'indice optique du liquide d'indice utilisé sur les faces de la matrice Araldite.

On obtient une forte diminution de la diffusion (75% environ en valeur relative) pour un liquide d'indice compris entre 1,5 et 1,65. Au-delà de ces valeurs, il n'y a plus accord d'indice entre la matrice et le liquide d'indice et l'effet de la diffusion de surface redevient important. Le liquide d'indice sélectionné sera donc compris dans cette gamme.

### 4.3.3 Caractérisation des propriétés optiques de l'Araldite

La dispersion de l'indice optique de la matrice utilisée est un paramètre fondamental pour l'utilisation des modèles théoriques comme la théorie du transfert radiatif et la théorie de Mie.

Cet indice peut être déduit de mesures effectuées sur la matrice seule (c'est-à-dire sans inclusion de pigments), en croisant différentes techniques :

- spectrophotomètre
- ellipsométrie spectroscopique
- minimum de déviation d'un prisme

#### 4.3.3.1 Détermination de l'indice par spectrophotométrie

Dans ce problème, la matrice est considérée comme une couche épaisse à faces planes et parallèles baignant dans l'air. On prend donc en compte les réflexions multiples des flux lumineux (en intensité) à l'intérieur de cette couche (cf. figure 4.14).

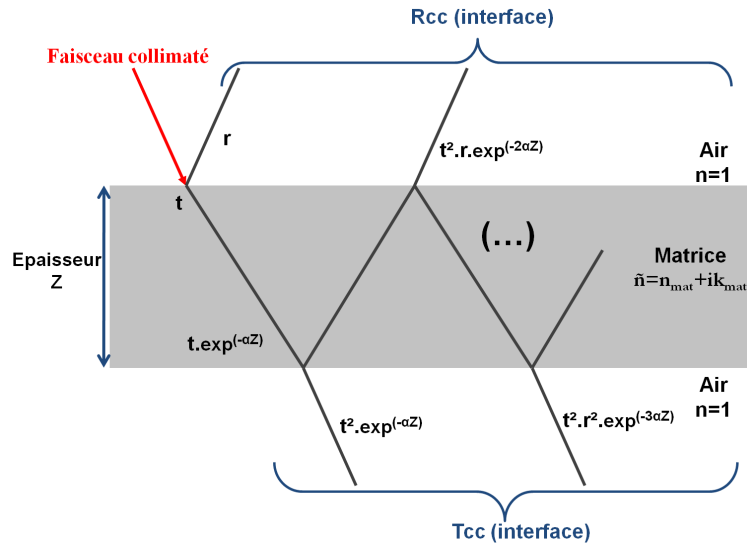


FIGURE 4.14 – Réflexions multiples à l'intérieur d'une couche, expression des coefficients de réflexion et de transmission.

Les coefficients de réflexion et de transmission collimatées sont les suivants :

$$T_{cc} = \frac{t^2 e^{-\alpha Z}}{1 - r^2 e^{-2\alpha Z}} \quad (4.8)$$

$$R_{cc} = r + \frac{t^2 r e^{-2\alpha Z}}{1 - r^2 e^{-2\alpha Z}} \quad (4.9)$$

$\alpha = \frac{4\pi k_{mat}}{\lambda}$  est le coefficient d'absorption,  $k_{mat}$  étant la partie imaginaire de l'indice de la matrice et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident dans l'air. Le terme  $e^{-\alpha Z}$  caractérise l'extinction du faisceau due à l'absorption lors de la traversée de l'épaisseur  $Z$  du matériau.

Les coefficients  $R_{cc}$  et  $T_{cc}$  dépendent des coefficients de Fresnel, à l'interface air/matrice. Ils sont fonction de l'indice optique  $\tilde{n}_{mat}$  :

$$r = \frac{(n_{mat} - 1)^2 + k_{mat}^2}{(n_{mat} + 1)^2 + k_{mat}^2} \quad (4.10)$$

$$t = 1 - r = \frac{4n_{mat}}{(n_{mat} + 1)^2 + k_{mat}^2} \quad (4.11)$$

Les coefficients  $n_{mat}$  et  $k_{mat}$  de la matrice sont déterminés en établissant certaines approximations.

Dans un premier temps, on néglige le terme  $\alpha$ , relatif à l'absorption. L'expression 4.9 devient alors :

$$R_{cc} = r + \frac{t^2 r}{1 - r^2} \quad (4.12)$$

Soit un coefficient à l'interface  $r$  :

$$r = \frac{-1 - \sqrt{1 - R_{cc}(R_{cc} - 2)}}{R_{cc} - 2} \quad (4.13)$$

On remplace  $r$  dans l'équation 4.10 par l'expression 4.13. On considère  $k=0$  suivant l'approximation faite précédemment :

$$n = -\frac{r+1}{r-1} + \sqrt{\left(\frac{r+1}{r-1}\right)^2 - 1} \quad (4.14)$$

Dans un deuxième temps, on ne néglige plus le terme d'absorption et on détermine  $k$  en fonction des paramètres connus :  $T_{cc}$ ,  $r$ ,  $Z$  et  $n$ . A partir de l'expression 4.8, on aboutit à l'équation du second degré :

$$r^2 T_{cc} e^{-2\alpha Z} + t^2 e^{-\alpha Z} - T_{cc} = 0 \quad (4.15)$$

D'où :

$$k = \frac{-\lambda}{4\pi Z} \operatorname{Ln} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{-t^2}{r^2 T_{cc}} + \sqrt{\left(\frac{t^2}{r^2 T_{cc}}\right)^2 + \frac{4}{r^2}} \right) \right] \quad (4.16)$$

Où  $t = \frac{4n}{(n+1)^2}$  et  $r = 1 - t$ .

### 4.3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATRICE HÔTE : L'ARALDITE

Les mesures des coefficients de réflexion,  $R$  et de transmission  $T$  totale sont réalisées avec un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration.

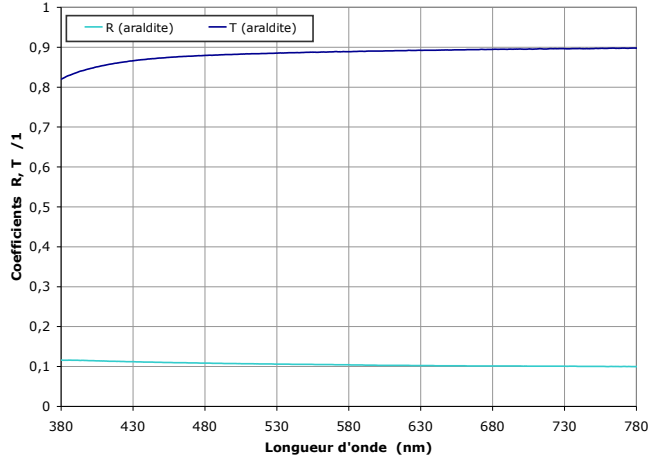


FIGURE 4.15 – Variation des coefficients de réflexion et de transmission totale (diffus et spéculaire) en fonction de la longueur d'onde. L'échantillon est un plot d'Araldite poli de  $1,217mm$  d'épaisseur, de  $2,5cm$  de diamètre et dont les faces ont été enduites d'un liquide d'indice normalisé à  $1,596$  à la longueur d'onde de  $593,3nm$ .

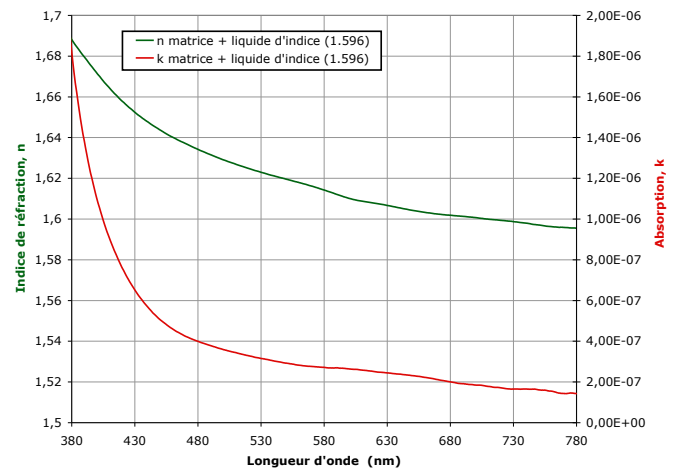


FIGURE 4.16 – Dispersion de l'indice optique complexe de la matrice d'Araldite déduite de  $R$  et  $T$ .

Les coefficients de réflexion et de transmission sont quasiment constants sur l'ensemble du spectre, avec une légère chute de la transmission aux courtes longueurs d'onde due à l'absorption de la matrice dans l'UV. La transmission est très importante,  $90\%$ , et confirme la transparence du milieu. Le calcul des composantes de l'indice optique est fait à partir de ces coefficients. La partie réelle de l'indice,  $n$ , décroît entre  $1,596$  et  $1,687$ , pour une longueur d'onde décroissante. L'absorption est quant à elle quasiment nulle sur l'ensemble du spectre avec une augmentation pour les faibles longueurs d'onde.

#### 4.3.3.2 Détermination de l'indice par ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie qui mesure non seulement l'amplitude, mais la phase des rayonnements réfléchis et/ou transmis est très sensible aux rugosités de surface. Cette technique ne semblait donc, a priori, pas idéalement adaptée à nos deux échantillons. En effet, lors de la mesure, la perte d'intensité, de l'onde réfléchie, due à la diffusion de surface, sera considérée comme de l'absorption. La valeur de la partie imaginaire,  $k_{mat}$ , de la matrice sera alors surestimée, faisant ainsi chuter l'indice de réfraction,  $n_{mat}$ .

Nous avons cependant tenté de mettre en œuvre cette technique en cherchant à modéliser cet effet par deux méthodes :

- (1) en introduisant fictivement une couche de passage à chaque interface, remplaçant la rugosité, dont l'indice a été calculé par une loi de milieu effectif de type Bruggeman.
- (2) en ajustant avec les valeurs de la transmission totale mesurée au spectrophotomètre (diffus + spéculaire).

Lorsque l'on compare les résultats obtenus par les deux méthodes, la différence est minime pour la variation de  $n_{mat}$  (cf. figure 4.17). En effet, dans les deux cas, l'indice de réfraction est calculé à partir du coefficient de réflexion mesuré par ellipsométrie. Afin de décrire notre système, nous préférons les résultats issus de la méthode (2).

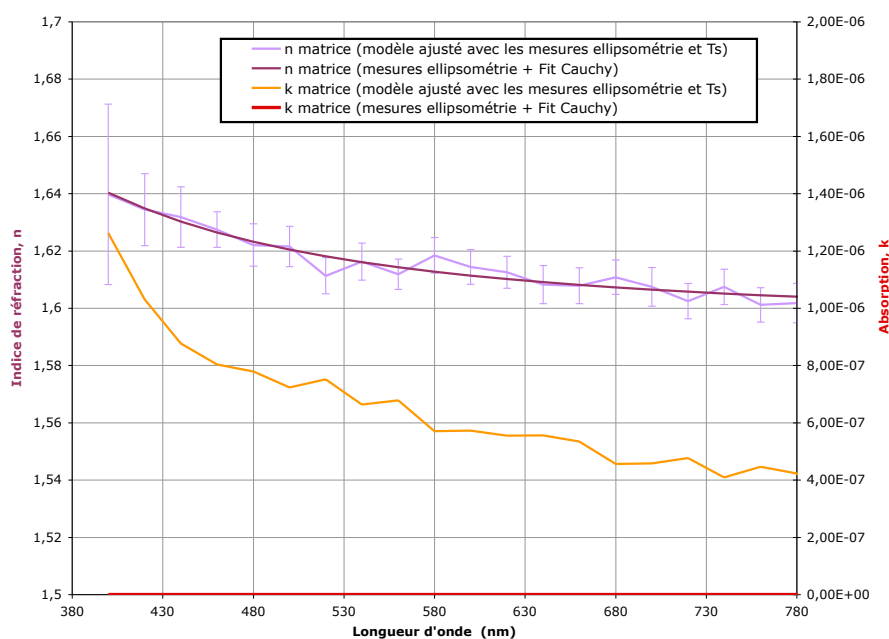


FIGURE 4.17 – Variation de l'indice optique de l'Araldite mesuré par ellipsométrie. (1) : "mesures ellipsométrie + Fit Cauchy"; (2) : "modèle ajusté avec les mesures ellipsométrie et Ts"

### 4.3.3.3 Détermination de l'indice par le minimum de déviation d'un prisme

Nous avons également, afin de croiser les résultats de diverses techniques, utilisé la méthode du minimum de déviation du prisme.

L'indice d'un prisme se déduit de la mesure de son angle au sommet et de l'angle de déviation minimum des faisceaux réfractés par la formule classique :

$$n = \frac{\sin \frac{D_m + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

### 4.3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATRICE HÔTE : L'ARALDITE

$D_m$  est l'angle de minimum de déviation et  $A$ , l'angle au sommet du prisme. L'estimation de l'erreur relative sur l'indice de réfraction étant :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\cos \frac{D+A}{2} * \frac{1}{2}(\Delta D + \Delta A)}{\sin \frac{D+A}{2}} + \frac{\frac{1}{2}\Delta A \cdot \cos \frac{A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

Un prisme d'Araldite DBF a été fabriqué à l'Institut des NanoSciences de Paris. Le polyester a été coulé dans un moule constitué de l'assemblage de trois fines lames de verre (cf. figure 4.18). On s'affranchit pour l'essentiel des problèmes de diffusion de surface.

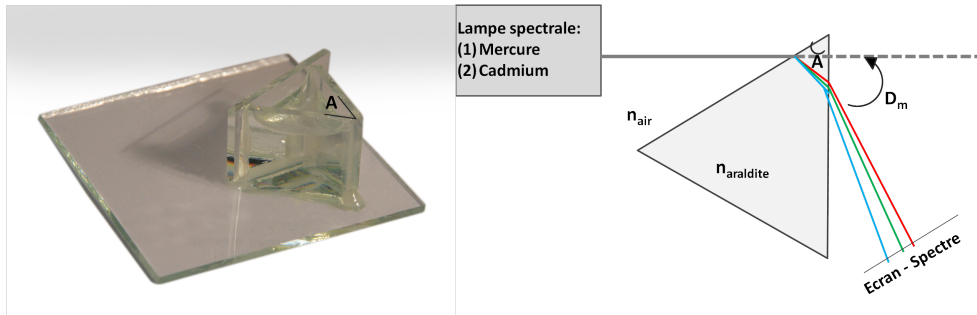


FIGURE 4.18 – Prisme fabriqué à l'atelier d'optique cristalline de l'INSP. Les parois de prisme sont en verre et le prisme est rempli du polyester Araldite DBF. L'angle  $A=59,65^\circ$

Le prisme est placé sur le plateau du goniomètre, et par le déplacement de la lunette, on observe le spectre de raies produit par l'éclairement du prisme par une lampe spectrale. Pour chacune des raies colorées, on mesure la position angulaire du minimum de déviation. Les deux lampes utilisées sont une lampe Mercure et une lampe Cadmium. Spectre étalonné du Mercure :

- Raie violette :  $\lambda=407\text{nm}$
- Raie jaune :  $\lambda=577\text{nm}$
- Raie bleue :  $\lambda=434\text{nm}$
- Raie verte :  $\lambda=546\text{nm}$

Spectre étalonné du Cadmium :

- Raie bleue :  $\lambda=480\text{nm}$
- Raie verte :  $\lambda=508\text{nm}$
- Raie rouge :  $\lambda=643\text{nm}$

Pour chacune des longueurs d'onde, on calcule la valeur de l'indice de réfraction de l'Araldite. La dispersion de l'indice optique pour l'ensemble du spectre visible est obtenue en ajustant les valeurs calculées par la méthode de Sellmeier (cf. figure 4.19) :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (4.17)$$

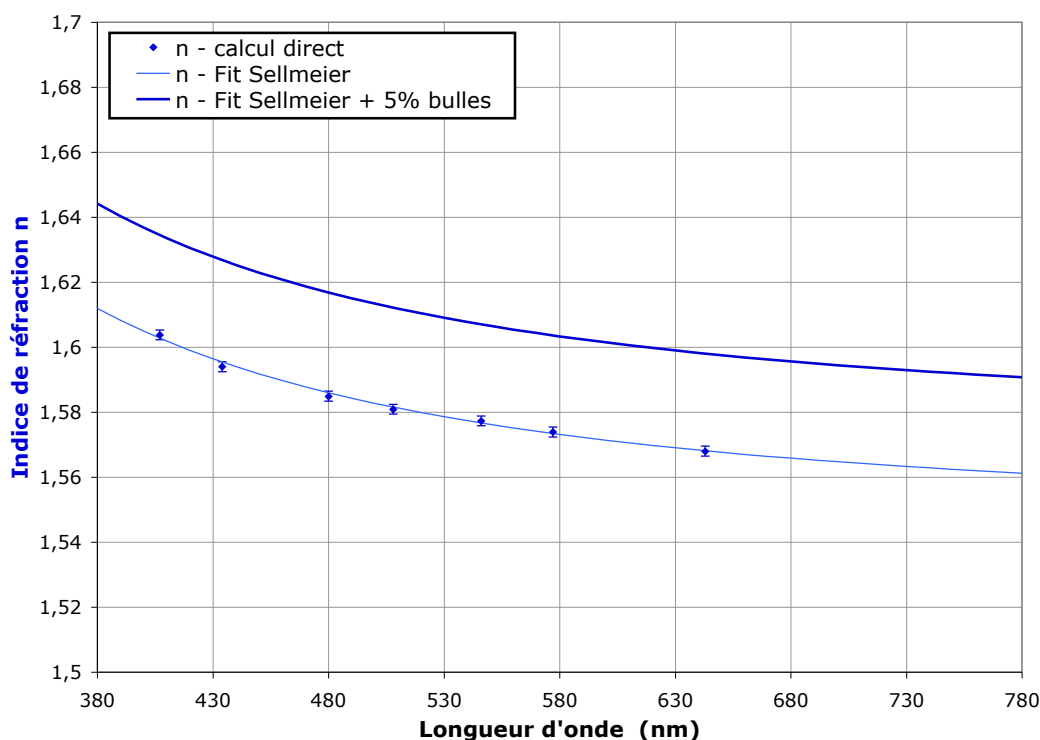


FIGURE 4.19 – Dispersion de l'indice de réfraction,  $n$ , de l'Araldite obtenu par la méthode du minimum de déviation du prisme pour les raies caractéristiques du Mercure et du Cadmium.

La valeur de l'indice de réfraction est légèrement sous-estimée car l'on ne tient pas compte de la présence de micro-bulles apparues aux interfaces avec le verre. Il est difficile d'estimer exactement la proportion,  $p$ , en bulles dans l'Araldite. Nous l'estimons à 5%.

Le nouvel indice,  $n'$ , est défini par la loi de mélange :

$$n' = \frac{n - p}{1 - p} \quad (4.18)$$

#### 4.3.3.4 Conclusion sur l'indice optique de l'Araldite

Il est toujours risqué de croiser ainsi différentes techniques sensibles chacune à des paramètres différents. On note cependant que les résultats sont globalement cohérents entre eux.

Les différences portent sur quelques unités de la deuxième décimale pour  $n$  et sur quelques  $10^{-7}$  sur  $k$ . On note également que, dans cette gamme de précision, l'influence de ces incertitudes sur les propriétés optiques des couches pigmentaires est négligeable et n'affecte qu'au second ordre la méthode de détermination de l'indice des pigments, objectif de ce travail.

Au final, confortés par ces concordances, nous avons cependant éliminé les résultats de la technique ellipsométrique car trop sensibles à l'état de surface. Nous avons aussi éliminé la mesure de  $R_{cc}$  par spectroscopie car elle porte sur de très faibles valeurs, entachées par



### 4.3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATRICE HÔTE : L'ARALDITE

conséquent d'une forte erreur relative. Nous avons donc retenu pour la détermination de  $n$ , la méthode du prisme avec notre estimation de la présence de 5% de bulles. Partant de cette valeur de  $n$ , nous sommes alors revenus à la technique spectroscopique utilisant la mesure de  $T$  pour la détermination de  $k$ .

Pour résumer, on considérera la dispersion de l'indice optique complexe de la matrice Araldite comme celle définie à la figure 4.20.

