



HAL
open science

Tomographie par cohérence optique spectroscopique en plein champ : application à l'analyse des pigments des couches picturales

Antoine Morin

► **To cite this version:**

Antoine Morin. Tomographie par cohérence optique spectroscopique en plein champ : application à l'analyse des pigments des couches picturales. Optique / photonique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66257 . tel-00833277

HAL Id: tel-00833277

<https://theses.hal.science/tel-00833277>

Submitted on 12 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.

THÈSE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
Spécialité
Optique et photonique

Présentée par

Antoine MORIN

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

**Tomographie par cohérence optique spectroscopique en plein champ :
application à l'analyse des pigments des couches picturales**

Thèse dirigée par Jean-Marc FRIGERIO
à l'Institut des NanoSciences de Paris

soutenue le 14 Septembre 2012

Jury : Mireille COMMANDRE (rapporteur)
Arnaud DUBOIS (rapporteur)
Emmanuel BEAUREPAIRE (examinateur)
Jean-Francis BLOCH (examinateur)
Lucile JULIEN (examinateur)
Jean-Marc FRIGERIO (directeur de thèse)

Ecole doctorale 389 : la physique, de la particule à la matière condensée.
Institut des Nanosciences de Paris (UMR 7588), 4 place Jussieu, 75005, Paris

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent à Jean-Marc, qui a suivi et dirigé ma thèse pendant trois ans et que je remercie plus que chaleureusement pour sa confiance et sa disponibilité.

Je remercie Mireille Commandré et Arnaud Dubois d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir porté une lecture approfondie du mémoire. Je remercie également Emmanuel Beaurepaire, Jean-Francis Bloch et Lucile Julien d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci d'autre part à Mady, pour m'avoir confié les rênes de ce travail, et à Bernard Perrin, pour son accueil au laboratoire et son parrainage. Je remercie très sincèrement Rémi Carminati pour son "coaching" efficace et ses précieux conseils !

Parfois loin dans le sujet mais bien plus proches humainement j'ai une pensée toute particulière pour mes compagnons de fortune... à savoir Hugo, Cherif, Amaury, Clotilde, Hong, Nico, Raphie et Delphine. Puissent les plasmons pointer le bout de leur nez et les nanocristaux gagner leur indépendance...

Après avoir passé trois ans à l'Institut des Nanosciences de Paris, c'est tout naturellement que je remercie l'équipe Nanostructures et Optique et au sens plus large du terme tout le couloir 22/32 du 5^{ème} étage pour son accueil et sa jovialité ! Les 3^{èmes} Vendredi du mois et autres péripéties étaient la bouffée d'oxygène d'un air saturé de ventilations d'ordinateurs. Aussi je pense à Agnès, à Laurent, à Catherine, à Jean-Louis, à Willy (merci pour le boy qui a sauvé la manipe !) mais aussi à Paul, Carlos et François, et encore plus loin dans le couloir à Jacques, Serge et bien entendu Christine.

Comme je n'ai pas fait qu'observer à la loupe des petits cailloux et que j'ai aussi eu la chance d'enseigner à l'université, j'ai ici l'occasion de remercier mes collègues d'enseignement, à savoir Emmanuel Rollinde, Laurence Rezeau et Christophe Claveau. C'était sans doute l'expérience la plus réjouissante de ces trois ans et celle qui, j'espère, pourra se prolonger.

Dans le monde réel, trop de personnes devraient être remerciées pour leur présence ou leur soutien... Celles-ci sont remerciées, simplement mais sincèrement, à travers ces points de suspension. Pour finir, je ne peux passer sous silence mon insubmersible famille ainsi que ma petite brésilienne dont le soutien permanent n'a jamais été que la clé de ma persévérance...

Merci !

Résumé :

La connaissance des matériaux de l'art participe à la conservation et à la restauration des œuvres du patrimoine. A cette fin la tomographie par cohérence optique (OCT), technique d'imagerie interférentielle développée initialement pour l'étude des tissus biologiques, a été détournée ici de son application première pour l'étude des pigments des couches picturales en utilisant l'extension récente de l'OCT à la spectroscopie par transformée de Fourier résolue spatialement.

Nous disposons d'un dispositif OCT plein champ fonctionnant dans le domaine temporel, utilisant un objectif de Mirau et une source émettant dans le domaine du visible. Le système introduit des effets d'ouverture conduisant à décaler les spectres vers les grandes longueurs d'onde. Après avoir défini un protocole nous permettant de corriger ces effets, nous avons validé avec succès la mesure de réflectivité d'échantillons d'or plans.