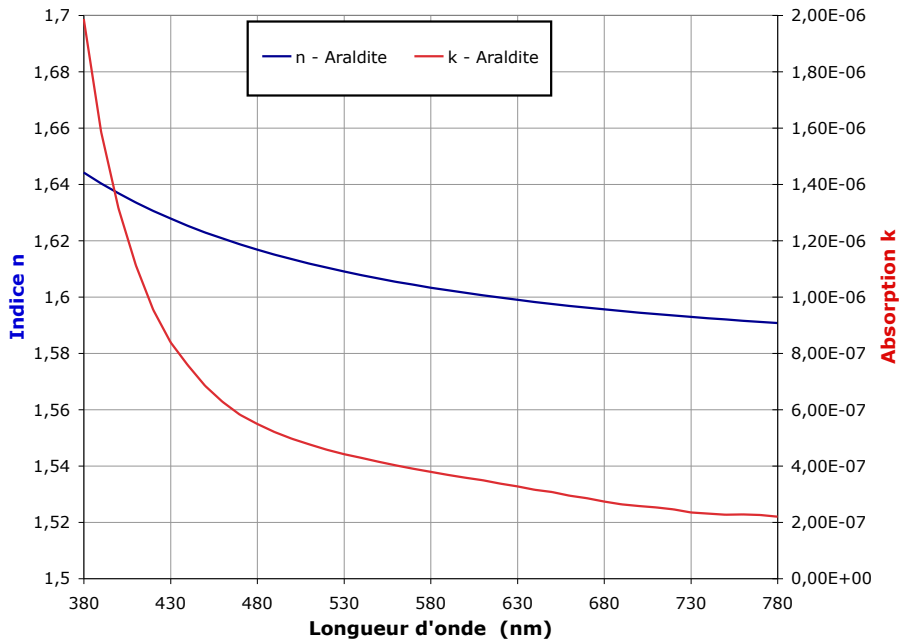


FIGURE 4.20 – Dispersion de l'indice complexe pour la matrice d'Araldite.

La dispersion de la partie réelle  $n_{mat}$  est celle obtenue à partir du fit Sellmeier appliqué aux valeurs déterminées par spectrogoniométrie en considérant 5 % de bulles.

La dispersion de l'absorption est, quant à elle, calculée en injectant  $n_{mat}$ , et  $T_{cc}$ , valeur de la transmission spéculaire mesurée sur l'échantillon d'Araldite avec les deux faces imbibées d'un liquide d'indice calibré à 1,596, dans l'équation 4.16.

Nous réinjectons les valeurs de l'indice optique complexe et calculons de nouveau le coefficient de réflexion  $R$  et de transmission  $T$  de la matrice. Ces résultats sont comparés à ceux déterminés expérimentalement sur la matrice d'araldite (cf. figure 4.21).

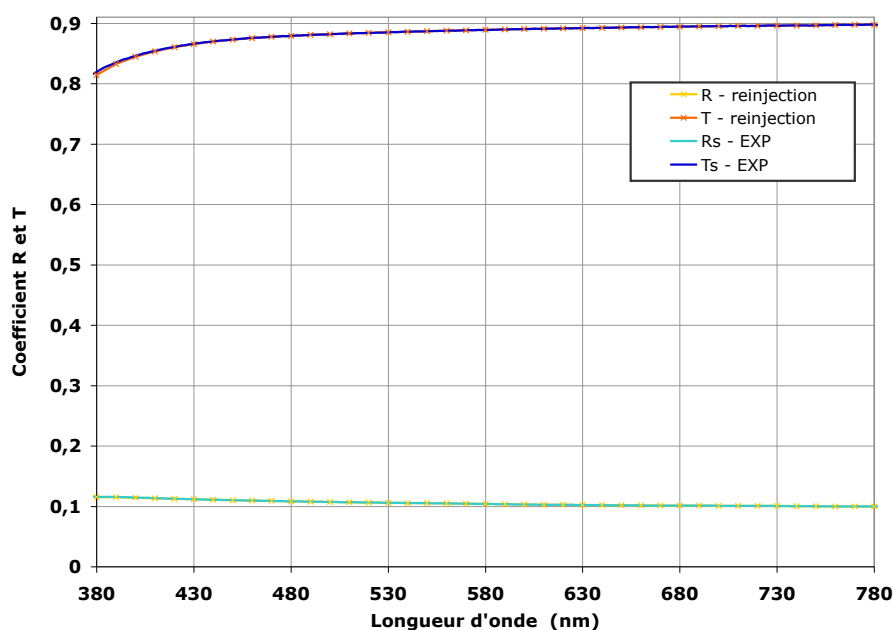


FIGURE 4.21 – Variations spectrales du coefficient de réflexion et de transmission de la matrice d'araldite. Comparaison entre les valeurs simulées en fonction de l'indice optique et les valeurs mesurées.

Nous obtenons un très bon accord quantitatif avec les mesures expérimentales.

## 4.4 Caractéristiques des échantillons élaborés

### 4.4.1 Élaboration des échantillons d'étude

Les matériaux de base sélectionnés et caractérisés, la mise en forme des échantillons est alors effectuée.

Le protocole consiste à mélanger une masse connue de pigments de cinabre avec une masse déterminée d'un mélange d'araldite liquide et de son précurseur. Le mélange est effectué dans un bain à ultrasons afin d'assurer une bonne dispersion possible des pigments dans la matrice. Le mélange coloré est ensuite versé dans un moule et placé sous hotte le temps de la polymérisation. Les plots sont ensuite démoulés et découpés en fines tranches avec une scie diamantée.

#### 4.4. CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS ÉLABORÉS

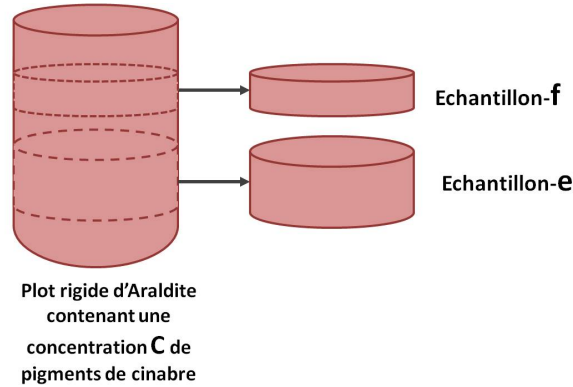


FIGURE 4.22 – Schéma représentant les deux échantillons issus du plot (même concentration), de deux différentes épaisseurs.

Les conditions à respecter afin de se situer dans le domaine de validité l'équation de transfert radiatif (ETR) ont été définies dans le chapitre I (paragraphe "Diffusion de la lumière par un ensemble de particules). Nous en rappelons ici les grandes lignes :

- Condition  $n^{\circ}1$  : L'échantillon doit être faiblement concentré en pigments. Cette condition permet d'éviter le phénomène d'interférence entre les champs diffusés par les différentes particules. A titre indicatif, on peut évaluer numériquement la concentration limite. Pour cela on suppose les inclusions sphériques de rayon  $a$ , et régulièrement disposées aux nœuds d'un réseau cubique de côté  $d + 2a$  ( $d$  étant la distance entre deux particules), la concentration volumique peut s'exprimer selon :

$$C = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2 + d/a)^3} \quad (4.19)$$

Dans le cas d'un milieu suffisamment dilué où  $d > \lambda/n_{mat}$ , la limite maximale à la concentration volumique peut-être définie approximativement par [48] :

$$C_{lim} < \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2 + \lambda/n_{mat}a)^3} \quad (4.20)$$

Où  $a$  est le rayon de la particule. Le tableau présente les valeurs limites de la concentration dans le cas de pigments de cinabre de rayon  $a = 0,336\mu m$  baignant dans une matrice d'Araldite :

	$C_{lim}$
$\lambda = 380nm$	21 %
$\lambda = 780nm$	10 %

(4.21)

- Condition  $n^{\circ}2$  : Les pigments doivent être répartis de manière aléatoire afin d'éviter des phénomènes cohérents dans la diffusion.

Par ailleurs, nous rajoutons deux conditions sur la concentration et sur la taille de l'échantillon. Elles sont indépendantes des paramètres à respecter pour l'ETR :

- La concentration en pigments dans l'échantillon doit être suffisamment faible pour assurer une relative transparence à l'échantillon, permettant la mesure des flux diffus et spéculaire transmis.
- Le rapport de la surface des bords sur la surface totale de l'échantillon doit être la plus faible possible, afin de minimiser les éventuelles pertes latérales. Mais, elle doit être assez épaisse si l'on souhaite travailler l'échantillon manuellement (découpe, polissage, etc.).

La valeur de la transmission, et donc de la concentration maximale admissible, ne peut pas être quantifiée en amont de la mise en forme des échantillons. En effet, comme nous ne connaissons ni la dispersion de l'indice optique complexe du cinabre, ni ses coefficients de diffusion et d'absorption, qui seuls nous permettraient de simuler les spectres de réflexion et de transmission pour différentes concentrations afin d'optimiser la valeur de cette dernière. Néanmoins des premiers tests de mise en forme d'échantillons, et de mesures, ont été effectués et nous ont permis de définir une limite supérieure pour la valeur de la concentration,  $C$ , afin de préserver les flux transmis :

$$C \ll 0,1\% \tag{4.22}$$

## 4.4.2 Caractéristiques morphologiques des échantillons

### 4.4.2.1 Caractéristiques générales

Les caractéristiques morphologiques, concentration et épaisseur, des 4 échantillons de cinabre dispersés dans l'Araldite sont définies dans le tableau suivant :

	Concentration volumique (%)	Épaisseur ( $\mu m$ )
Cinabre-C1-f	0,031	693
Cinabre-C1-e	0,031	1270
Cinabre-C2-f	0,061	710
Cinabre-C2-e	0,061	1276

(4.23)

Chacune des deux faces des échantillons est minutieusement polie. Cette étape a été réalisée à l'atelier d'optique cristalline de l'INSP.

### 4.4.2.2 Analyse granulométrique n°2

La troisième caractéristique morphologique (après la concentration et l'épaisseur) est celle de la taille des pigments dans l'échantillon. Elle est réalisée en examinant la surface des échantillons et des coupes dans l'épaisseur avec un microscope Olympus BX61.

La résolution maximale du microscope est donnée par :

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{NA} \tag{4.24}$$

#### 4.4. CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS ÉLABORÉS

---

Où NA correspond à l'ouverture numérique de l'objectif. Elle est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  pour les plus forts grossissements (par exemple pour un grossissement X50, l'ouverture numérique est de 0,80).

La limite de résolution du microscope optique étant de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  on ne pourra pas identifier les grains dont le diamètre est plus petit que  $1\mu\text{m}$ . Néanmoins, il est bien connu que des grains aussi petits que  $0,7\mu\text{m}$  (diamètre moyen de la poudre initiale) s'agglomèrent au cours de leur dispersion dans un liant, sauf si on leur adjoint un agent dispersant, ce qui n'est pas le cas ici. On doit donc s'attendre au minimum à une agglomération de deux à quatre grains, ce qui conduit à des tailles identifiables au microscope optique (cf. figure 4.23). C'est pourquoi il faut réenvisager une nouvelle caractérisation de la granulométrie du cinabre dans l'échantillon car la granulométrie effectuée sur poudre risque d'être sous-estimée.

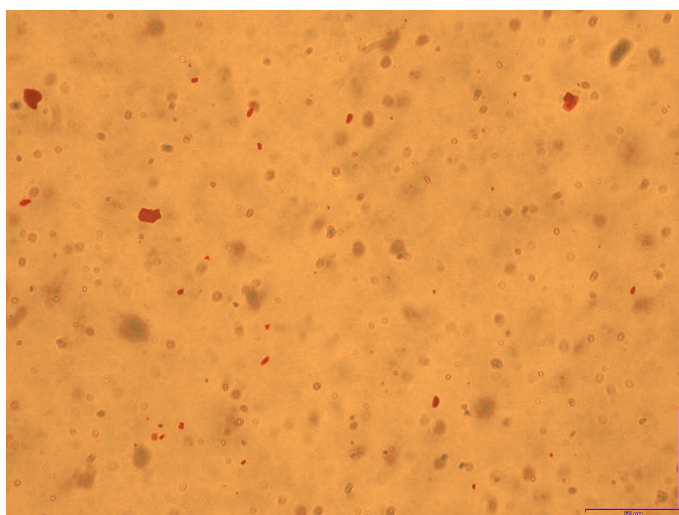


FIGURE 4.23 – Image microscopique d'un échantillon contenant des pigments de cinabre dispersés dans l'araldite. Grossissement X50.

L'analyse consiste donc à caractériser la distribution de taille des particules de cinabre dispersées dans l'échantillon à partir des images de microscopie optique. Un traitement numérique permet d'établir une statistique en nombre, surface et forme des grains. L'avantage principal de cette méthode est qu'on peut l'appliquer directement sur les échantillons solides.

L'analyse statistique est réalisée sur 600 grains environ (une vingtaine d'images a été enregistrée et sur chacune des images, une trentaine d'objets sont dans le plan d'étude). Nous traçons la densité de probabilité en fonction du diamètre des particules (cf. figure 4.24).

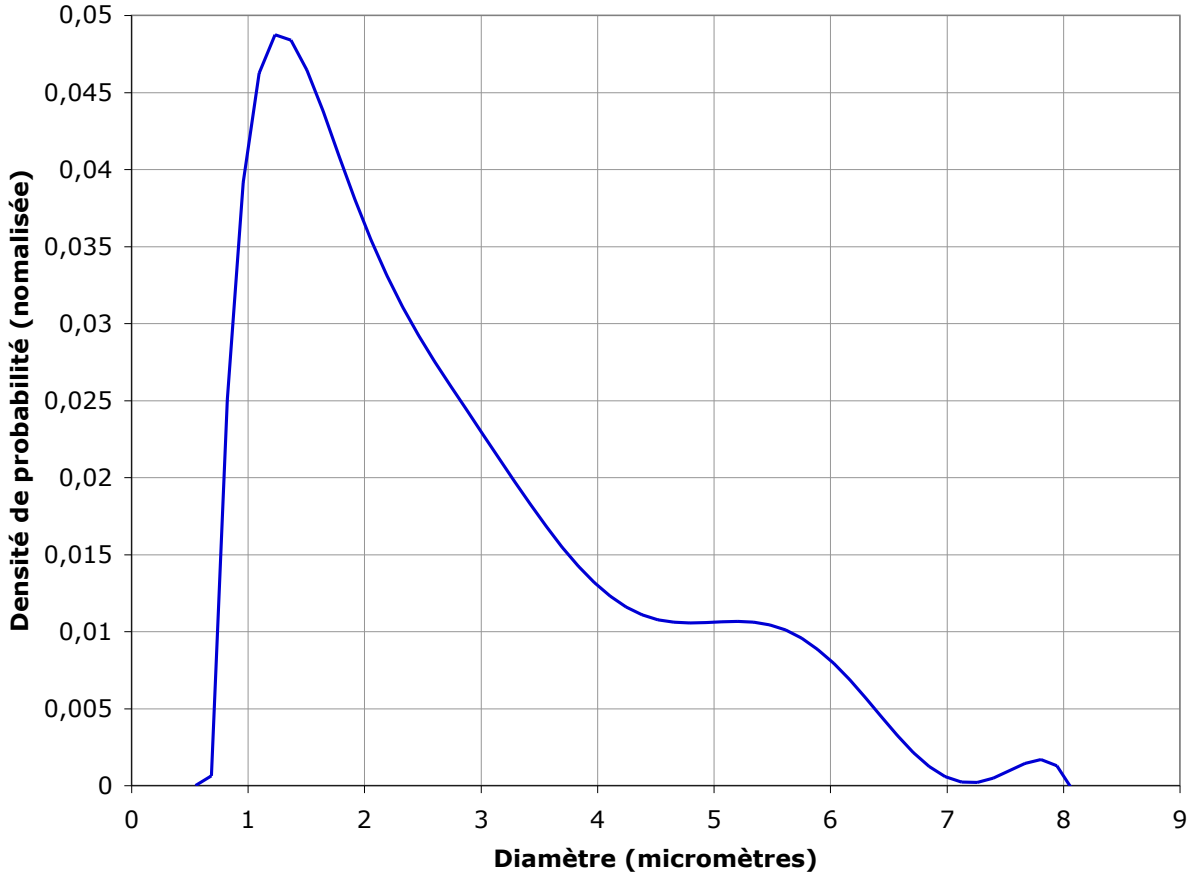


FIGURE 4.24 – Granulométrie par la technique d’imagerie - Cinabre naturel (Ref.Kremer : 1672114)

La densité de probabilité,  $ddp$ , est la dérivée de la courbe cumulative. C’est à partir de cette densité de probabilité que nous estimons les paramètres de la distribution granulométrique.

Le diamètre moyen  $\bar{\Phi}$  est donné par :

$$\bar{\Phi} = \frac{\sum_{k=1}^N \Phi(k) ddp(k)}{\sum_{k=1}^N ddp(k)} \quad (4.25)$$

Où la densité de probabilité est l’effectif de la classe  $k$ , et  $\Phi$ , le centre de la classe  $k$ . (Finalement cela revient à calculer une moyenne arithmétique pondérée analogue à un centre de gravité).

L’écart type,  $\sigma_{\Phi}$  est une caractéristique permettant de mesurer la dispersion de la distribution statistique autour de sa valeur moyenne. Cet écart quadratique moyen correspond à la racine carrée de la variance et est ainsi homogène au diamètre de la particule. L’écart type est donné par :

$$\sigma_{\Phi} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N ddp(k)(\Phi(k) - \bar{\Phi})^2}{\sum_{k=1}^N ddp(k)}} \quad (4.26)$$

#### 4.4. CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS ÉLABORÉS

Les paramètres calculés à partir des équations 4.25 et 4.26 sont :

- rayon moyen :  $\bar{a}_2 = 1,358\mu m$
- écart type :  $\sigma_2 = 0,755\mu m$ .

Dans la suite de cette étude, nous envisagerons la résolution du problème de la détermination de l'indice optique, pour les deux distributions caractéristiques : celle de la poudre initiale caractérisée par la technique de centrifugation (indicée n°1) et celle caractérisée sur les échantillons solides par microscopie optique (indice n°2). L'objectif étant de définir la distribution granulométrique décrivant le plus fidèlement notre système expérimental.

##### 4.4.2.3 Pertes latérales

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon devient importante, les flux diffusés au travers des bords de l'échantillon peuvent ne pas être négligeables. Ils ne sont donc pas pris en compte lors de la mesure des flux réfléchis et transmis, ce qui conduit à une surestimation de l'absorption.

S'il est difficile de quantifier les pertes latérales pour un cas réel, on peut néanmoins les estimer pour le cas limite d'une diffusion isotrope (cf. figure 4.25). Ce cas limite est plausible si les inclusions sont petites comparées à la longueur d'onde du flux se propageant dans le milieu diffusant (régime de Rayleigh), ou si l'épaisseur est telle que les flux diffus tendent à devenir isotropes lors de leur traversée de l'échantillon.

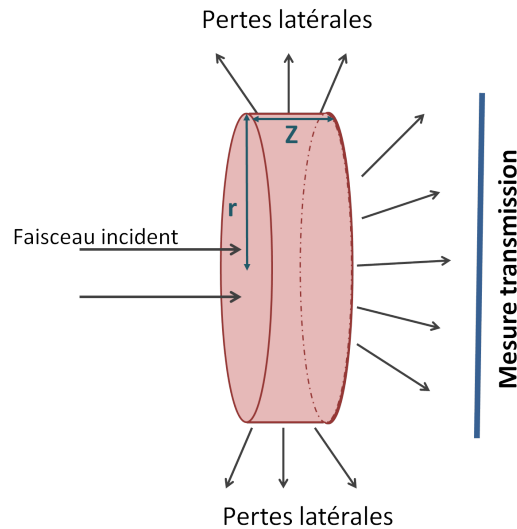


FIGURE 4.25 – Configuration où l'on observe les pertes latérales par diffusion au travers des bords d'un échantillon diffusant d'épaisseur  $Z$  et de rayon  $a$ .

Prenons l'exemple d'un de nos échantillons de forme cylindrique, de rayon  $a$ , la proportion  $\alpha_{lim}$  de flux diffus perdue au travers des bords dans le cas limite d'une diffusion isotrope est déterminée par le rapport de la surface latérale à la surface totale :

$$\alpha_{lim} = \frac{2\pi aZ}{2\pi aZ + 2\pi a^2} \quad (4.27)$$

Les échantillons fabriqués ont un rayon de 12,5 mm et ont une épaisseur avoisinant 1,3 mm ou 0,7 mm, les pertes latérales dans un cas limite sont définies dans le tableau 4.26.

	$\alpha_{lim}$
$Z_1 = 1,3mm$	$\simeq 10\%$
$Z_2 = 0,7mm$	$\simeq 20\%$

FIGURE 4.26 –

Cependant, dans notre cas, les paramètres de tailles sont importants et nous sommes plus près du régime de Mie que du régime de Rayleigh (diffusion isotrope). Les pertes latérales seront donc très inférieures à celles déterminées ci-dessus. Nous les négligerons donc.

Les deux surfaces de nos échantillons pourront alors être considérées comme des plans de dimensions infinies.

## 4.5 Mesures optiques

Les coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, sont mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons dont les deux faces ont été enduites du liquide d'indice calibré à 1,596 à 589nm.

Les quatre graphes suivants présentent les évolutions des coefficients de réflexion diffus et spéculaire,  $R_{cd}$  et  $R_{cc}$  et des coefficients de transmission diffus et spéculaire,  $T_{cd}$  et  $T_{cc}$ ; pour les quatre échantillons.

Lorsque l'épaisseur, ou la concentration, de l'échantillon augmentent, on observe les tendances suivantes :

- décroissance de  $T_{cc}$  sur l'ensemble du spectre
- croissance de  $T_{cd}$  sur l'ensemble du spectre
- stabilité de  $R_{cc}$  sur l'ensemble du spectre
- croissance de  $R_{cd}$  dans la zone diffusante (grandes longueurs d'onde)

Les flux diffus présentent un bord d'absorption autour de 580nm. La position de ce bord est identique selon pour tous les échantillons. On peut noter que l'amplitude du bord augmente avec la concentration et/ou l'épaisseur.

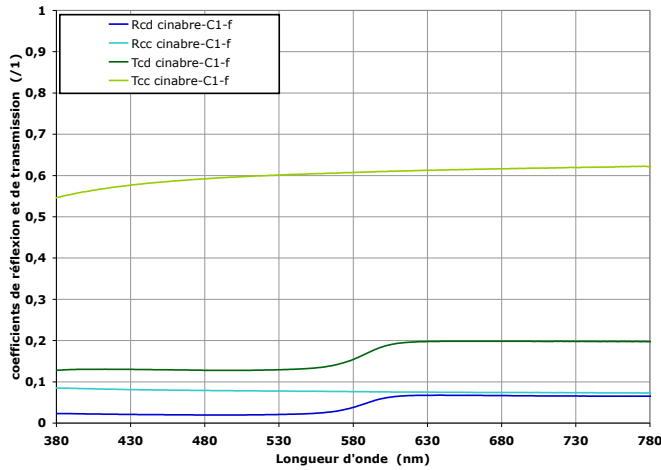
Les flux spéculaires sont relativement constants sur l'ensemble du spectre. On observe un léger déclin de l'intensité  $T_{cc}$  au niveau des courtes longueurs d'onde, dû à l'augmentation de l'absorption de la matrice dans cette zone. La réflexion spéculaire,  $R_{cc}$ , est essentiellement due à la réflexion sur la première interface. La transmission spéculaire varie fortement avec la concentration et l'épaisseur.

Par ces remarques, nous montrons expérimentalement un effet qui ne semble pas être rapporté dans la littérature : l'information colorée est uniquement portée par les flux diffus ; les

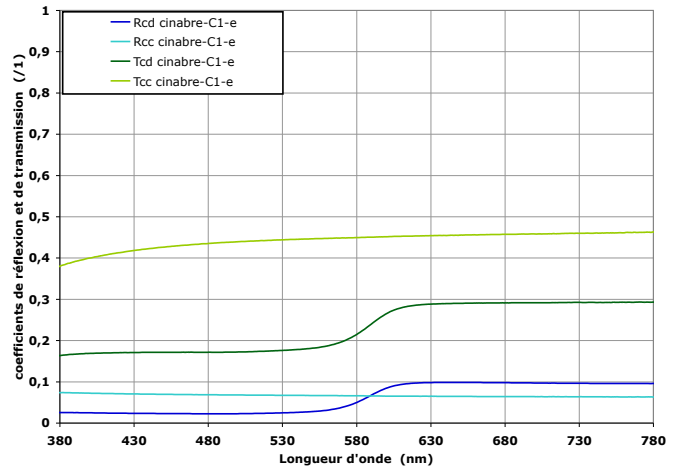


## 4.5. MESURES OPTIQUES

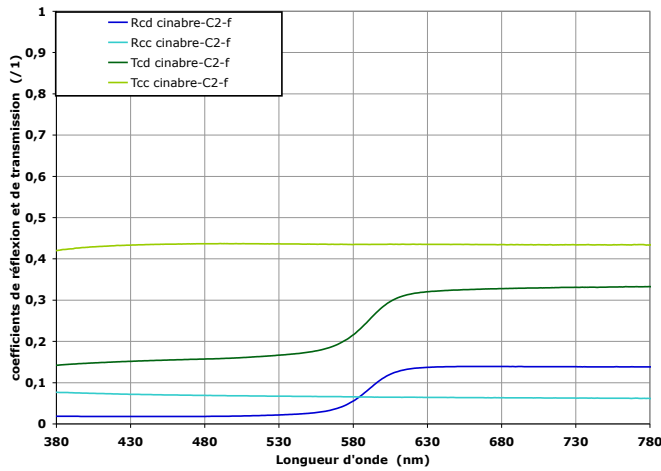
flux spéculaires étant quasiment constants en fonction de la longueur d'onde.



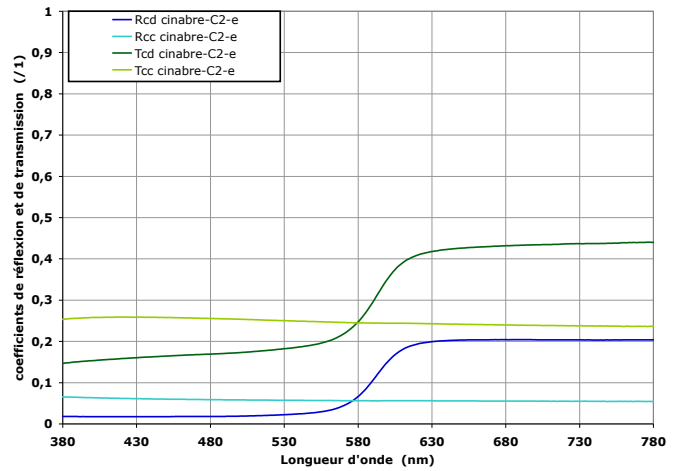
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 4.27 – Variation de la réflexion diffuse et spéculaire, ainsi que de la transmission diffuse et spéculaire, en fonction de la longueur d'onde, des échantillons de cinabre. (a) : échantillon C1-f; (b) : échantillon C1-e; (c) : échantillon C2-f; (d) : échantillon C2-e.

# Chapitre 5

## Aspects numériques-Détermination de l'indice optique complexe du cinabre

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes étapes de calcul permettant de remonter à l'indice optique du cinabre en suivant la méthode présentée au chapitre 3 (3.2).

La première étape consiste à inverser l'équation de transfert radiatif par la méthode 4-flux. Cette inversion permet le calcul des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , en fonction des grandeurs mesurées.

On essayera d'envisager finement l'influence des coefficients d'isotropie des flux ( $\zeta_c$  et  $\varepsilon$ ) ainsi que du coefficient de réflexion diffus ( $r_d$ ), qui sont des grandeurs inconnues, sur l'inversion de l'ETR. Ces coefficients seront optimisés afin de satisfaire au plus près les données expérimentales sur l'ensemble du spectre visible, et les coefficients  $K$  et  $S$  seront calculés.

La seconde étape consiste à déterminer à partir des abaques des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption les deux composantes de l'indice optique.

### 5.1 Détermination des coefficients de diffusion, $S$ , et d'absorption, $K$

#### 5.1.1 Calcul de l'extinction : $K+S$

L'extinction  $[K+S]$  peut être directement déduite du coefficient de transmission spéculaire,  $T_{cc}$  :

- (1) dans le cas où l'absorption de la matrice est nulle :  $T_{cc} = \frac{t^2 e^{-(K+S)Z}}{1 - r^2 e^{-2(K+S)Z}}$
- (2) dans le cas approché où l'absorption dans la matrice est non nulle, mais faible, on en

## 5.1. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION, S, ET D'ABSORPTION, K

---

tient compte de manière approchée :  $T_{cc} = \frac{t^2 e^{-(K+S+k_{mat})Z}}{1 - r^2 e^{-2(K+S+k_{mat})Z}}$

Où  $T_{cc}$  dépend des coefficients K et S, de l'absorption de la matrice (via le paramètre de taille  $4\pi k_{mat}/\lambda$ ), l'épaisseur Z, ainsi que les coefficients de réflexion et de transmission des flux spéculaires à l'interface,  $r$  et  $t$ .

L'expression numérique de l'extinction est alors :

$$[K + S] = \frac{1}{Z} \text{Ln} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{(1-r)^2}{T_{cc}} + \sqrt{\frac{(1-r)^4}{T_{cc}^2} + 4r^2} \right) \right] - \frac{4\pi k_{mat}}{\lambda} \quad (5.1)$$

L'extinction pour les quatre échantillons de cinabre, est tracée sur la figure 5.1.

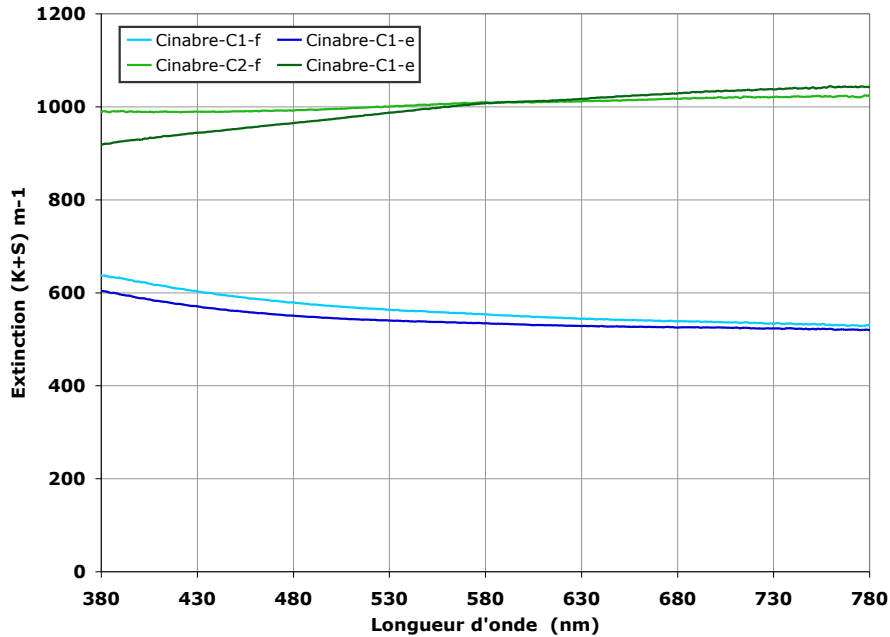


FIGURE 5.1 – Variation spectrale de l'extinction des échantillons de cinabre. Concentration C1 (courbes bleues) et concentration C2 (courbes vertes).

On observe une divergence des résultats d'environ 3,5% entre deux échantillons de même concentration mais d'épaisseur différente. On attribue cette divergence aux petits défauts de surface, dus à la phase de polissage, que nous avons observés sur les échantillons de plus faible épaisseurs.

La variation de  $[K+S]$  est relativement monotone sur l'ensemble du spectre. Comme  $T_{cc}$  et  $R_{cc}$ , l'extinction, qui est reliée aux flux spéculaires, ne porte pas d'information sur la couleur du pigment.

### 5.1.2 Influence de l'isotropie des flux

Comme nous ne connaissons pas l'indice optique des pigments de cinabre, nous ne pouvons pas calculer précisément la valeur des constantes d'isotropie des flux,  $\varepsilon$  et  $\zeta_c$ , ni le coefficient de réflexion des flux diffus,  $r_d$  (cf. 2.1.3). Et ceci d'autant plus que nous ne pouvons estimer l'évolution de l'isotropie des flux au sein de l'épaisseur des échantillons.

Le calcul du paramètre de taille aux deux extrémités du domaine du visible nous donne néanmoins une première indication :

	ka ( $\bar{a} = 0,336$ )	ka ( $\bar{a} = 1,358$ )
$\lambda = 380nm$	9	36
$\lambda = 780nm$	4,3	17,5

(5.2)

Les valeurs des paramètres de taille, largement supérieures à 1, indiquent que l'on est dans un régime de diffusion de type Mie, où  $\varepsilon$  et  $\zeta_c$  tendent vers 1. Si l'on considère un échantillon où sont dispersés les pigments, la valeur du coefficient de réflexion des flux diffus aux interfaces,  $r_d$  peut quant à elle tendre vers celle du coefficient de réflexion des flux spéculaires,  $r_c$  si l'on considère que le flux diffus est collimaté vers l'avant. Néanmoins l'épaisseur des échantillons étant relativement importante ( $0,7 < Z < 1mm$ ), les flux diffus se propageant au sein du milieu sont susceptibles de devenir plus isotropes. Dans ce cas, la valeur de  $r_d$  peut augmenter et tendre vers la valeur de  $r_{d-isotrope}$  calculée dans le cas d'un flux isotrope.

Une première étape consiste à estimer la valeur de ces trois coefficients.

#### 5.1.2.1 Influence du coefficient $r_d$

Pour ceci, nous fixons  $\varepsilon$  et  $\zeta_c$  à 1 et résolvons numériquement K et S en fonction de  $T_{cd}$  et  $T_{cc}$ , ceci pour différentes valeurs de  $r_d$  (cf. figure 5.2). Ensuite, les solutions de K et S obtenues sont réinjectées dans l'ETR afin de simuler les coefficients de réflexion et de transmission,  $R'_{cd}$ ,  $R'_{cc}$ ,  $T'_{cd}$  et  $T'_{cc}$ . Les coefficients de transmission étant solution des équations, et le coefficient de réflexion spéculaire ne dépendant pas de  $\varepsilon$ ,  $\zeta_c$  et  $r_d$ , c'est en comparant la valeur de la réflexion diffuse obtenue par simulation,  $R'_{cd}$ , à celle mesurée sur l'échantillon,  $R_{cd}$ , que nous pouvons ajuster la valeur de  $r_d$  (puis des deux autres coefficients ultérieurement) (cf. figure 5.3).

## 5.1. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION, S, ET D'ABSORPTION, K

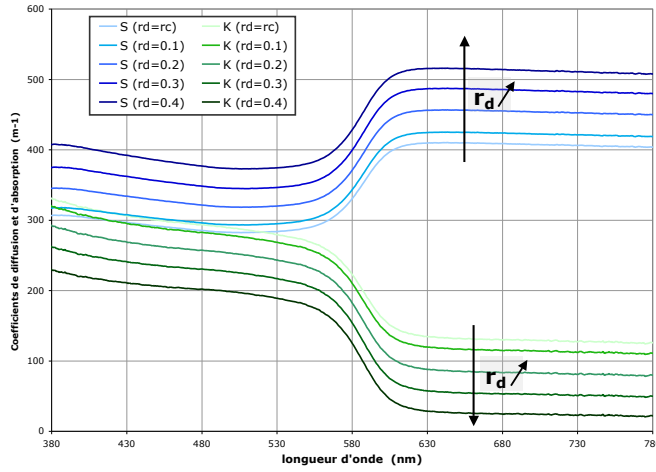


FIGURE 5.2 – Variations spectrales des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , pour différentes valeurs de  $r_d$ .  $\varepsilon=1$  et  $\zeta_c=1$  (diffusion de type Mie).

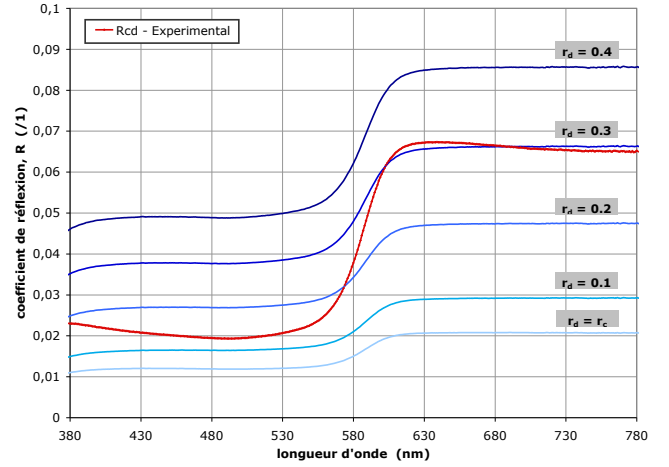


FIGURE 5.3 – Variations spectrales de  $R_{cd}$  calculées à partir des valeurs de  $K$  et  $S$  réinjectées dans l'ETR et comparaison avec  $R_{cd}$  expérimentale pour différentes valeurs de  $r_d$ .  $\varepsilon=1$  et  $\zeta_c=1$  (diffusion de type Mie).

Si on considère un coefficient de réflexion des flux diffus croissant entre  $r_c < r_d < r_{d-isotrope}$ , on observe une augmentation du coefficient de diffusion,  $S$ , et donc une diminution de l'absorption,  $K$ . Au-delà d'une valeur de  $r_d$  de l'ordre de 0,4, l'absorption devient nulle et le système ne peut converger vers une solution physique. Lorsque l'on réinjecte  $K$  et  $S$  dans le calcul de l'ETR effectué dans le sens direct, on observe une augmentation de la réflexion diffuse. En effet, la réflexion des flux diffus à l'interface matrice/air étant amplifiée, les flux diffus réfléchis se propageant dans le sens inverse du faisceau incident sont plus importants : ainsi  $R_{cd}$  croît. Si les coefficients  $K$  et  $S$  étaient déterminés en fonction de  $R_{cd}$ , l'augmentation de  $r_d$  après réinjection entraînerait du coup la chute de la transmission diffuse. L'influence de la hausse de  $r_d$  dans la zone de diffusion ( $\lambda > 580\text{nm}$ ) est plus importante que dans la zone d'absorption. L'amplitude du bord d'absorption augmente alors.

### 5.1.2.2 Influence du taux de diffusion vers l'avant, $\zeta$

A présent, nous étudions l'influence de la valeur de  $\zeta_c$  sur la résolution inverse de l'ETR (cf. figure 5.4). Les valeurs de  $K$  et  $S$  calculées sont ensuite réinjectées en direct dans l'ETR afin de calculer  $R_{cd}$  (cf. figure 5.5). On considère que l'anisotropie au sein de l'épaisseur du milieu diffusant est telle que le coefficient  $r_d$  doit être fixé à 0,25 afin d'ajuster au mieux les courbes expérimentales. on garde une valeur de  $\varepsilon=1$  (régime de Mie).

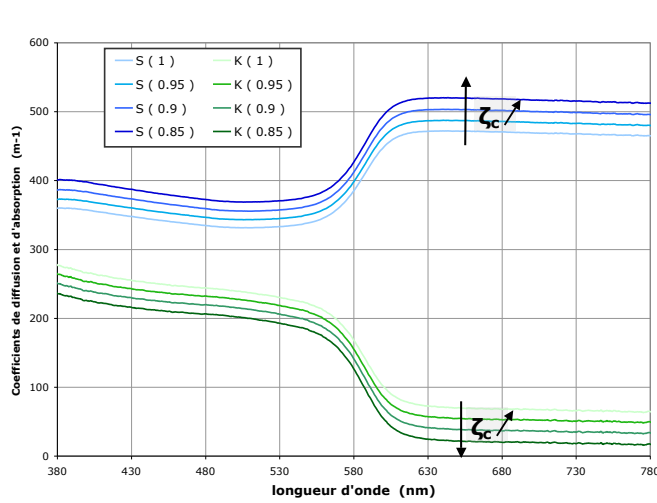


FIGURE 5.4 – Variations spectrales des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , pour différentes valeurs de  $\zeta_c$ .  $\varepsilon=1$  et  $r_d=0,25$ .