Les particules de pigments sont des particules diffusantes et absorbantes de forme et de taille aléatoires de l'ordre du micromètre. A partir du cas sphérique nous avons établi théoriquement et expérimentalement que la mesure spectrale par OCT dépend des caractéristiques morphologiques de chaque particule analysée. La dispersion des mesures au sein d'un échantillon rend alors impossible la distinction de deux particules de matériaux différents. Cependant, le calcul de la moyenne sur un grand nombre de particules de même type permet de discriminer deux couches juxtaposées ou superposées, ce qui a été vérifié expérimentalement sur pigments jaunes et rouges. En couplant l'analyse spectroscopique à l'imagerie, on améliore ainsi la caractérisation d'un échantillon.

Mots-clés : tomographie par cohérence optique, microscopie, plein champ, spectroscopie, ouverture numérique, pigment.

Abstract - Spectroscopic optical coherence tomography : application to the analysis of pigments from pictural layers :

The knowledge of materials used in art works helps for their conservation. Optical coherence tomography (OCT) is a technique that was first developed for imaging in biological tissues. In this work it has been applied to the study of pigments in painting layers by the mean of the recent development of spatially resolved spectroscopic OCT.

Our device is a time domain en face OCT, using a Mirau objective and a visible light source. We found that the optical system introduces aperture effects leading to spectral translation of the measured spectra towards higher wavelengths. We defined a general protocol in order to correct this effect that we used successfully for the measurement of the reflectivity of several gold samples.

Pigments are made of scattering particles with randomly shape and micrometric size. Based on theoretical and experimental considerations of spherical particles, we show that OCT spectroscopic measurements are morphology-dependent. The strong spread of the results recorded on a sample makes impossible the distinction between two particles of different materials. However, we showed that calculating the average over a large number of particles leads to distinguish two layers juxtaposed or overlaid, which has been verified experimentally with yellow and red pigments. Thus, coupling spectroscopic analysis with 3D imaging improves sample characterization.

Keywords : optical coherence tomography, microscopy, wide field, spectroscopy, numerical aperture, pigment.

Table des matières

Introduction	1
1 Un milieu diffusant : la peinture	5
1.1 La peinture de chevalet	6
1.1.1 Composition d'une couche de peinture	6
1.1.2 Les pigments dans les couches picturales stratifiées	9
1.1.3 Altérations et restauration des peintures de chevalet	11
1.2 Méthodes optiques pour l'étude des peintures de chevalet	12
1.2.1 Rayons X	12
1.2.2 Ultraviolet (UV)	13
1.2.3 Visible (VIS)	15
1.2.4 Infrarouge (IR)	16
1.2.5 Térhertz (THz)	17
1.3 Imagerie à travers un milieu diffusant	18
1.3.1 Diffusion de la lumière	18
1.3.2 Dispositifs d'imagerie pour les milieux diffusants	20
1.4 La tomographie par cohérence optique : un outil adapté à l'étude des peintures de chevalet	23
2 Etat de l'art et théorie de la tomographie par cohérence optique	25
2.1 La tomographie par cohérence optique : principes généraux	25
2.1.1 Interférence à deux ondes en lumière blanche	25
2.1.2 Implémentation OCT dans le domaine temporel et dans le domaine de Fourier	29
2.2 Tomographie par cohérence optique plein champ	31
2.2.1 Principe et configurations de l'OCT plein champ	31
2.2.2 Formulation théorique	32
2.2.3 Cohérence spatiale et cohérence temporelle	34
2.3 Résolution spatiale	36
2.3.1 Résolution axiale	36