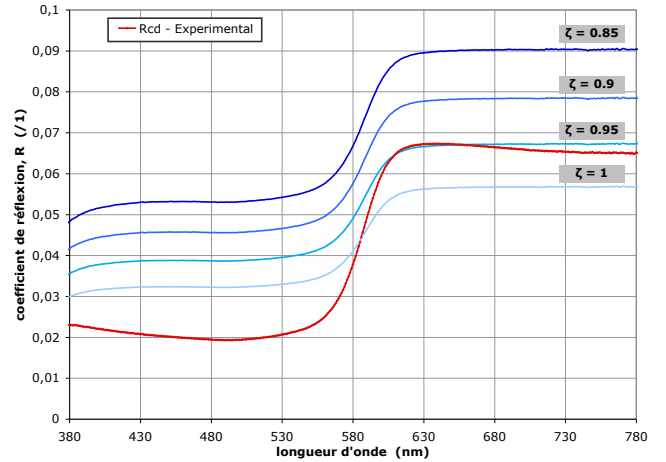


FIGURE 5.5 – Variations spectrales de  $R_{cd}$  calculées à partir des valeurs de  $K$  et  $S$  réinjectées dans l'ETR et comparaison avec  $R_{cd}$  expérimentale pour différentes valeurs de  $\zeta_c$ .  $\varepsilon=1$  et  $r_d=0,25$ .

La diminution de la valeur de  $\zeta_c$  entraîne une augmentation de la diffusion et une diminution de l'absorption. Pour  $\zeta_c < 0,82$ , l'absorption devient nulle aux fortes longueurs d'onde et le système ne converge plus vers des solutions physiques. Lorsque les valeurs de  $K$  et  $S$  calculées sont réinjectées dans l'ETR dans le sens direct, la diminution de  $\zeta_c$  entraîne une augmentation de la réflexion diffuse. En effet, si le taux de diffusion vers l'avant décroît la rétrodiffusion augmente entraînant ainsi une hausse de  $R_{cd}$ . L'impact étant plus important dans la zone de forte diffusion, la largeur du bord d'absorption croît.

### 5.1.2.3 Influence du coefficient $\varepsilon$

Enfin, nous étudions l'influence de la valeur  $\varepsilon$  sur la résolution inverse de l'ETR (cf. figure 5.6). Les valeurs de  $K$  et  $S$  calculées sont ensuite réinjectées "en direct" dans l'ETR afin d'évaluer  $R_{cd}$  (cf. figure 5.7). Pour des raisons identiques à celles données précédemment, on fixe  $r_d=0,25$  et  $\zeta_c=1$ .

## 5.1. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION, S, ET D'ABSORPTION, K

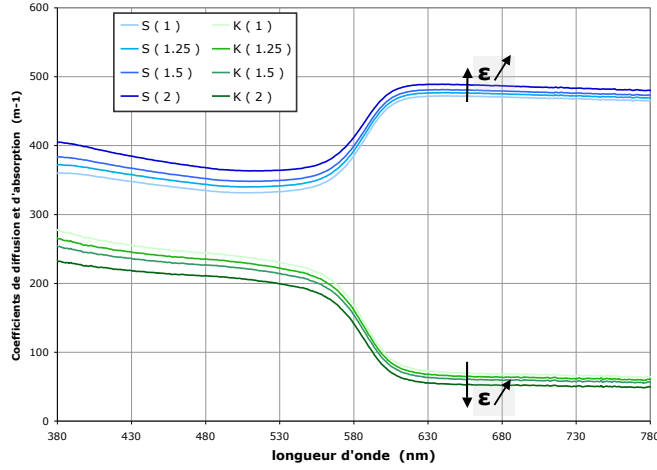


FIGURE 5.6 – Variations spectrales des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , pour différentes valeurs de  $\varepsilon$ .  $\zeta=1$  et  $r_d=0,25$ .

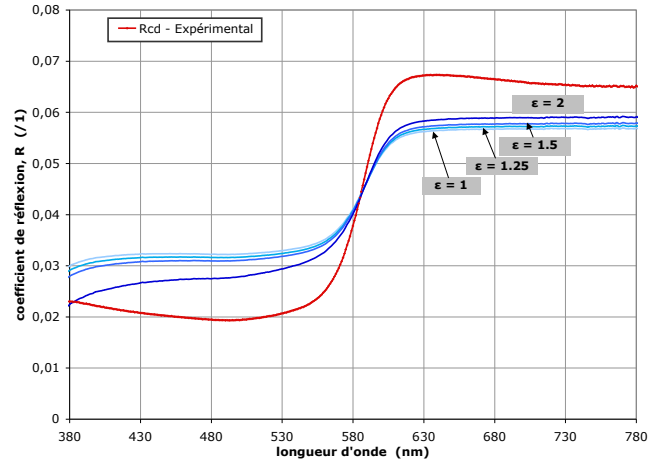


FIGURE 5.7 – Variations spectrales de  $R_{cd}$  calculées à partir des valeurs de  $K$  et  $S$  réinjectées dans l'ETR et comparaison avec  $R_{cd}$  expérimentale pour différentes valeurs de  $\varepsilon$ .  $\zeta=1$  et  $r_d=0,25$ .

L'influence d'une modification de la valeur de  $\varepsilon$  est moins intuitive que précédemment. En effet, ce coefficient, contrairement à  $\zeta_c$ , joue un rôle à la fois sur  $K$  et  $S$ . La hausse de  $\varepsilon$  se traduit par une augmentation de la diffusion et une diminution de l'absorption sur l'ensemble du spectre. Lorsque les valeurs de  $K$  et  $S$  sont réinjectées afin de calculer  $R_{cd}$ , on trouve une augmentation de la diffusion dans la zone de forte diffusion. En revanche,  $R_{cd}$  diminue dans la zone d'absorption dominante. En effet, l'absorption est importante dans cette zone, et l'augmentation de  $\varepsilon$  entraîne la hausse du produit  $\varepsilon K$  et ainsi la diminution de la diffusion.

### 5.1.3 Choix des paramètres et calcul de K et S

L'étude précédente montre la complexité de l'inversion de l'ETR et le risque de l'appliquer uniformément à un lot d'échantillons et ceci sur l'ensemble de la gamme spectrale du visible. La valeur des trois coefficients,  $\varepsilon$ ,  $\zeta_c$  et  $r_d$ , doit être subtilement examinée dans chaque cas, en fonction de  $\lambda$ ,  $C$ ,  $Z$ , etc.

Au vu des valeurs du paramètre de taille et des simulations précédentes, nous choisissons de fixer les paramètres d'isotropie des flux  $\varepsilon$  et  $\zeta_c$  à 1 (régime de Mie). Seule une modification du coefficient de réflexion aux interfaces,  $r_d$ , sera prise en compte afin de rendre compte au mieux des mesures optiques sur chacun des quatre échantillons pris indépendamment les uns des autres.

Par ailleurs, du fait que l'évolution de l'isotropie des flux diffus au sein de l'échantillon est fonction de la concentration et de l'épaisseur, la valeur du coefficient  $r_d$  est calculée rigoureusement, pour une dizaine de longueurs d'onde, pour chacun des quatre échantillons (cf. figure

5.8 b).

Les coefficients  $S$  et  $K$  sont calculés pour les quatre échantillons contenant les pigments de cinabre dispersés dans la matrice d'Araldite (cf. figure 5.8 a).

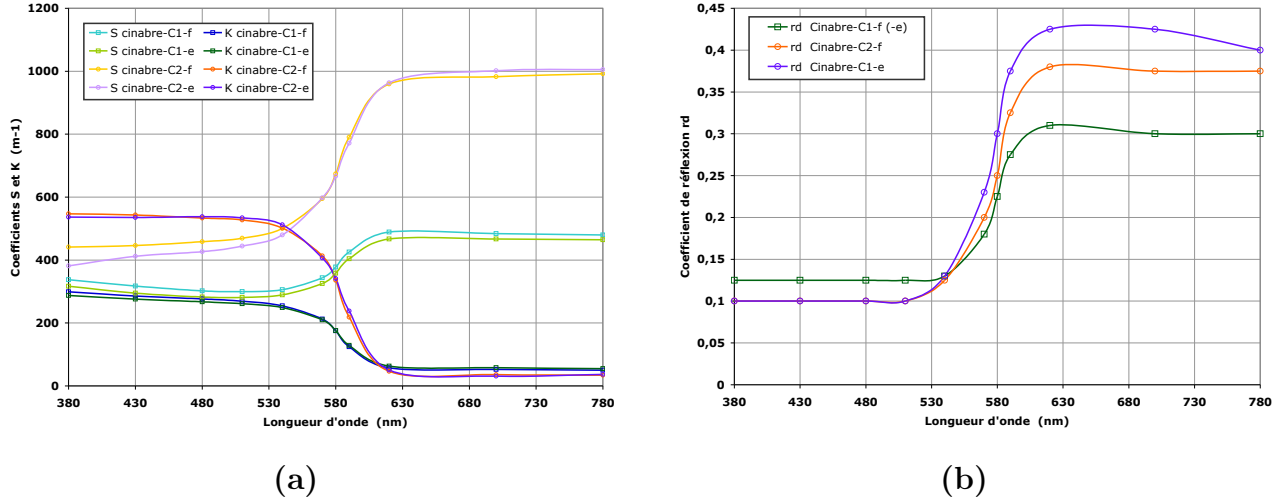


FIGURE 5.8 – (a) : Variations spectrales des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , ( $\zeta=1$ ,  $\varepsilon=1$ ) des quatre échantillons de cinabre, (b) et de  $r_d$ .

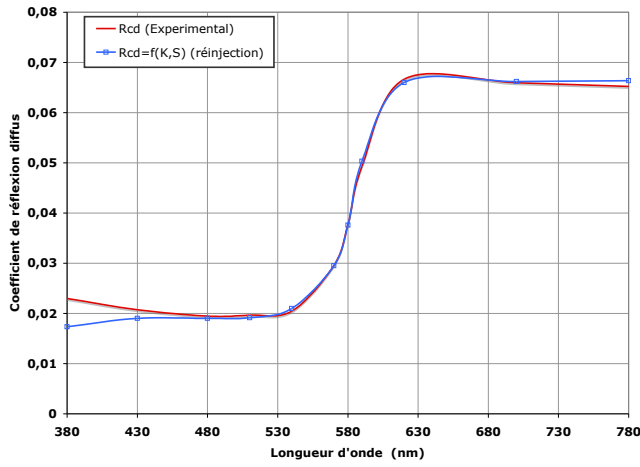
Les variations des coefficients  $S$  et  $K$ , sont tracées en fonction de la longueur d'onde incidente. Les courbes vertes et bleues sont relatives aux deux échantillons de plus faible concentration ( $C_1$ ), et les courbes violette et orange, aux échantillons plus concentrés ( $C_2$ ). On observe une compétition entre la diffusion et l'absorption. La diffusion est prédominante aux grandes longueurs d'onde. Aux petites longueurs d'onde l'absorption devient supérieure (ou égale, pour les échantillons de concentration  $C_1$ ) à la diffusion. D'un point de vue général, les variations de  $S$  et  $K$  pour les échantillons de même concentration mais d'épaisseurs différentes sont quasiment identiques. Ce résultat est cohérent avec l'indépendance théorique de  $S$  et  $K$  avec l'épaisseur  $Z$ . Les différences observées sont liées aux erreurs associées à la mise en forme des échantillons (planéité, parallélisme...). Enfin, la position du bord d'absorption reste identique pour chacun des quatre échantillons.

Les valeurs de  $K$  et  $S$  réinjectées dans le modèle 4-flux, permettent de recalculer les coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaire, et ainsi de les comparer aux valeurs mesurées expérimentalement. Cette étape nous permet de vérifier les hypothèses formulées quant aux paramètres fixés afin de traiter la résolution inverse de l'ETR. Les coefficients de transmission,  $T_{cc}$  et  $T_{cd}$  étant solutions des équations, ils ne sont pas tracés ici. Le coefficient de réflexion spéculaire,  $R_{cc}$ , indépendant de la valeur du coefficient  $r_d$ , ne sera également pas tracé.

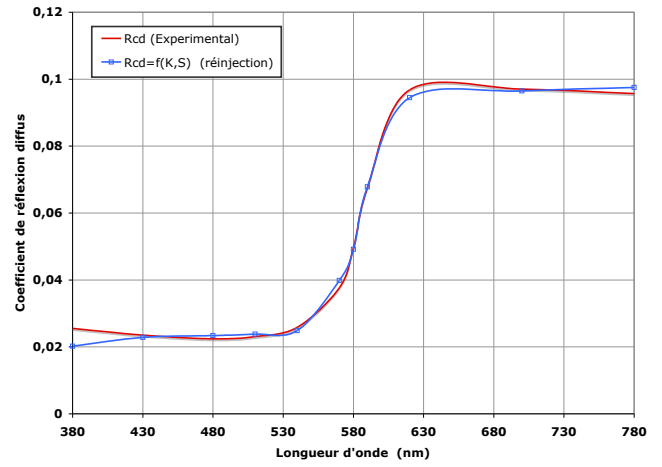
En revanche, nous traçons les valeurs calculées de  $R_{cd}$ , séparément pour les quatre échantillons. Pour chaque graphe, correspondant à un échantillon, nous présentons les résultats des réinjections associés aux coefficients  $K$  et  $S$  calculés.



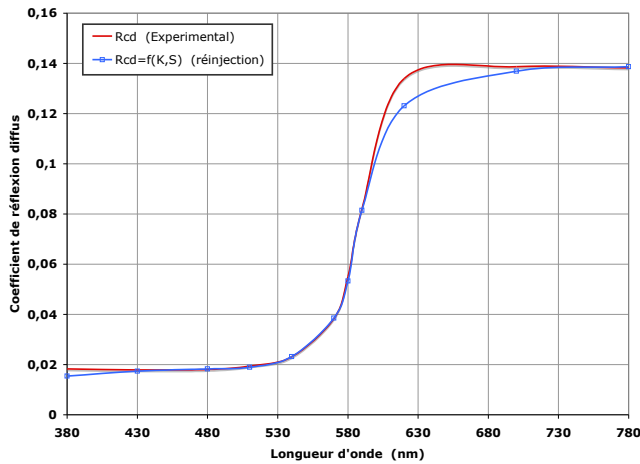
## 5.1. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION, S, ET D'ABSORPTION, K



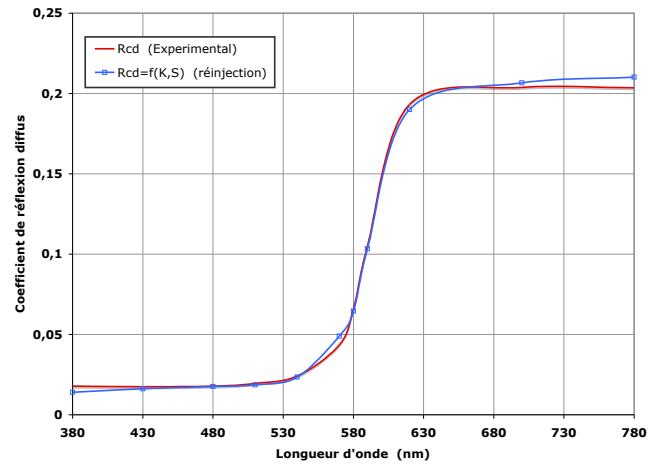
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 5.9 – Variations spectrales des coefficients de réflexion diffuse,  $R_{cd}$ . (a) : échantillon C1-f - (b) : échantillon C1-e - (c) : échantillon C2-f - (d) : échantillon C2-e.

Pour les quatre échantillons, les valeurs de  $R_{cd}$  calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, aussi bien dans la zone d'absorption que dans la zone de diffusion. On considèrera donc que nous avons validé l'hypothèse d'une évolution du coefficient de réflexion des flux diffus  $r_d$  (ou des paramètres d'isotropie des flux) en fonction de la longueur d'onde. Ce point devra être vérifié par le calcul de la fonction de phase lorsque la dispersion de l'indice optique du cinabre sera déterminée.

## 5.2 Détermination de l'indice optique complexe du cinabre

Précédemment, nous nous sommes attachés à calculer les valeurs du coefficient de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , pour les quatre échantillons. Ces coefficients sont à présent les données d'entrée pour la détermination par abaques des composantes de l'indice optique complexe du cinabre selon la méthode décrite au chapitre 3.2.

### 5.2.1 Indice optique dans le spectre visible

Nous avons choisi de déterminer les composantes réelles,  $n_i$ , et imaginaire,  $k_i$ , de l'indice optique à partir des valeurs moyennes des coefficients  $K$  et  $S$  obtenues pour les échantillons de même concentration mais d'épaisseurs différentes.

Nous considérons onze longueurs d'onde réparties sur l'ensemble du spectre visible :

- Trois dans le domaine de diffusion :  $\lambda = 780, 700$  et  $620\text{nm}$
- Trois dans le bord d'absorption :  $\lambda = 590, 580$  et  $570\text{nm}$
- Cinq dans le domaine d'absorption :  $\lambda = 550, 500, 480, 430$  et  $380\text{nm}$ .

On déterminera l'indice optique pour les deux granulométries :

- La granulométrie n°1 :  $\bar{a} = 0,336\mu\text{m}$ ,  $\sigma = 0,162\mu\text{m}$  (cf. figure 5.11)
- La granulométrie n°2 :  $\bar{a} = 1,358\mu\text{m}$ ,  $\sigma = 0,755\mu\text{m}$  (cf. figure 5.13).

On trace les variations spectrales moyennes, pour les échantillons de même concentration, en fonction de la longueur d'onde (cf. figure 5.10).

#### *Granulométrie n°1*

Dans le cas de la granulométrie n°1 (poudre initiale), la valeur de  $n_i$  croît de 1,72 à 1,82 environ lorsque la longueur d'onde augmente. La valeur de  $k_i$  est, quant à elle, relativement constante dans les zones d'absorption et de diffusion, mais présente autour de  $\lambda = 580\text{nm}$  un bord important où l'absorption chute de 0,037 à 0,005. Pour les échantillons de concentrations différentes ((a) et (b) de la figure 5.10), les allures des variations spectrales de l'indice sont identiques.

## 5.2. DÉTERMINATION DE L'INDICE OPTIQUE COMPLEXE DU CINABRE

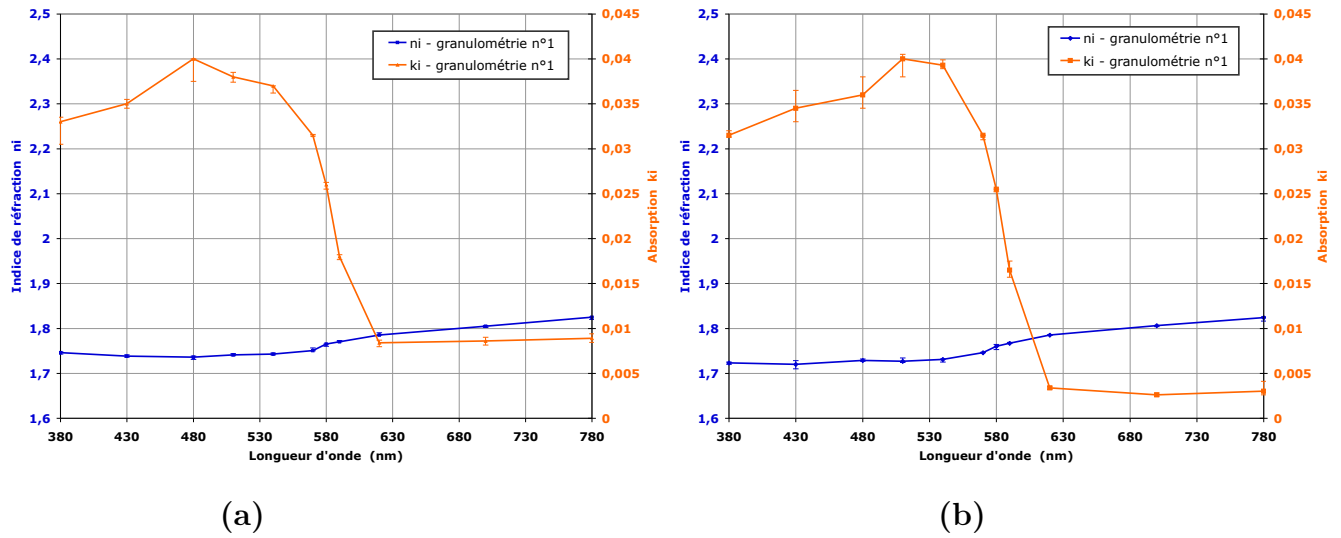


FIGURE 5.10 – Variations spectrales de l'indice optique du cinabre (Granulométrie n°1 :  $\bar{a} = 0,336\mu m$ ,  $\sigma = 0,162$ ). (a) : échantillons de concentration  $C1$ , (b) : échantillons de concentration  $C2$ .