2.3.2	Résolution latérale	38
2.4	Extensions de l'OCT	39
2.4.1	<i>Spectroscopie</i> par OCT	40
2.4.2	<i>Swept source</i> OCT	42
2.4.3	<i>Doppler</i> OCT	42
2.4.4	<i>Polarisation-Sensitive</i> OCT	43
2.4.5	<i>Quantum</i> OCT	43
2.5	Applications de l'OCT	44
2.5.1	Applications de l'imagerie au milieu médical	44
2.5.2	Applications de l'imagerie à l'étude des oeuvres d'art	45
2.6	Conclusion	46
3	Caractérisation et performances du dispositif OCT plein champ	47
3.1	Le montage optique	48
3.2	Dispositif d'illumination	49
3.2.1	Source de lumière	49
3.2.2	Illuminateur Köhler	50
3.3	Dispositif de collection	51
3.4	Sensibilité	52
3.5	Acquisition et reconstruction des images	53
3.5.1	Acquisition des images	53
3.5.2	Reconstruction des images d'intensité	55
3.6	Implémentation numérique de la spectroscopie par OCT	56
3.6.1	Méthode d'analyse spectroscopique	56
3.6.2	Fenêtrage et résolution spectrale	57
3.6.3	Echantillonnage	60
3.6.4	Affichage des spectres	60
3.7	Exemple d'application : analyse par imagerie d'une peinture sur toile	61
3.7.1	Le tableau	61
3.7.2	Contraintes expérimentales	61
3.7.3	Résultats de mesure	62
3.8	Conclusion	65
4	Correction spectrale due aux effets d'ouverture plein champ	67
4.1	Effets d'ouverture : lumière monochromatique	68
4.1.1	Effets de l'ouverture numérique sur l'interfrange	68
4.1.2	Mesure expérimentale avec source laser	69

4.1.3	Conclusion	71
4.2	Effets d'ouverture : spectroscopie en lumière blanche	72
4.2.1	Approche théorique des effets d'ouverture en lumière blanche	72
4.2.2	Simulation de reconstruction spectrale	73
4.2.3	Effet d'une inclinaison de l'échantillon	76
4.2.4	Protocole de correction spectrale	76
4.2.5	Conclusion	77
4.3	Variation dans le champ du facteur d'ouverture effectif	78
4.3.1	Etude des variations en lumière quasi-monochromatique incohérente spatialement	78
4.3.2	Etude sur l'ensemble du champ	82
4.3.3	Discussion sur les causes du phénomène observé	84
4.3.4	Correction spectrale plein champ en lumière blanche	85
4.4	Mesure de réflectivité sur un échantillon d'or plan	88
4.4.1	Réflectivité de l'or en un point du champ	88
4.4.2	Statistique de mesure sur tout le champ disponible	92
4.4.3	Conclusion	93
4.5	Discrimination spectrale sur un échantillon d'or plan structuré	93
4.6	Conclusion	98
5	Diffusion de la lumière par des particules sphériques : modélisation et expérience	99
5.1	Interaction d'une particule sphérique avec une onde plane : théorie de Mie	100
5.1.1	Cadre de la simulation	100
5.1.2	Théorie de Mie	101
5.1.3	Diffusion dans tout l'espace et rétrodiffusion de Mie	103
5.2	Mesure OCT sur une bille de polystyrène calibrée : expérience et simulation	105
5.2.1	Modèle théorique de l'interaction onde/particule en OCT plein champ	106
5.2.2	Interférogramme donné par une bille de polystyrène	109
5.2.3	Effets d'ouverture sur la réponse spectrale d'une particule sphérique	111
5.2.4	Mesure spectrale sur une bille calibrée	112
5.3	Discrimination spectrale de billes suivant leur taille	114
5.4	Conclusion	115
6	Particules non sphériques et absorbantes : les pigments de peinture	117
6.1	La couleur par absorption	118
6.2	Caractérisation des échantillons de pigment	121
6.2.1	Morphologie	121
6.2.2	Indices optiques pour la simulation	122

6.2.3	Réalisation des échantillons	123
6.2.4	Granulométrie	126
6.3	Mesure de réflectivité spectrale sur des pigments : simulation	130
6.3.1	Définition des paramètres	130
6.3.2	Simplification du modèle théorique	131
6.3.3	Bruit de mesure	133
6.3.4	Dispersion en taille : variation du bord d'absorption	135
6.3.5	Intensité rétrodiffusée en fonction de la taille	137
6.3.6	Dispersion en forme : cas des particules non sphériques	138
6.3.7	Conclusion	141
6.4	Mesure de réflectivités sur un échantillon homogène	142
6.4.1	Protocole expérimental	142
6.4.2	Comparaison de plusieurs particules d'un même échantillon	145
6.4.3	Conclusion	148
6.5	Discrimination spectrale par étude statistique	149
6.5.1	Discrimination spectrale de plusieurs classes de particules	149
6.5.2	Discrimination spectrale en profondeur : étude d'une bicouche de peinture	152
6.6	Conclusion	154
	Conclusion et perspectives	157
	A Publication	159
	B Théorie de Mie	169
	Bibliographie	175