Les barres d'erreurs représentent l'écart à la moyenne des valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  obtenues pour les échantillons de même concentrations mais d'épaisseurs différentes.

Nous traçons à présent, les variations moyennes de l'indice pour les quatre échantillons (cf. figure 5.11).

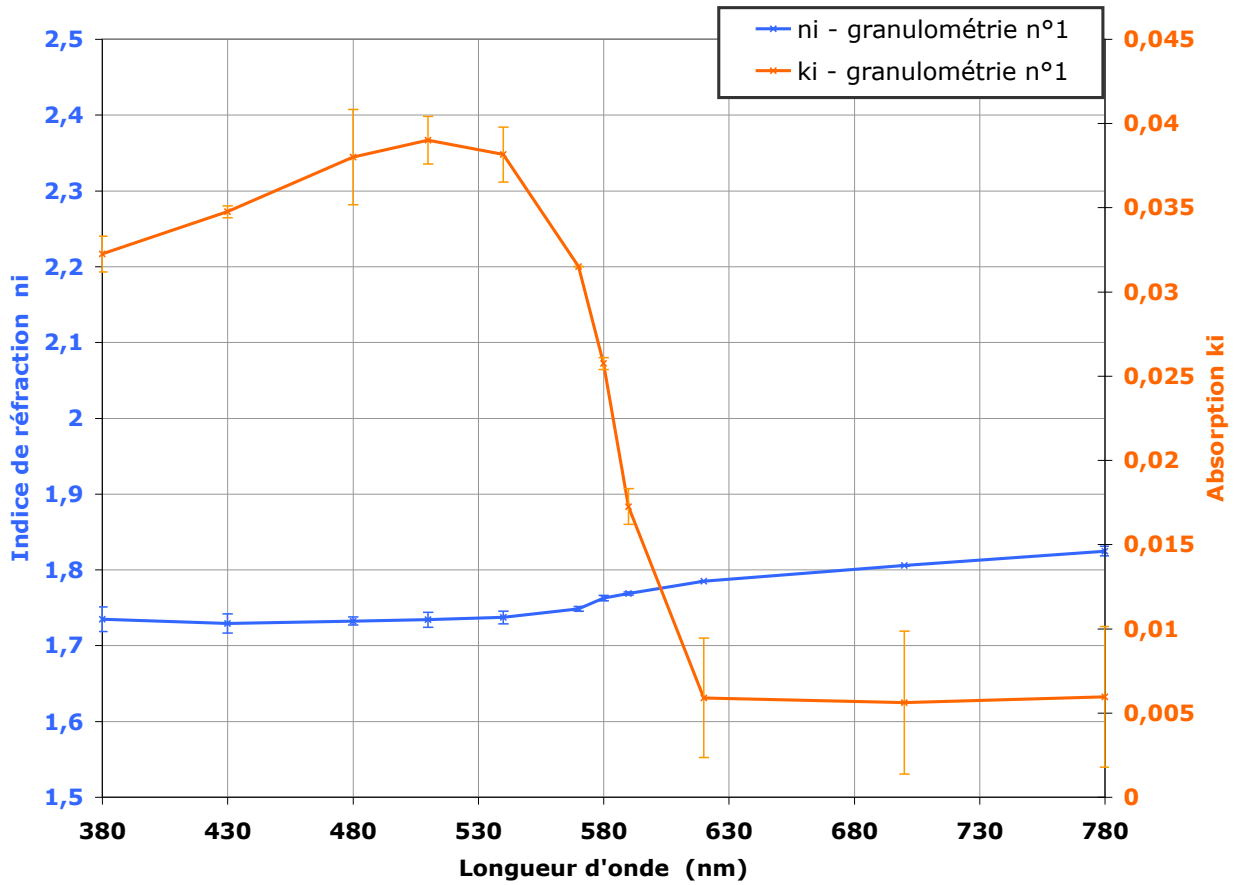


FIGURE 5.11 – Variations spectrales de l'indice optique du cinabre. Moyennes sur les quatre échantillons. (Granulométrie n°1 :  $\bar{a} = 0,336\mu\text{m}$ ,  $\sigma = 0,162$ .)

Ici, les barres d'erreurs représentent l'écart à la moyenne des valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  obtenues pour les deux lots d'échantillons de concentrations différentes.

### Granulométrie n°2

A présent, nous traçons les variations spectrales moyennes, pour les échantillons de même concentration, en fonction de la longueur d'onde (cf. figure 5.12), pour la granulométrie n°2 (dans les échantillons solides).

## 5.2. DÉTERMINATION DE L'INDICE OPTIQUE COMPLEXE DU CINABRE

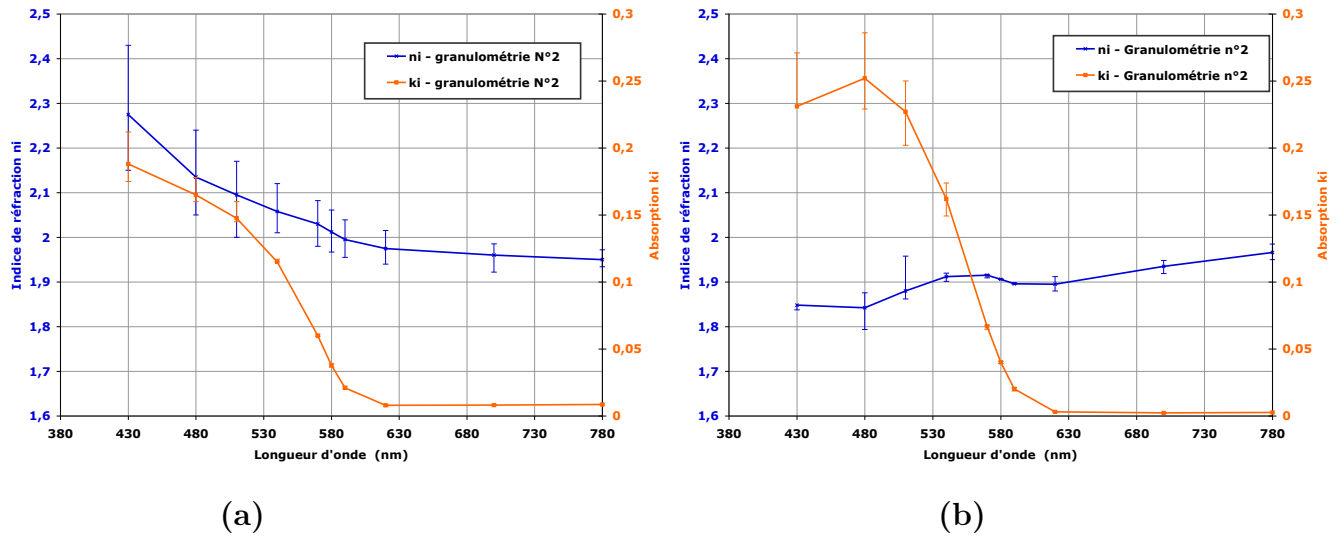


FIGURE 5.12 – Variations spectrales de l'indice optique du cinabre (Granulométrie n°2 :  $\bar{a} = 1,358\mu m$ ,  $\sigma = 0,755$ ). (a) : échantillons de concentration C1, (b) : échantillons de concentration C2.

Les barres d'erreurs représentent l'écart à la moyenne des valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  obtenues pour les échantillons de même concentrations mais d'épaisseurs différentes. Entre les échantillons de concentrations différentes, les tendances de variations pour l'absorption  $k_i$  sont qualitativement similaires. En revanche, le comportement lié à la variation spectrale de l'indice de réfraction  $n_i$  est inversée. Dans le cas de la concentration C1 (cf. figure 5.12 a),  $n_i$  est décroissant avec la longueur d'onde. Alors que dans le cas de la concentration C2 (cf. figure 5.12 b),  $n_i$  est croissant.

Pour la suite de notre étude, nous considérerons la moyenne des variations des composantes de l'indice pour les quatre échantillons (cf. figure 5.13). La dispersion des valeurs de  $n_i$  et  $k_i$  entre les différents échantillons est ici plus importante et augmente fortement avec l'absorption. Sur  $n_i$  elle croît en moyenne de 1,5% (dans le domaine de diffusion) à 10% environ (dans le domaine d'absorption). La dispersion est alors considérable puisque la valeur de  $n_i$  peut-être comprise entre 1,75 et 2,35 environ. Comme pour  $n_i$  la dispersion des valeurs de  $k_i$  augmente avec l'absorption.

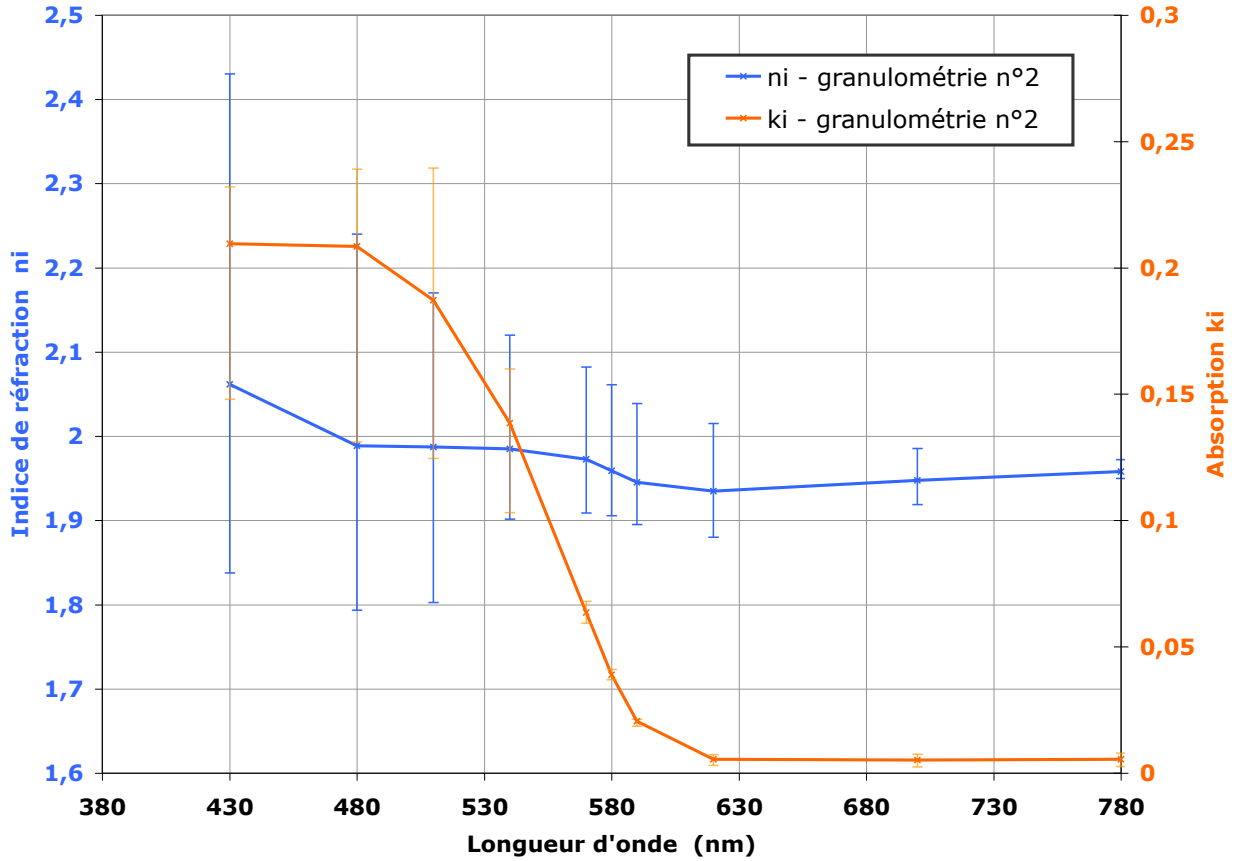


FIGURE 5.13 – Variations spectrales de l'indice optique du cinabre. (Granulométrie n°2 :  $\bar{a} = 1,358\mu m$ ,  $\sigma = 0,755$ ).

Les barres d'erreurs représentent l'écart à la moyenne des valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  obtenues pour les deux lots d'échantillons de concentrations différentes.

Comparée aux résultats pour la granulométrie n°1, l'amplitude de variation de  $n_i$  est également de 0,1 sur le spectre visible, mais le comportement est quasiment inversé puisque l'indice chute de 2,06 ( $\lambda = 430nm$ ) à 1,96 ( $\lambda = 780nm$ ).

La composante imaginaire de l'indice,  $k_i$  est quasiment constante dans la zone de diffusion. Puis elle augmente fortement, au niveau du bord d'absorption, lorsque la longueur d'onde diminue pour atteindre une valeur moyenne de 0,21 à 430nm. Comparée au comportement obtenu avec la granulométrie n°1, la pente de  $k_i$  au niveau du bord d'absorption est moins importante. Le bord d'absorption s'étale ici entre 580nm et 600nm.

Dans la zone d'absorption nous remarquons une plus forte dispersion des valeurs déterminées pour l'indice optique. Cette zone conjugue deux effets, qui sont d'une part l'augmentation de l'absorption et la hausse du paramètre de taille. Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 1.2.4 (cf. figures 1.11 et 1.12) cet effet tend à ramener le comportement optique du milieu dans le régime géométrique. La diffusion et l'absorption tendent alors à être moins sensibles aux

valeurs de l'indice.

C'est à notre avis, la raison pour laquelle, pour une longueur d'onde inférieure à  $430nm$ , nous n'arrivons pas à trouver de solutions numériques au problème.

### 5.2.2 Validation des résultats

La relative dispersion des résultats obtenus plus haut rend indispensable une étude cherchant à valider certains d'entre eux, d'autant plus que nous ne disposons d'aucun élément de comparaison dans la littérature. Nous avons cherché à,

- (1) : affiner l'hypothèse posée sur la variation de l'isotropie des flux diffus au niveau du bord d'absorption
- (2) : tester si les comportements observés vérifient qualitativement et quantitativement les relations de Kramers-Kronig.

#### *Dépendance des paramètres d'isotropie des flux*

On réinjecte les valeurs de  $n_i$  et de  $k_i$  dans le calcul direct de Mie afin de calculer la valeur du taux de diffusion vers l'avant,  $\zeta_c$ , puis de calculer la fonction de phase. Cette dernière nous permettra d'estimer la valeur du coefficient lié à l'allongement des trajets lumineux dû à la diffusion,  $\varepsilon$ , ainsi que du coefficient de réflexion des flux diffus à l'interface,  $r_d$  (respectivement selon les équations 2.25 et 2.36. L'objectif est de voir si une évolution marquée de l'un, ou de l'ensemble, de ces coefficients au niveau du bord d'absorption du cinabre apparaît avec ces valeurs de l'indice. En effet, lors du calcul des coefficients  $K$  et  $S$  des échantillons, nous avons posé cette hypothèse (pour ce qui concerne  $r_d$ ) nécessaire à l'ajustement des flux diffus sur l'ensemble du spectre ( $R_{cd}$  et  $T_{cd}$ ).

On trace l'évolution de ces coefficients en fonction de la longueur d'onde en considérant les résultats issus de la granulométrie n°1 (cf. figure 5.14) et de la granulométrie n°2 (cf. figure 5.15).

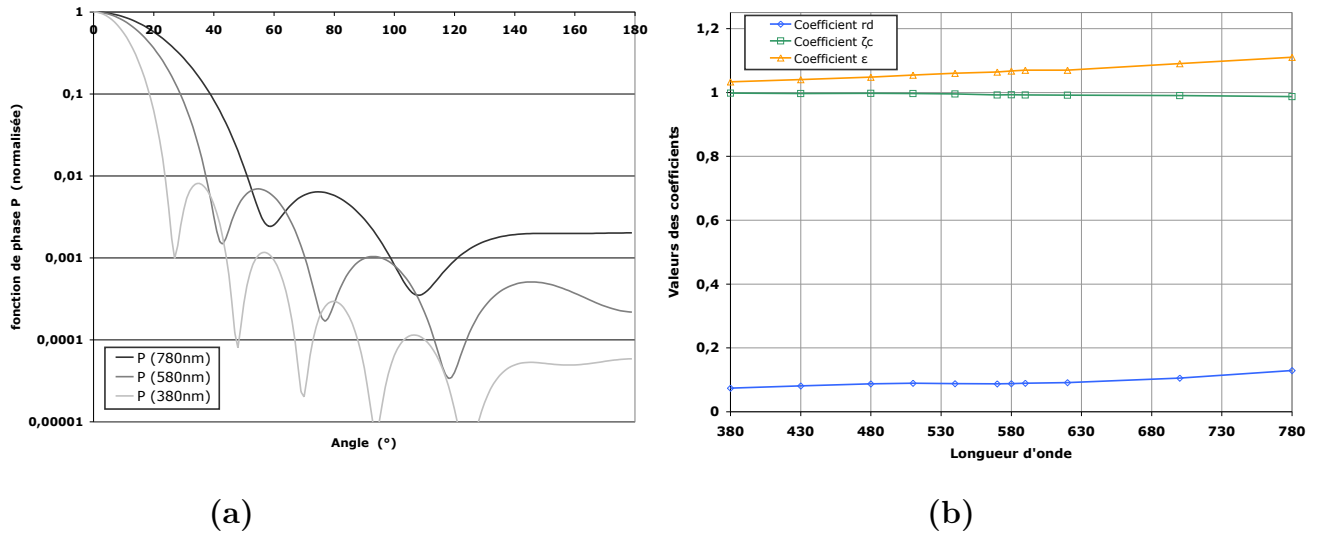


FIGURE 5.14 – (a) : Fonction de phase normalisée pour trois longueurs d’onde. (b) : Évolutions spectrales des coefficients d’isotropie des flux ( $\zeta_c$  et  $\epsilon$ ) et de  $r_d$ . Résultats relatifs à la granulométrie n°1.

Dans le cas de la granulométrie n°1 (cf. figure 5.14), la valeur de  $\zeta_c$  est égale à 1 sur l’ensemble du spectre visible. La valeur de  $\epsilon$  croît légèrement et de façon monotone avec la longueur d’onde en variant de  $\epsilon = 1$  (à  $380\text{nm}$ ) à  $1,1$  (à  $780\text{nm}$ ). La convergence de ces coefficients vers 1 aux plus forts paramètres de taille (faibles longueurs d’onde) est spécifique d’une diffusion de Mie. Ce régime de diffusion est directement observable lorsque l’on trace la fonction de phase d’une particule (cf. figure 5.14 a) pour trois longueurs d’onde caractéristiques :  $780\text{nm}$  (domaine de diffusion),  $580\text{nm}$  (bord d’absorption) et  $380\text{nm}$  (domaine d’absorption). Plus la longueur d’onde diminue, plus la diffusion est "piquée" vers l’avant et le nombre de lobes de diffusion est important ; ce qui est caractéristique d’une diffusion de Mie. Il en est de même pour la variation du coefficient  $r_d$ .  $r_d$  tend vers la valeur de  $r_c$ , coefficient de réflexion des flux spéculaires à l’interface, lorsque la longueur d’onde décroît. Ce résultat est lui aussi caractéristique d’une diffusion de Mie fortement piquée vers l’avant.

L’évolution de ces coefficients en fonction de la longueur d’onde ne présentant pas de bord d’absorption, n’est alors pas satisfaisante pour notre étude.

Dans le cas de la granulométrie n°2 (cf. figure 5.15), les trois coefficients présentent des évolutions marquées au niveau du bord d’absorption du cinabre. La valeur de  $\zeta_c$  croît entre la zone de diffusion et la zone d’absorption du pigment. La valeur de  $\epsilon$  diminue de manière monotone lorsque la longueur d’onde décroît, présente un changement de pente aux alentours de  $580\text{nm}$  et devient égale à 1 dans le domaine d’absorption. De même pour la valeur du coefficient  $r_d$  qui est égale à  $0,2$  aux fortes longueurs d’onde et tend vers  $r_c$  lorsque la longueur d’onde diminue. Ces évolutions sont dues à l’effet de l’atténuation des lobes de diffusion (cf. figure 5.15 a) provoquée par la forte augmentation de l’absorption  $k_i$  du cinabre aux courtes longueurs d’onde.