Introduction

L'équipe "Optique et art" de l'*Institut des nanosciences de Paris*, au sein de laquelle a été réalisé ce travail de thèse, s'intéresse au développement de méthodes optiques pour l'analyse des œuvres d'art, et en particulier des couches picturales. Le souci de conservation et de restauration des œuvres du patrimoine s'est accru à notre époque et a vu le développement depuis un peu plus d'un siècle d'un panel assez large d'outils scientifiques pour assister le restaurateur dans sa démarche ou apporter à l'historien de l'art une connaissance approfondie des matériaux de l'art. La plupart de ces méthodes ont été astucieusement détournées de leur application première pour les appliquer au domaine de l'art. C'est le cas de la tomographie par cohérence optique (OCT), technique d'imagerie qui a été initialement développée au début des années 90 pour l'étude des milieux biologiques et qui a trouvé une application originale à l'étude des couches picturales, qui sont elles aussi des milieux diffusants dans la mesure où il s'agit de particules diffusantes immergées dans un milieu transparent. Le succès de cette technique optique interférentielle réside dans le fait que la mesure est réalisée sans contact tout en étant résolue spatialement suivant la profondeur et les directions transverses de l'échantillon.

Mais ce qui nous intéresse tout particulièrement ici c'est l'extension plus récente de l'OCT traditionnelle à la spectroscopie. Ce développement permet de réaliser une mesure spectroscopique résolue spatialement en effectuant une analyse spectrale du signal d'interférence obtenu en lumière blanche. Le couplage de la spectroscopie à l'imagerie aide à caractériser l'échantillon étudié et c'est dans cette perspective que ce travail a été motivé. En 2007, dans le cadre de la thèse de Gaël Latour, un dispositif d'OCT dans le domaine du visible a été développé dans notre équipe et il a été montré possible d'imager les grains des pigments de peinture avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Aussi avec notre dispositif a été validé la possibilité de réaliser une mesure quantitative du spectre de transmission de colorants. Cependant, malgré ces résultats prometteurs, les premières mesures spectroscopiques sur des grains de pigments n'ont pas été satisfaisantes du fait que les spectres mesurés n'étaient pas reproductibles d'une particule à l'autre, ce qui empêchait de conclure sur la fiabilité de la mesure. Dans ce travail nous allons donc étudier la possibilité d'effectuer une mesure spectroscopique quantitative par OCT sur les pigments des peintures, particules aux formes et tailles aléatoires, et définir à quelles conditions l'analyse est pertinente.

Ce manuscrit s'articule en six parties. Dans un premier temps nous décrivons notre objet d'étude : les couches picturales. Nous situons alors la technique de tomographie par cohérence optique d'une part vis-à-vis des méthodes scientifiques destinées à l'étude du patrimoine, et d'autre part vis-à-vis des méthodes d'imagerie dans les milieux diffusants. Nous verrons alors en quoi le filtrage photonique par cohérence temporelle confère à l'OCT son atout majeur : sonder de manière non destructive les milieux diffusants à des profondeurs plus grandes que les autres techniques, et en fait par là même un outil adapté à l'étude des œuvres d'art.

Convaincu de la pertinence du choix de la tomographie par cohérence optique pour l'étude des couches picturales, nous détaillerons dans la deuxième partie le principe de fonctionnement de tels dispositifs pour l'imagerie et pour la spectroscopie. Parmi les différentes stratégies de montages OCT nous nous intéresserons au cas des dispositifs *plein champ* pour lesquels nous établirons une formulation théorique de la mesure interférentielle. Nous mentionnerons d'autre part les autres développements de l'OCT apparus dans la littérature dans ces 20 dernières années et nous relèverons quelques applications intéressantes au milieu médical et à l'art.

La troisième partie de manuscrit sera consacrée exclusivement à notre dispositif. Nous décrivons son mode de fonctionnement, plein champ dans le domaine temporel avec un objectif de Mirau et une source éclairant dans le domaine du visible, ainsi que sa mise en œuvre expérimentale tant pour l'imagerie que pour la spectroscopie. Le dispositif sera ensuite appliqué à l'étude par imagerie d'une peinture sur toile sur laquelle nous avons visualisé des couches picturales avec des structures originales .