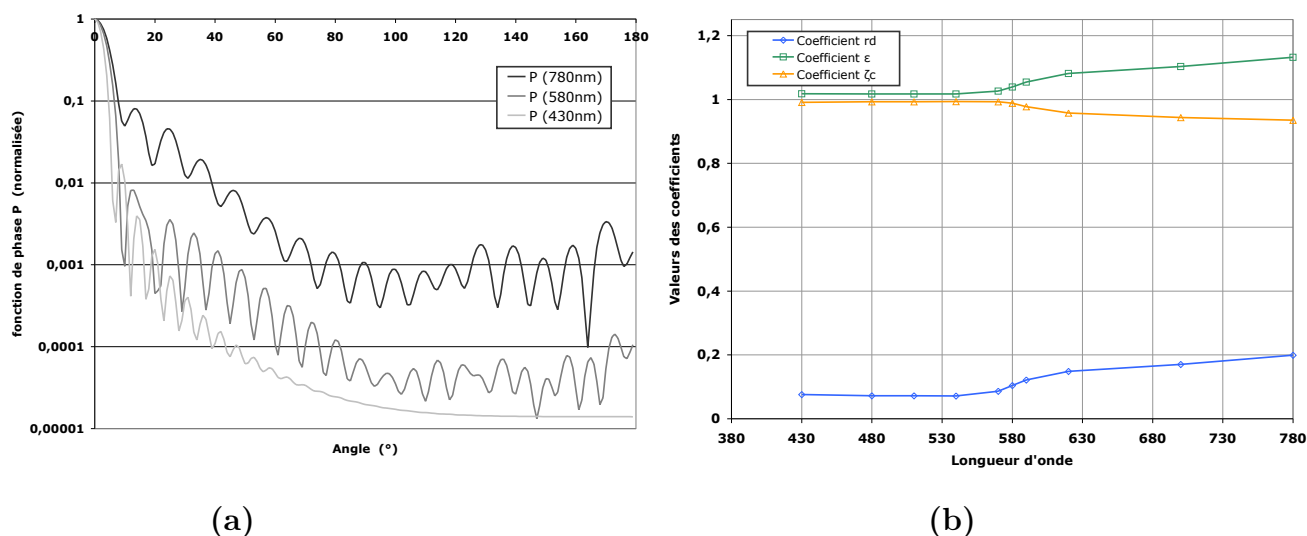


FIGURE 5.15 – (a) : Fonction de phase normalisée pour trois longueurs d’onde. (b) : Évolutions spectrales des coefficients d’isotropie des flux ( $\zeta_c$  et  $\epsilon$ ) et de  $r_d$ . Résultats relatifs à la granulométrie n°2.

Les résultats obtenus, lorsque l’on considère le cas de la granulométrie n°2, nous permettent de vérifier l’hypothèse posée sur la variation du coefficient  $r_d$ . La variation retrouvée est cependant plus faible que celle estimée afin d’ajuster les données expérimentales. Néanmoins, par souci de simplicité, nous avons fixé les coefficients d’isotropie des flux ( $\zeta_c$  et  $\epsilon$ ) égaux à 1. L’effet conjugué des variations des trois coefficients peut cependant nous permettre un nouvel ajustement des données expérimentales. C’est ce que nous verrons dans le paragraphe "Réinjection" de ce chapitre.

### *Aspect de Kramers-Kronig*

Nous avons recalculé la partie réelle de l’indice complexe à partir des valeurs de la partie imaginaire déterminée précédemment, en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Rappelons que les relations de Kramers-Kronig, établies à partir du principe de causalité, permettent de décrire la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes (notamment celles relevant de grandeurs expérimentales), telle la susceptibilité diélectrique [21] [11]. Elles permettent ainsi de faire le lien entre les deux composantes de l’indice optique (ou de la fonction diélectrique). Satisfaire les relations de Kramers-Kronig est une condition minimale que doit remplir un modèle physique calculant la partie réelle et la partie imaginaire d’un indice optique.

Nous avons choisi de partir des valeurs de  $k_i$  déterminées précédemment pour chacune des granulométries (en estimant que ce sont des valeurs assez fiables) et de les modéliser par une combinaison d’oscillateurs permettant de définir sa variation sur une gamme de fréquence infinie. Puis nous avons calculé  $n_i$  en appliquant les relations de Kramers-Kronig. Même si l’approche

de l'ajustement est phénoménologique (c'est-à-dire que l'on ne cherche pas d'attributions physique aux oscillateurs choisis), cette étape nous permet de sélectionner les solutions ayant un sens physique global.

La figure 5.16 présente la modélisation de  $k_i$  ainsi que les valeurs de  $n_i$  déduites des relations de Kramers-Kronig, et celles déterminées précédemment par notre méthode d'inversion pour la granulométrie n°1 (a) et la granulométrie n°2 (b).

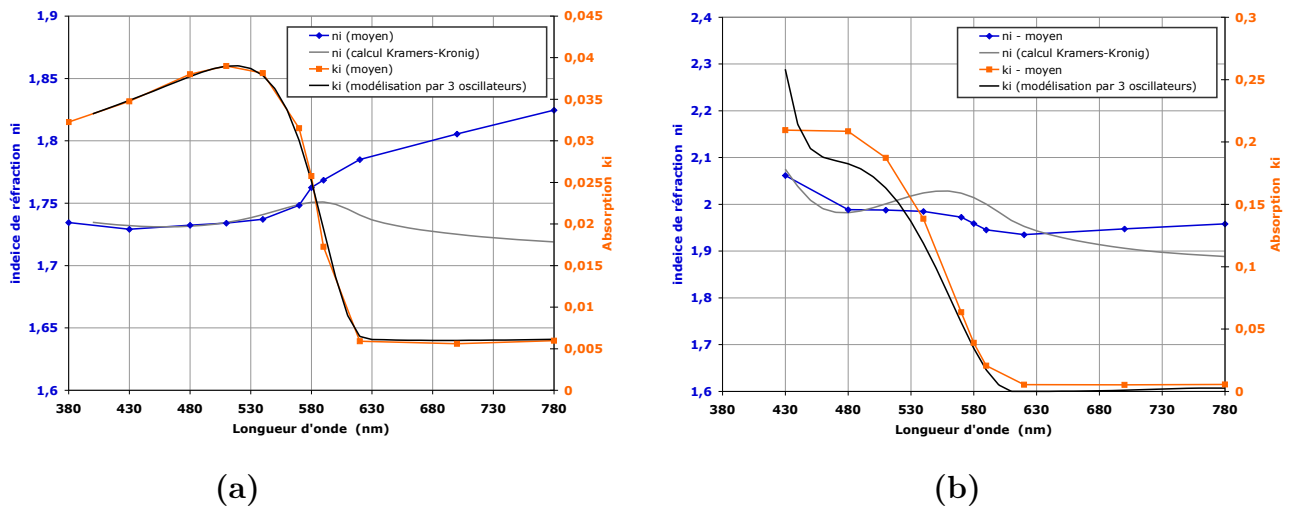


FIGURE 5.16 – Variations spectrales de l'indice optique moyen du cinabre pour la granulométrie n°1 (a) et la n°2 (b). Courbes grisées : ajustement Kramers-Kronig

Dans le cas de la granulométrie n°1, les variations prédites par Kramers-Kronig ne sont qualitativement pas en accord avec les valeurs que nous avons déterminées. En effet, alors que nous devrions obtenir une chute de la partie réelle de l'indice optique aux grandes longueurs d'onde, la dispersion de  $n_i$  déterminée augmente.

Dans le cas de la granulométrie n°2, la modélisation Kramers-Kronig portant sur la moyenne des indices des échantillons C1 et C2 (cf. figure 5.13) suit qualitativement un peu mieux les valeurs déterminées par notre méthode d'inversion, mais n'est pas totalement satisfaisante. Nous avons donc repris la modélisation séparément sur les échantillons C1, où les variations spectrales présentent une décroissance de l'indice aux hautes longueurs d'ondes(cf. figure 5.12 (a)).

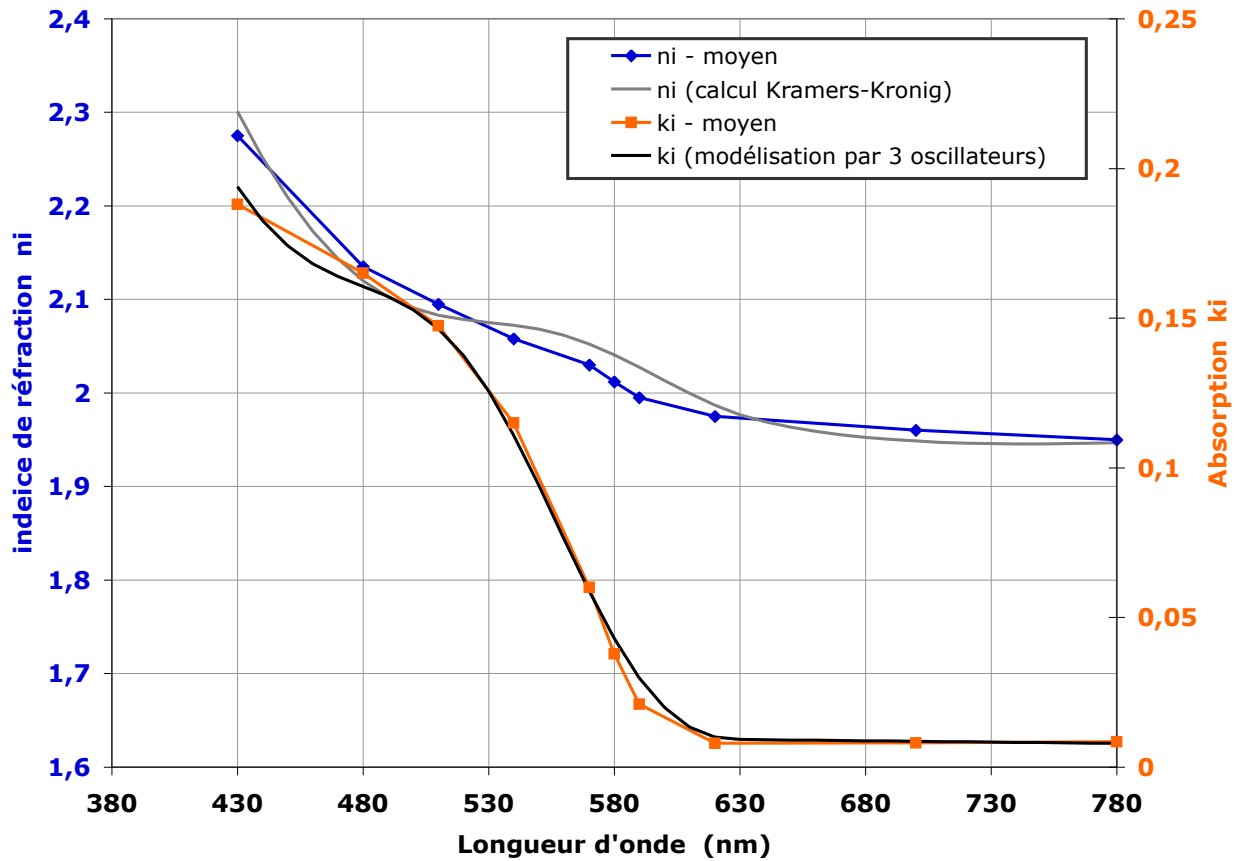


FIGURE 5.17 – Variations spectrales de l'indice optique moyen du cinabre pour la granulométrie n°2 et les échantillons de concentration C1. Courbes grisées : ajustement Kramers-Kronig

Les résultats sont ici plus satisfaisants. La détermination de l'indice optique sur les deux échantillons de concentration C1 semble plus correcte que pour les résultats issus de la concentration C2. Il est fort probable qu'une erreur est été commise lors de la prise en compte d'une granulométrie identique entre les échantillons de concentrations différentes. Néanmoins, n'ayant pas solutionné, à ce jour, ce problème, nous avons fait le choix de définir les composantes comme étant la moyenne des solutions obtenues pour les deux concentrations. Nous tiendrons compte de la forte dispersion des résultats.

En conclusion, les résultats issus du traitement des données expérimentales avec la granulométrie n°1 (poudre de cinabre) n'ont donc pas de sens physique dans la mesure où ils ne satisfont pas aux relations causales de Kramers-Kronig. La granulométrie, comme on le savait, doit-être sous-estimée et il est indispensable de considérer la présence d'agglomérats dans l'échantillon.

Dans la suite de ce chapitre, nous traiterons donc le problème de la détermination de l'indice optique complexe moyen pour la seconde granulométrie, celle définie directement sur les grains (et agglomérats) présents dans l'échantillon.

### 5.2.3 Réinjection des résultats

L'objectif de cette section est de comparer les grandeurs optiques simulées à partir de l'indice optique complexe (cf. figure 5.13), déterminées précédemment en tenant compte de la granulométrie n°2, avec celles qui ont été déterminées expérimentalement. Pour la simulation, nous effectuons :

- le calcul de Mie (voie directe). Les efficacités de diffusion et d'absorption effectives d'un pigment seul de cinabre sont calculées.
- le calcul des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption de deux couches contenant une dispersion de grains de cinabre pour les concentration C1 et C2.
- le calcul de l'ETR (voie directe). Les coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, pour quatre couches pigmentaires de différentes épaisseurs et concentrations sont calculés. On utilisera les valeurs recalculées des coefficients d'isotropie des flux,  $\zeta_c$  et  $\varepsilon$ , ainsi que du coefficient de réflexion diffus,  $r_d$  (cf. figure 5.15 b).

La figure 5.18 présente les évolutions des efficacités effectives d'un pigment de cinabre inclus dans de l'araldite en prenant en compte la distribution de taille associée à la granulométrie n°2, en suivant les formules 1.19 et 1.20.

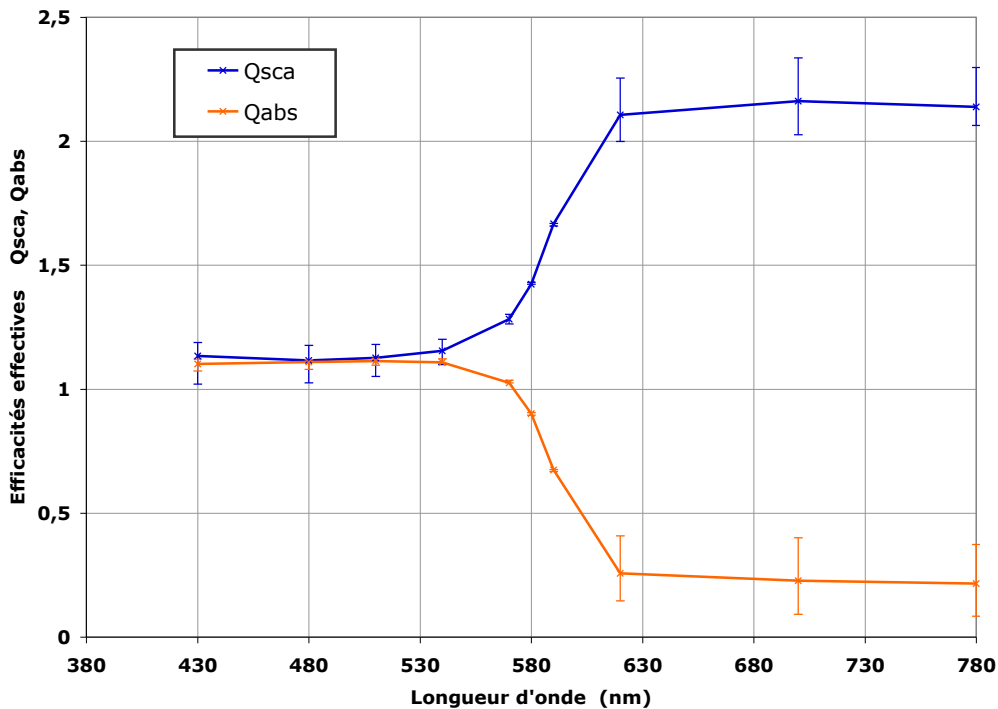


FIGURE 5.18 – Évolution des coefficients de diffusion effectifs,  $Q_{sca}^{eff}$ , et d'absorption,  $Q_{abs}^{eff}$ , en fonction de la longueur d'onde pour le cinabre.

Pour faciliter la discussion, nous considérons deux domaines de part et d'autre du bord d'absorption :

## 5.2. DÉTERMINATION DE L'INDICE OPTIQUE COMPLEXE DU CINABRE

- Le domaine de diffusion entre  $620nm \leq \lambda \leq 780nm$ . L'absorption de la particule y est faible,  $k_{i-moy} < 0,008$ .
- Le domaine d'absorption entre  $430nm \leq \lambda \leq 620nm$ . L'absorption augmente rapidement jusqu'à  $k_{i-moy} = 0,2$ .

Dans le domaine de diffusion, les efficacités effectives  $Q_{sca}^{eff}$  et  $Q_{sca}^{eff}$  sont relativement constantes. L'écart type de la distribution étant important ( $\sigma = 0,55\bar{a}$ ) nous n'observons pas la fine structure d'ondulation sur  $Q_{sca}^{eff}$  caractéristique de la diffusion de Mie.

Dans le domaine d'absorption, lorsque la longueur d'onde décroît, l'efficacité  $Q_{abs}$  augmente et l'efficacité  $Q_{sca}^{eff}$  diminue. Les deux efficacités deviennent constantes et tendent vers le paradoxe d'extinction pour les plus courtes longueurs d'onde du spectre. Les évolutions des efficacités sont typiques de celles observées dans le cas d'une diffusion géométrique.

À présent, nous traçons les évolutions des coefficients de diffusion et d'absorption effectifs en fonction de la longueur d'onde. Les concentrations fixées comme paramètres d'entrée de la simulation sont identiques à celles caractérisant nos échantillons :  $C1 = 0,0313\%$  et  $C2 = 0,0611\%$ .

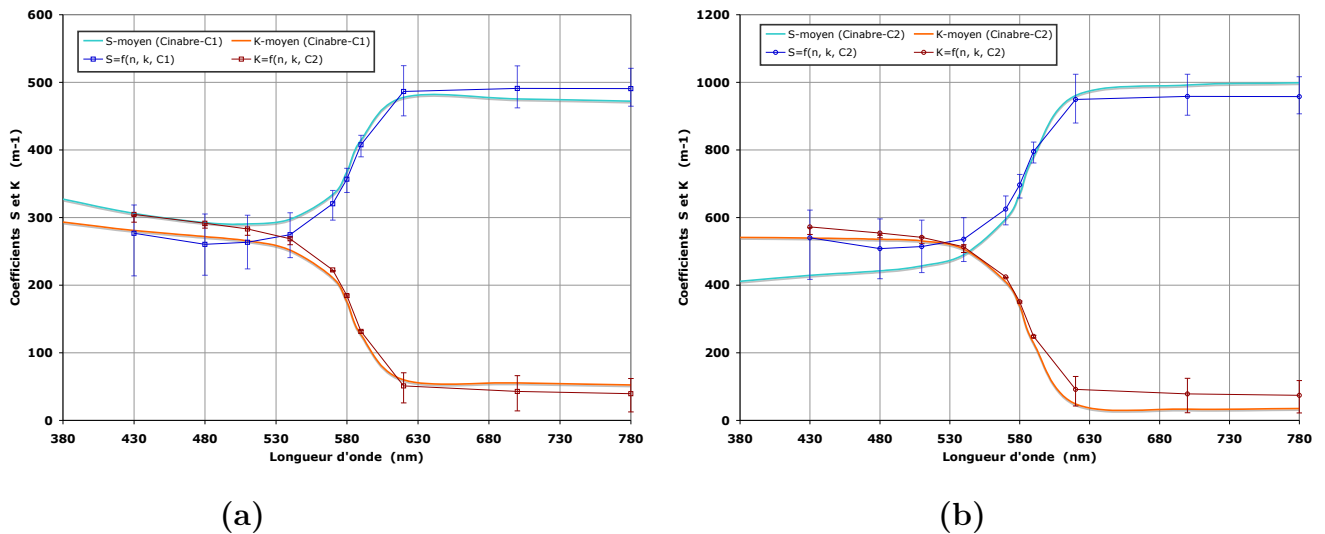


FIGURE 5.19 – Variations spectrales des coefficients moyens de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$  expérimentaux et comparaison avec les coefficients effectifs simulés avec l'indice  $\tilde{n}_i$  du cinabre. (a) pour la concentration  $C1 = 0,0313\%$ , (b) pour la concentration  $C2 = 0,0611\%$ .

L'écart entre les données moyennes et les données simulées sont inférieurs aux dispersions de  $n_i$  et  $k_i$ . Les positions des bords d'absorption et de diffusion sont bien restituées.

Enfin, nous simulons les valeurs des coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, avec les valeurs de l'indice optique moyen déterminées pour la granulométrie n°2 (cf. figure 5.20). Les paramètres d'entrée sont ceux caractérisant les échantillons :

- Concentration en pigment dans le milieu et épaisseur de l'échantillon (cf. Tableau 4.24)

## CHAPITRE 5. ASPECTS NUMÉRIQUES-DÉTERMINATION DE L'INDICE OPTIQUE COMPLEXE DU CINABRE

- Indice optique complexe de la matrice hôte (cf. figure 4.20)
- Granulométrie  $n^{\circ}2$

Les paramètres d'isotropie des flux ( $\varepsilon$  et  $\zeta$ ) ainsi que le coefficient de réflexion diffus à l'interface  $r_d$  sont ceux déterminés strictement en fonction des indices optiques (cf. figure 5.15 b). Les valeurs simulées sont directement comparées aux données expérimentales (cf. figure 5.20). Pour les données simulées, les barres d'erreurs correspondent à la prise en compte de la dispersion des valeurs de l'indice optique du cinabre.

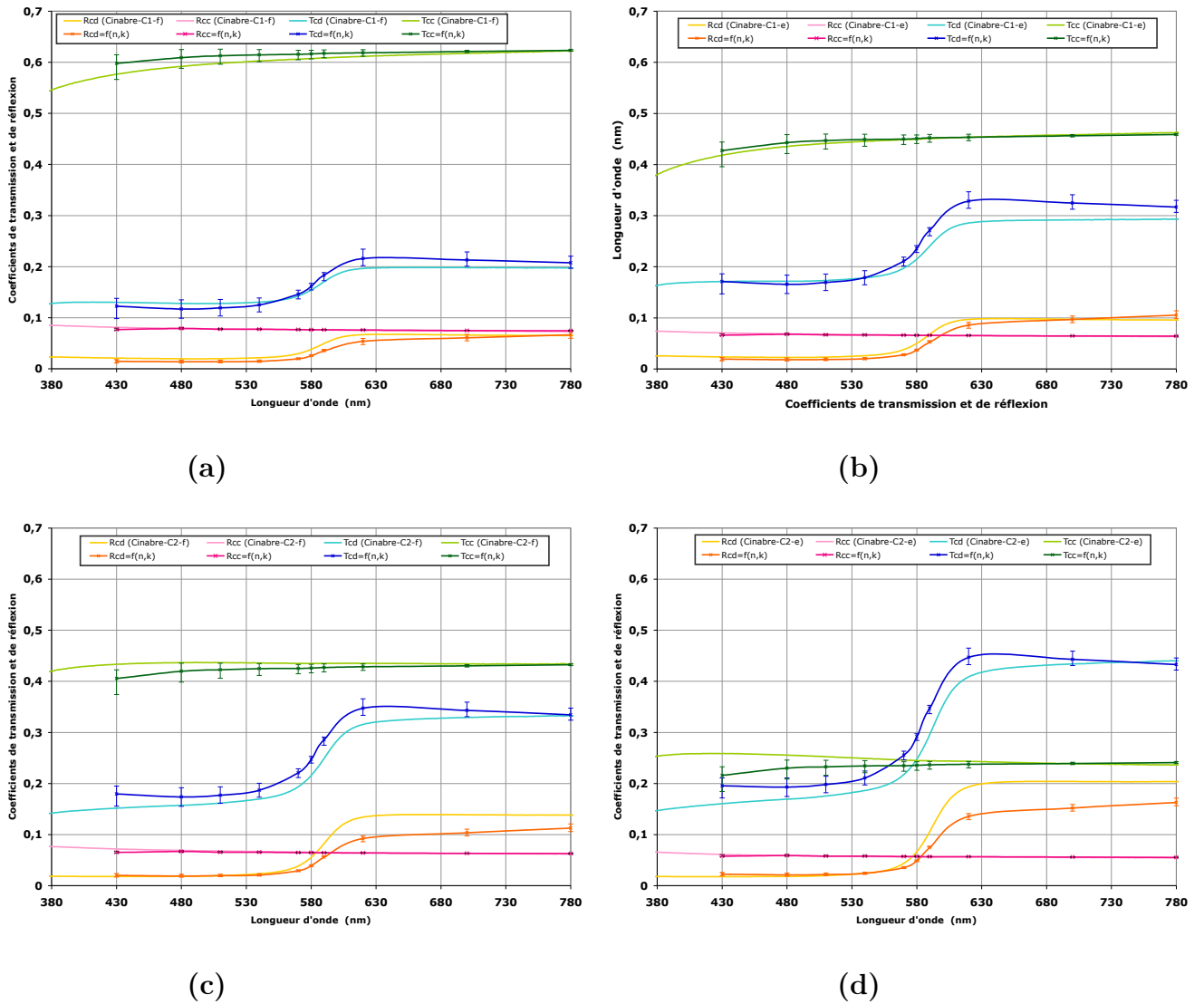


FIGURE 5.20 – Variations spectrales des coefficients  $R_{cd}$ ,  $R_{cc}$ ,  $T_{cd}$  et  $T_{cc}$  expérimentaux et comparaison avec les coefficients simulés en fonction de l'indice  $\tilde{n}_i$  du cinabre. (a) : échantillon cinabre-C1-f, (b) : cinabre-C1-e, (c) : cinabre-C2-f et (d) : cinabre-C2-e

Qualitativement, les simulations des coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires, en fonction de l'indice optique du cinabre nous permettent de retrouver les tendances générales de l'évolution de ces flux pour les quatre échantillons. La position du bord

d'absorption est également bien reproduite pour chacun des échantillons.

D'un point de vue quantitatif, notre calcul nous permet de bien rendre compte des valeurs expérimentales des flux spéculaires (écart d'environ 2% en relatif sur l'ensemble du spectre visible et pour les quatre échantillons) et des flux diffus dans la zone d'absorption, des écarts sont observés sur les flux diffus dans la zone de diffusion et dans le bord d'absorption. Et ceci d'autant plus que la concentration, ou l'épaisseur, est importante.

On pourrait penser à améliorer encore cet accord en ajustant plus finement la valeur du coefficient de réflexion des flux diffus à l'interface,  $r_d$ . En effet, la valeur du coefficient  $r_d$  injectée lors de la simulation est celle calculée à partir de la fonction de phase. Ors, nous avons vu au chapitre 2.1.3.3 que les flux ont tendance à devenir plus isotropes lors de leurs traversée de l'échantillon. Cette remarque étant d'autant plus vraie que la concentration et l'épaisseur sont importantes. Le réajustement de cette donnée, par l'augmentation du coefficient  $r_d$ , nous permettrait d'augmenter la part de flux diffus réfléchi (donc augmentation de  $R_{cd}$ ) et de diminuer celle du flux transmis (donc diminution de  $T_{cd}$ ). C'est donc ce que nous avons tenté.

La figure 5.21 présente l'influence d'une augmentation du coefficient  $r_d$  par rapport à sa valeur théorique minimale (calculée à partir de la fonction de phase) sur l'échantillon le plus concentré et le plus épais : cinabre-C2-e. L'objectif étant de montrer les grandes tendances des variations des coefficients  $R_{cd}$  et  $T_{cd}$  de la couche, la valeur de  $r_d$  est augmentée de 0,1 puis de 0,2 sur l'ensemble du spectre. Les flux spéculaires, indépendants du coefficient  $r_d$ , ne sont pas représentés.

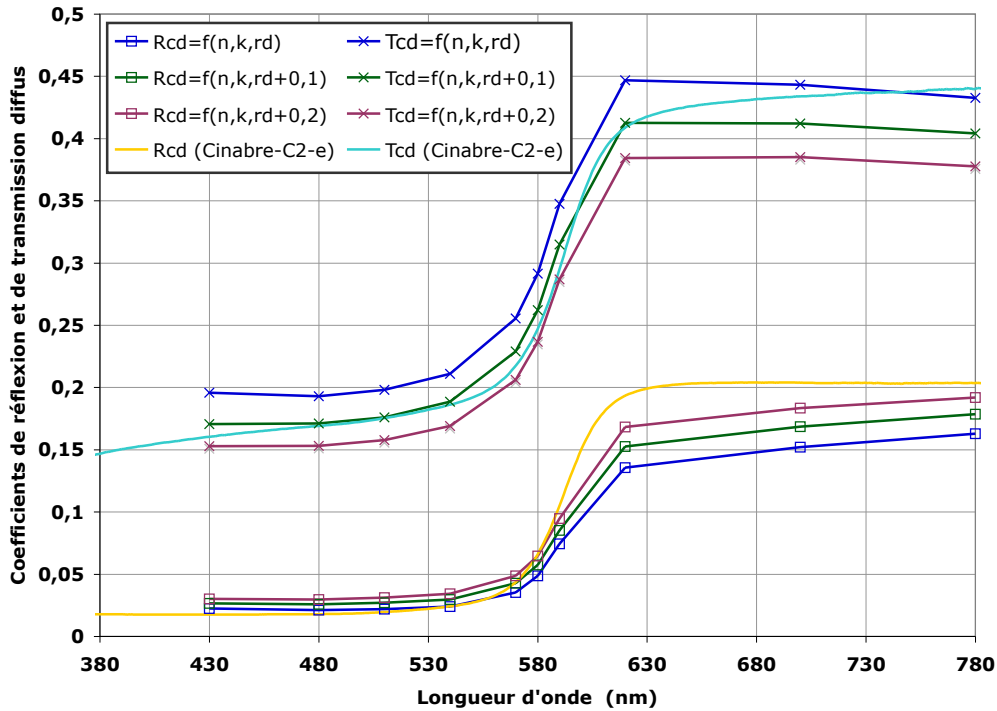


FIGURE 5.21 – Évolution spectrales des coefficients de réflexion,  $R_{cd}$  et de transmission,  $T_{cd}$ , pour différents écrantage de  $r_d$ . Échantillon cinabre-C2-e.

Une augmentation du coefficient  $r_d$  (plus forte isotropie dans la milieu) translate simplement les courbes de  $R_{cd}$  et de  $T_{cd}$ , en augmentant logiquement  $R_{cd}$  et diminuant  $T_{cd}$ .

La méthode de détermination de l'indice optique complexe que nous avons mise au point et appliquée au cas d'une poudre de cinabre semble assez prometteuse pour être étendue de manière générale à tous les pigments.

On a cependant pu constater ses limites, liées essentiellement à la perte de sensibilité des grandeurs optiques mesurées (coefficients de réflexion et de transmission, diffus et spéculaires) à l'indice optique complexe des grains de pigments lorsqu'on atteint le régime géométrique. Pour gagner en précision, on cherchera donc à se placer en deçà de ce régime, par exemple en broyant plus finement les pigments ou en les tamisant.

Enfin, notre détermination aurait été certainement plus précise si nous avions pu accéder à la distribution de taille exacte des grains dispersés dans la matrice polymère, et de considérer à la fois la granulométrie de la poudre et celle des agglomérats, de façon distincte pour l'ensemble de nos échantillons.



---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail effectué durant cette thèse a permis de mettre au point et de valider une méthode expérimentale de détermination de l'indice optique complexe de matériaux granulaires.

Dans la première partie de l'étude, "Problème direct", nous avons modélisé les phénomènes de diffusion et d'absorption mis en jeu lors de l'interaction de la lumière avec un diffuseur et un ensemble de diffuseurs dispersés dans une matrice transparente. Le cadre théorique de la modélisation étant la théorie de Mie (à l'échelle du diffuseur) et l'équation de transfert radiatif, ETR, résolue par la méthode 4-flux (à l'échelle d'un ensemble de diffuseurs).

Lors de l'étude théorique d'une couche pigmentaire colorée, nous avons mis en évidence les paramètres pertinents qui ont une influence déterminante sur la couleur : la taille et la distribution de taille des particules, la concentration volumique de particules dans le milieu, l'indice optique du milieu hôte. La dispersion de l'indice optique complexe de la particule apparaît alors comme la seule grandeur optique intrinsèque du matériau permettant d'identifier sans ambiguïté la nature des pigments composant la couche pigmentaire à partir de ses propriétés optiques.

De plus, nous avons redéfini le calcul des coefficients de diffusion,  $S$ , et d'absorption,  $K$ , de la couche colorée dans le cas de particules présentant une distribution de taille, cas le plus courant en pratique. Le complément que nous avons apporté consiste à définir des coefficients effectifs de diffusion et d'absorption.

Dans la seconde partie de l'étude, "Problème inverse", nous avons mis au point une méthode permettant la détermination de l'indice optique complexe des grains pigmentaires. La méthode est scindée en deux étapes. La première est celle de l'inversion de l'ETR dans sa résolution 4-flux : les coefficients  $S$  et  $K$  sont calculés à partir des mesures de réflexion et de transmission diffuses et spéculaires. Dans la seconde étape, on détermine à partir d'abaques les deux composantes de l'indice optique complexe.

Nous avons validé le modèle par l'étude expérimentale d'un pigment rouge, le cinabre. Les mesures optiques ont été réalisées sur des échantillons où les grains de cinabre ont été dispersés en faible concentration dans un polymère, l'Araldite.

Les mesures ont permis de mettre en évidence un phénomène qui n'apparaît pas dans la littérature : le bord d'absorption est uniquement marqué sur les flux diffus. L'extinction ( $K + S$ ) du faisceau incident présente une variation monotone sur l'ensemble du spectre après sa

traversée de l'échantillon. L'information colorée d'une couche pigmentaire est donc véhiculée essentiellement par les flux diffus via un jeu subtil entre les variations de la diffusion et de l'absorption.

Le calcul des deux coefficients  $S$  et  $K$  a fait l'objet d'une partie importante de notre travail. Nous avons insisté sur l'importance de prendre en compte l'évolution des coefficients d'isotropie des flux,  $\varepsilon$  (lié à l'allongement des trajets lumineux dû à la diffusion) et  $\zeta$  (taux de diffusion vers l'avant), ainsi que du coefficient de réflexion diffus à l'interface,  $r_d$ , en fonction de la longueur d'onde, ou plus précisément, en fonction de la dispersion de l'indice optique recherché. L'influence de ces coefficients sur l'inversion de l'ETR a été étudiée précisément et nous a conduits à prendre en compte une évolution de ces derniers entre la zone d'absorption et la zone de diffusion du pigment. Le calcul a posteriori de la fonction de phase (caractéristique de la distribution spatiale de la diffusion) nous a permis de confirmer cette hypothèse.

La granulométrie des pigments de cinabre dispersés dans l'échantillon présentant une large distribution de taille, le passage de l'échelle de la couche pigmentaire à l'échelle du grain, n'est pas trivial. Ne pouvant développer des outils mathématiques assez puissants, nous avons choisi de procéder à une résolution graphique à partir d'abaques. Les coefficients  $S$  et  $K$  calculés par inversion de l'ETR ont été comparés à ceux issus du calcul des coefficients effectifs théoriques,  $K^{eff}$  et  $S^{eff}$ , pour un ensemble de valeurs de l'indice optique complexe. Les valeurs des composantes réelle,  $n_i$ , et imaginaire,  $k_i$ , de l'indice du cinabre ont ainsi été déterminées pour une dizaine de longueurs d'onde : 3 dans la zone de diffusion, 3 dans le bord d'absorption et 4 dans la zone d'absorption.

Cette technique de résolution graphique permet notamment de bien visualiser l'ordre de grandeur de la dispersion sur la détermination de  $n_i$  et de  $k_i$ . C'est ainsi que nous avons observé que la dispersion croît vers l'UV par l'effet conjugué d'une hausse du paramètre de taille et de l'augmentation de l'absorption. Cet effet tend à ramener le comportement optique du milieu dans le régime géométrique où l'influence de l'indice sur les propriétés optiques tend à s'estomper. La diffusion et l'absorption tendent alors à être moins sensibles aux valeurs de l'indice. La dispersion pourra, par ailleurs, être réduite grâce à une meilleure prise en compte de la distribution granulométrique des pigments dispersés dans les échantillons.

Lors de la réinjection des composantes  $n_i$  et  $k_i$  de l'indice du cinabre, dans le calcul direct (Mie puis 4-flux) les résultats obtenus sur les coefficients de réflexion et de transmission diffus et spéculaires, ont montré un bon accord qualitatif mais aussi quantitatif avec les mesures expérimentales. Si la plupart des comportements attendus pour chacun des échantillons ont bien été retrouvés, quelques différences ont pu être observées sur les variations des flux diffus. Nous attribuons ces différences à une sous-estimation de la valeur du coefficient de réflexion diffus à l'interface,  $r_d$  défini comme paramètre d'entrée de la simulation.

Maintenant que l'étude graphique a permis de bien cerner les domaines de précision de la méthode, il reste à l'automatiser via un programme d'ajustement bien adapté dans le but de l'appliquer à un grand nombre de pigments et de constituer ainsi une base de données d'indices optiques complexes de matériaux granulaires.

---

Ce travail, initié pour être appliqué directement à l'étude de la couche picturale dans le champ de la conservation et de la restauration d'œuvres d'art, a finalement dérivé sur des problèmes plus fondamentaux concernant la connaissance des propriétés optiques de matériaux diffusants et absorbants à l'état granulaire (pigments, poudres colorées). Cette bifurcation a été rendue nécessaire par l'absence quasi-totale de données concernant l'indice optique complexe de ces matériaux et, pis encore, de méthodes permettant de le déterminer. Nous pensons qu'ainsi, ce travail pourra être utile, non seulement dans le domaine du patrimoine mais aussi dans le domaine industriel (cosmétique, peintures, etc...).

---

## Troisième partie

### ANNEXES



# Annexe A : Spectrophotomètre couplé à une sphère d'intégration

L'ensemble des mesures optiques de la thèse ont été effectuées avec le spectrophotomètre Cary 5000 de chez Varian. Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer les coefficients de réflexion et de transmission d'un échantillon sur une large gamme spectrale : de  $\lambda = 180nm$  (UV) à  $\lambda = 3000nm$  (proche IR).

La source utilisée pour le visible et l'infrarouge est une lampe tungstène halogène. Celle utilisée pour l'ultraviolet est une lampe à décharge au deutérium. Le rayonnement est ensuite sélectionné en longueur d'onde par un double faisceau monochromateur à réseau. Le principe est basé sur celui du double faisceau :

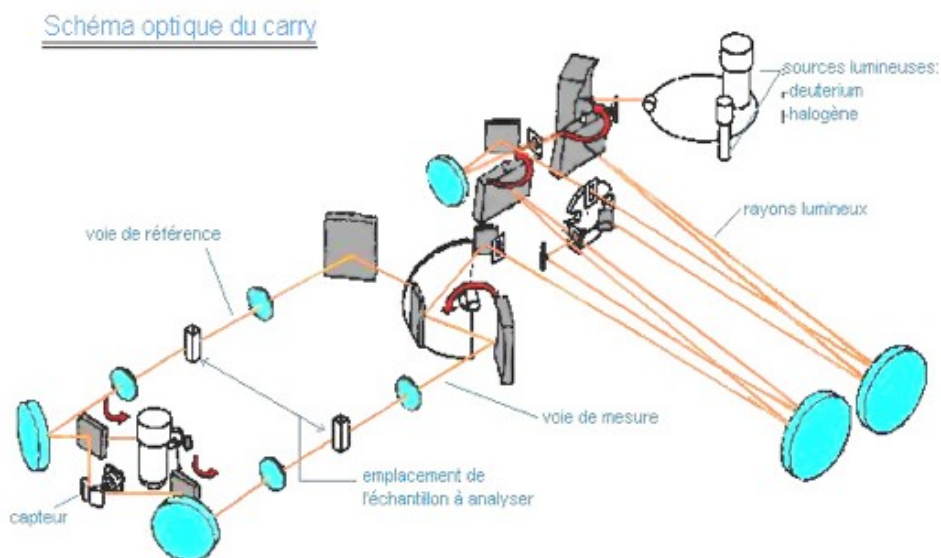


FIGURE 5.22 – Schéma optique du spectrophotomètre Cary 5000. Société Varian.

Grâce à un modulateur optique, le faisceau incident passe alternativement dans le compartiment de mesure (où se trouve l'échantillon) et le compartiment de référence. Le détecteur enregistre alors alternativement les deux faisceaux et en fait le rapport (on s'affranchit alors des fluctuations d'intensité de la lampe au cours de la mesure).



La détection est faite par un photomultiplicateur dans le domaine UV-visible, et par une cellule PbS dans le proche infrarouge.

La mesure des flux réfléchis et transmis, diffus et spéculaires, est rendu possible par le couplage du spectrophotomètre avec une sphère d'intégration. La sphère intégrante est recouverte d'un revêtement en polytétrafluoroéthylène ("PTFE"). Ce revêtement est sous forme d'une poudre très fine qui permet une diffusion homogène de la lumière dans toutes les directions de l'espace et avec la même intensité. Son facteur de réflexion est supérieure à 96% dans le domaine 200 – 2500nm et supérieure à 99% sur la gamme 350 – 1800nm. La sphère que nous avons utilisé est de diamètre 110mm.

La source lumineuse est celle du Cary. En revanche, le détecteur est directement incorporé dans la sphère. Comme pour le cary, le domaine UV-Visible est couvert par un photomultiplicateur et le domaine infrarouge, par une cellule PbS.

Les deux schémas suivants (mesure en réflexion 5.23, mesure en transmission 5.24) présentent les deux configurations permettant, soit la mesure des flux totaux (diffus + spéculaires), soit la mesure des seuls flux diffus. La part des flux collimaté étant évidemment égale à la soustraction de la part diffusée de la part totale.

Deux configurations permettent de mesurer les facteurs de réflexion incluant, ou non, la composante spéculaire (cf. figure 5.23). Dans la position "S + D", en inclinant l'échantillon de 3,20° par rapport à la normale, l'ensemble des flux réfléchis sont injectés dans la sphère. On mesure ainsi la réflexion totale. Dans la position "D", les flux spéculaires se réfléchissant perpendiculairement sur les deux faces de l'échantillon, ils sont ré-envoyés dans la direction du flux incident. Ainsi, seuls les flux diffus sont récupérés.

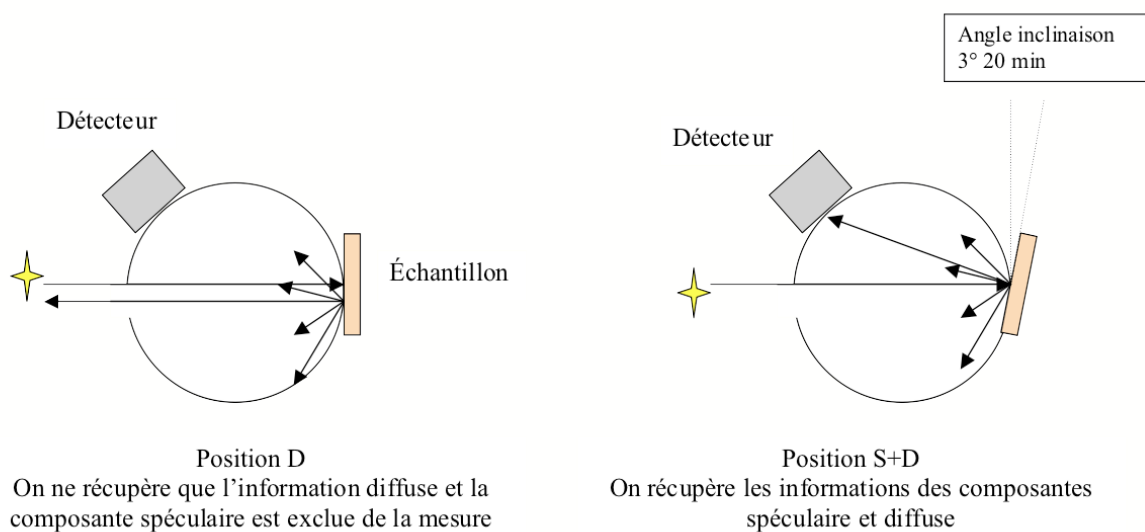


FIGURE 5.23 – Mesures en réflexion

Deux configurations permettent de mesurer les facteurs de transmission incluant, ou non, la

composante spéculaire (cf. figure 5.24). L'ajout d'un élément diffusant recouvert d'une poudre PTFE en sortie de sphère permet de récupérer l'ensemble des flux transmis par l'échantillon (position "S + D"). Dans la position "D", les flux spéculaires sortent de la sphère et seuls les flux diffusés sont intégrés sur le détecteur.

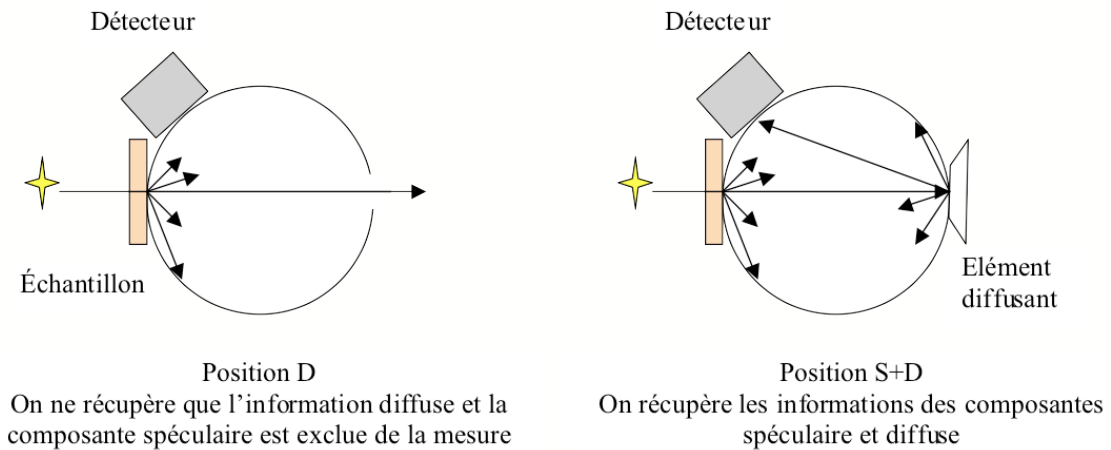


FIGURE 5.24 – Mesures en transmission

Avant une mesure, il est nécessaire d'établir une référence qui sera caractéristique de l'environnement de la mesure ainsi que de la fonction d'appareil. L'acquisition du "blanc de référence", ou ligne de base, est réalisée grâce à un diffuseur "parfait" dit Lambertien de même revêtement que celui de la sphère intégrante. Chaque mesure effectuée sera normalisée par rapport à cette référence.

---

## Annexe B : Clés de lecture - Influence d'un profil de spectre sur la couleur

L'objectif de cette section est de comprendre l'influence du profil spectral de réflexion ou de transmission d'une couche pigmentaire sur la couleur perçue par un observateur.

Le profil de base considéré est celui d'une fonction marche [48]. La transition (bord d'absorption) est à 600nm. Les modifications de profil appliquées sont les suivantes (cf. figure 5.25) :

- $S_{inf}$ ,  $S_{sup}$  : Variation de l'intensité du seuil dans la zone réfléchissante
- $A_{sup}$  : Variation de l'intensité dans la zone d'absorption
- $B_{inf}$ ,  $B_{sup}$  : Variation du bord d'absorption
- C100, C50 : Variation de la pente du bord d'absorption

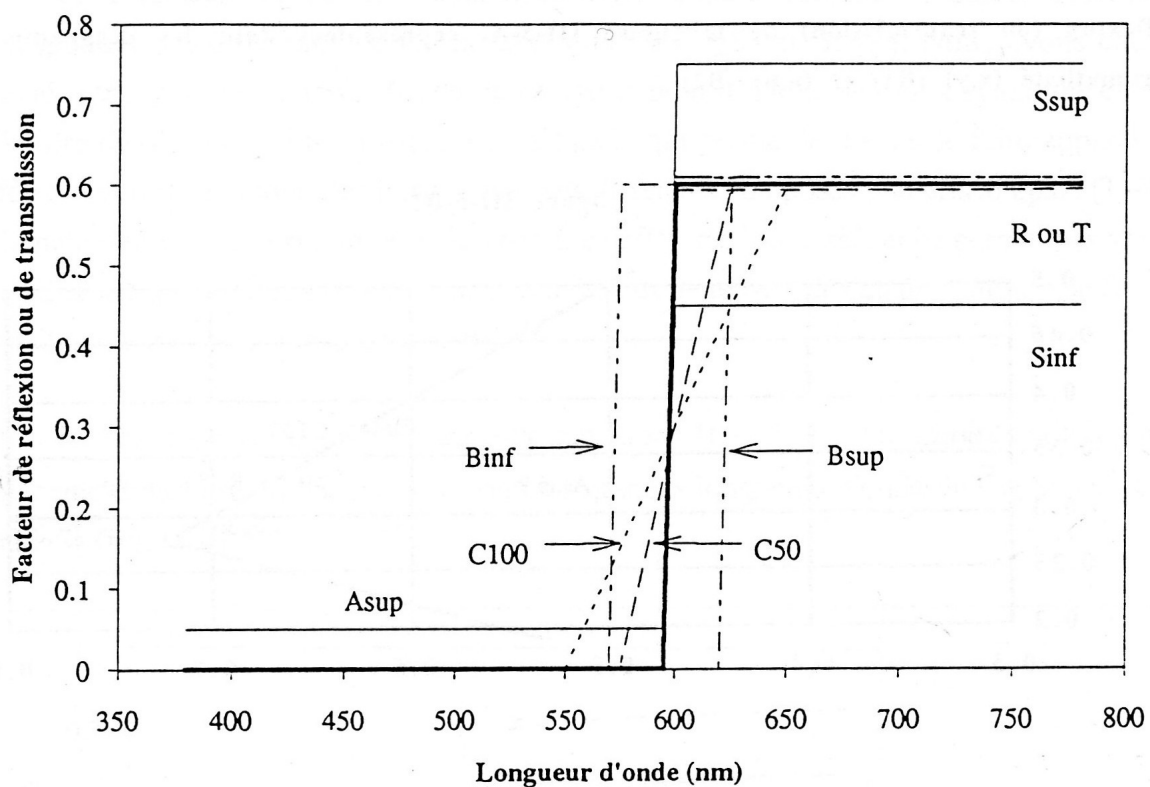


FIGURE 5.25 – Différents types de spectres de réflexion (ou de transmission)

Le choix de la représentation colorimétrique est celle du diagramme de chromaticité XYZ défini par la CIE. Les calculs sont effectués avec l'illuminant D65 et pour une sensibilité oculaire standard.

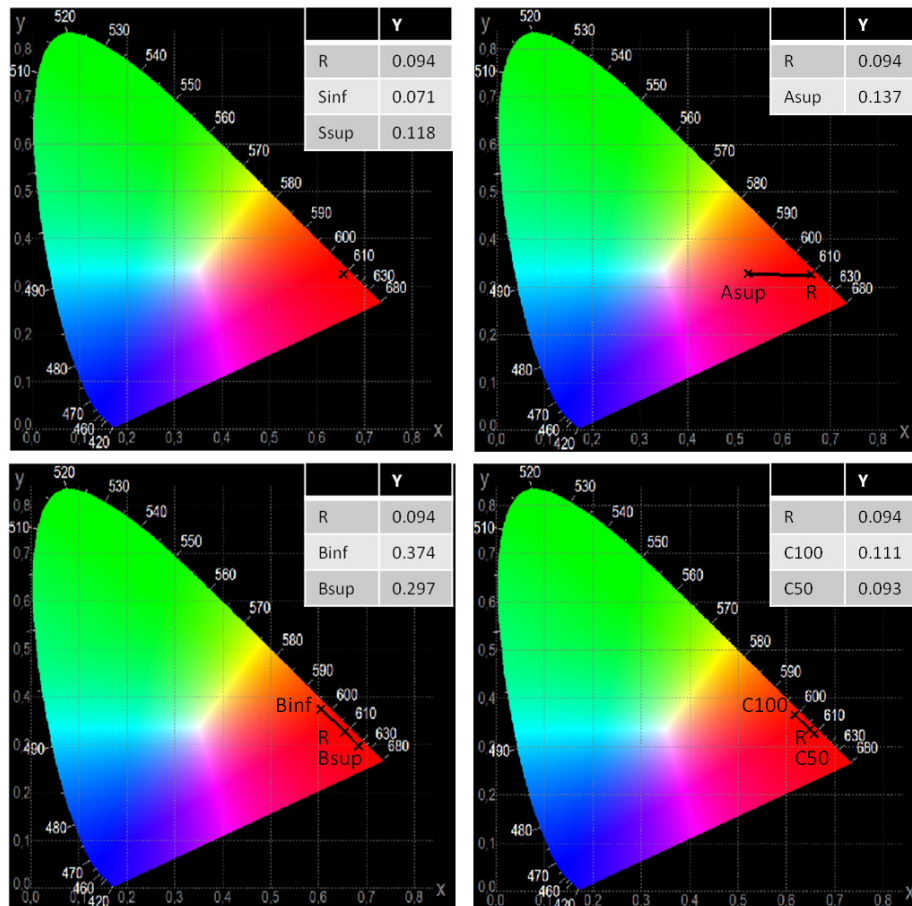


FIGURE 5.26 – Coordonnées colorimétriques associées à chacune des modifications du profil de spectre initial

La teinte dépend principalement de la position du bord d'absorption et de sa pente. Lorsque la longueur d'onde associée au bord d'absorption augmente, ou que sa pente diminue, la teinte passe de l'orange au rouge. La saturation est, quant à elle, plus sensible à l'intensité, donc au facteur de réflexion (ou de transmission) dans la zone des courtes longueurs d'onde. Enfin, l'intensité réfléchie n'affecte ni la teinte, ni la saturation. La couleur est plus foncée si l'intensité augmente.

Ces résultats sont transposables dans le cas de spectres de transmission.

# Bibliographie

- [1] C. Andraud A. Da Silva, M. Elias and J. Lafait. Comparison of the auxiliary function method and the discrete-ordinate method for solving the radiative transfer equation for light scattering. *Journal of optics society of america*, 2003.
- [2] J. Lafait B. Stout A. Da Silva, C. Andraud and E. Charron. Light scattering through layared media with strong interaction between scatterers : theory and experiments. *physical review B.*, 2003.
- [3] J. Lafait T. Robin A. Da Silva, C. Andraud and R.G. Barrera. A model of the angular distribution of light scattered by multilayered media. *journal of Modern Optics*, 2004.
- [4] J.N. Letoulouzan B. Maheu and G. Gouesbet. Four-flux models to solve the scattering transfer equation in term of lorenz-mie parameters. *Applied Optics*, 23(19), 1984.
- [5] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Vch, 2004.
- [6] L. Brillouin. The scattering cross section of spheres for electromagnetic waves. *Applied physics*, 1949.
- [7] V. Shcherbakov C. Verhaege and P. Personne. Limitations on retrivial of complex refractive index of spherical particles from scattering measurements. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 2008.
- [8] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960.
- [9] P. Chylec. Mie scattering into the backward hemisphere. *Journal of optics society of america*, 1973.
- [10] H. C. Van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Books on Physics, 1957.
- [11] R. de L. Kronig. On the theory of the dispersion of x-rays,. *Journal of optics society of america*, 1926.
- [12] M. Elias. Relationship between the size distribution of mineral pigments and color saturation. *Optical Society of America*, 2011.
- [13] M. Elias and J. Lafait. *La couleur lumière, vision et matériaux*. Belin, 2007.
- [14] M. Elias G. Latour and J.M. Frigerio. Determination of the absorption and scattering coefficients of pigments : Application to the identification of the components of pigment mixtures. *applied spectroscopy*, 63(6), 2009.
- [15] K.G. Beltsios G. Mastrotheodoros and N. Zacharias. Assessment of the production of anti-quity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors. *Mediterranean Archeology and Archeometry*, 10(1) :37–59, 2009.

- 
- [16] P. Baraldi G.A. Mazzocchin and C. Barbante. Isotopic analysis of lead present in the cinnabar of roman wall paintings from the wth regio "(venitia et histria)" by icp-ms. *Talanta*, 74, july 2007.
- [17] W.P. Hsu and E. Matijevic. Optical properties of monodispersed hematite hydrosols. *Applied Optics*, 1985.
- [18] S. Itjoko. *Optimisation des propriétés radiatives de revêtement alumine/luminophores pour lampes fluorescentes*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2008.
- [19] B. Stout J.C Auger and J. Lafait. Dependant light scattering in dense heterogeneous media. *physical review B.*, 2000.
- [20] Vartiainen Raty Tapper Richard Kauppinen K.E. Peiponen, Jääskeläinen and Lumme. Estimation of the wevelenght dependent effective refractive index of spherical plastic pigments in a liquid matrix. *Applied Optics*, 40(30), 2001.
- [21] R. Kronig and H.A. Kramers. La diffusion de la lumiere par les atomes. *Atti Cong. Intern. Fisica*, 1927.
- [22] P. Kubelka. *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials, part I*. J. Opt. Soc. Am., 1948.
- [23] H. Qi L.M Ruan, X.Y Wang and S.G. Wang. Experimental investigation on optical constants of aerosol particles. *Journal of aerosol science*, 2011.
- [24] R. Lauck G. Siegle A. Munoz A.H. Romero M. Cardona, R.K. Kremer and M. Schmidt. Electronic and phononic properties of cinnabar : ab initio calculations and some experimental results. 2010.
- [25] M. Silvennoinen H. Paulapuro M. Juuti, K. Koivunen and K.E. Peiponen. Light scattering study from nanoparticle-coated pigments of paper. *Colloids and surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 352 :94–98, 2009.
- [26] D.D. Cooke M. Kerker, P. Scheiner and J.P. Kratochvil. Absorption index and color of colloidal hematite. *Journal of colloidal and interface science*, 1979.
- [27] J. B. Macdonald W. S. Pegau A. H. Barnard and J. V. Zaneveld M. S. Twardowski, E. Boss. A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case i and case ii waters. *Journal of Geophysical Research*, 106(C7), 2001.
- [28] B. Maheu and G. Gouesbet. Four-flux models to solve the scattering transfer equation : special cases. *Applied Optics*, 1986.
- [29] R. Mechiakh and R. Bensaha. Variation of the structural and optical properties of sol-gel tio2 thin films with different treatment temperatures. *physics/surfaces, interfaces, films*, 2006.
- [30] J.L. Meyzonnette and T. Lépine. *Bases de radiométrie optique 2ème Edition*. Cépaduès-Editions, 2001.
- [31] J.W. Hovenier M.I. Mishchenko, W.J. Wiscombe and L.D. Travis. Overview of scattering by nonspherical particles. in light scattering by nonspherical particles : Theory, measurements, and applications. *M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, and L.D. Travis, Eds.*, 2000.

- 
- [32] L.D. Travis M.I. Mishchenko and D.W. Mackowski. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles : A review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 55, 1996.
- [33] L.D. Travis M.I. Mishchenko and D.W. Mackowski. T-matrix method and its applications to electromagnetic scattering by particles : A current perspective. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 115, 2010.
- [34] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien speziell kolloidaler metallösungen. *Ann Phys*, 1908.
- [35] C.M. Sorensen M.J. Berg and A. Chakrabarti. A new explanation of the extinction paradox. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 2011.
- [36] P.S Mudgett and L.W Richards. Multiple scattering calculations for technology. *Applied Optics*, 10(7), 1971.
- [37] R. L.Feller R. J. Gettens and W.T. Chase. Studies in conservation. *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 17(2), 1972.
- [38] P. Berdahl R. Levinson and H. Akbari. Solar spectral optical properties of pigments. part i : model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements. *Solar energy materials and solar cells*, 2004.
- [39] N. Riefler and T. Wriedt. Intercomparaison of inversion algorithms for particle-sizing using mie scattering. *particle and particle systems characterization*, 2008.
- [40] A. Schuster. *Radiation through a foggy atmosphere*. *Astrophys. J*, 1905.
- [41] L. Silbertstein. The transparency of turbid media. *Philosophical Magazine*, 1927.
- [42] A. Da Silva. *Etude théorique et expérimentale de la diffusion de la lumière dans des milieux hétérogènes denses multicouches*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2001.
- [43] P.P. Silvester and R.L. Ferrari. *Finite elements for electrical engineers (3rd edition)*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1996.
- [44] J. Strutt. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philosophical Magazine*, 41 :107–120, 1871.
- [45] S. Van Gils R. Finsy V. Goossens, J.Wielant and H. Terryn. Optical properties of thin iron oxide films on steel. *Surface and Interface Analysis*, 2006.
- [46] W.E. Vargas and G.A. Niklasson. Applicability conditions of the kubelka-munk theory. *Applied Optics*, 36(22), 1997.
- [47] W.E. Vargas and G.A. Niklasson. Forward-scattering ratios and average pathlength parameter in radiative transfer models. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1997.
- [48] C. Witz. *Etude des propriétés optiques des sulfures de terres rares et de leur utilisation en tant que pigments dans des milieux hétérogènes diffusants*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1995.