Avant d'étudier en détail le cas des particules microscopiques, nous montrerons que le dispositif lui-même introduit un biais dans la mesure spectrale, entraînant alors des erreurs de mesure qu'il convient de corriger. C'est l'objet de la quatrième partie, où nous nous intéresserons aux effets d'ouverture introduits par l'objectif interférentiel. Nous verrons alors théoriquement et expérimentalement que l'interfrange est surestimé d'un facteur plus grand que l'unité et que la mesure spectrale s'en retrouve alors décalée d'une vingtaine de nanomètres vers les grandes longueurs d'onde. De plus nous montrerons que le phénomène dépend du point d'observation dans le champ et nous établirons un protocole de correction spectrale qui sera testé pour la mesure de réflectivité d'échantillons d'or plans.

En guise de préparation au cas des pigments de peinture, particules absorbantes de formes complexes, nous étudierons dans la cinquième partie le cas des particules sphériques. A l'aide d'un modèle théorique que nous aurons établi faisant appel à la théorie de Mie et décrivant l'interaction onde/particule en OCT, nous verrons que le spectre mesuré sur une particule sphérique dépend de sa taille. Avec l'appui de mesures nous montrerons qu'il est possible de discriminer suivant leur taille deux billes non absorbantes et faites du même matériau.

Enfin, fort des considérations sur les effets d'ouverture apportés par le montage d'une part et de la modulation du spectre par la diffusion d'autre part, la sixième et dernière partie sera consacrée à l'étude des pigments de peinture, qui sont des particules absorbantes et diffusantes dont la réponse spectrale dépend de la morphologie. Nous établirons alors que la dispersion en taille et en forme des particules conduit à moduler la position du bord d'absorption et de fait nous concluons qu'il n'est pas possible d'effectuer une mesure reproductible sur plusieurs particules distinctes. Ces considérations théoriques seront complétées par des mesures sur lesquelles il est apparu que seule la mesure moyenne sur un ensemble de particules permet de discriminer deux classes de particules. Nous le verrons dans le cas de couches de pigments juxtaposées et superposées.

Nous concluons alors sur les possibilités d'applications de la spectroscopie par OCT à l'analyse des couches picturales et nous proposerons des pistes de travail pour approfondir et améliorer la méthode d'analyse.

Chapitre 1

Un milieu diffusant : la peinture

Du point de vue artistique *la peinture est l'art d'utiliser des pigments pour tracer sur une surface des images constituant un ensemble cohérent porteur de sens* (P. Larousse). La peinture est donc l'outil de l'artiste permettant d'en réaliser l'expression, en modulant l'aspect visuel par l'utilisation des matériaux de la couleur, les pigments.

Pour le restaurateur de patrimoine la peinture est le résultat de l'utilisation d'un ensemble de matériaux dont la connaissance est d'une part d'intérêt pratique en vue de mieux protéger l'œuvre et d'autre part d'intérêt historique puisqu'elle permet de comprendre la technique employée par l'artiste.

Pour le physicien la peinture est un milieu diffusant qui consiste en une poudre dispersée dans un milieu transparent. Les propriétés physiques qu'elle entraîne relèvent de la diffusion de la lumière et des propriétés géométriques et optiques des matériaux.

Ce travail de thèse est né de la rencontre de ces trois univers. L'objet de ce premier chapitre est de préciser l'intérêt de la tomographie par cohérence optique pour l'étude des pigments. Dans un premier temps et sous l'angle de l'histoire de l'art (1.1) nous décrivons brièvement les constituants standards d'une peinture et, à travers un exemple pris dans l'histoire de l'art, l'impact visuel de l'utilisation des pigments dans les couches picturales stratifiées. Avant de positionner la tomographie par cohérence optique par rapport aux autres méthodes optiques pour l'étude des œuvres d'art (1.2) nous discuterons des problèmes de restauration des peintures altérées par le temps. Dans un deuxième temps (1.3) nous décrivons les problèmes optiques posés par les milieux diffusants et les solutions d'imagerie proposées dans la littérature. Enfin, nous concluons sur les avantages de l'OCT pour l'étude des pigments et des possibilités spectroscopiques qu'elle présente (1.4).

1.1 La peinture de chevalet

1.1.1 Composition d'une couche de peinture

Une peinture de chevalet est composée d'une succession de couches empilées dont la structure peut être basiquement divisée en trois parties : le support, les couches picturales, le vernis. La figure 1.1 représente la stratigraphie standard d'une peinture.

Une couche de préparation est généralement appliquée sur un *support* qui soutient plusieurs couches de peinture dont le nombre dépend de la technique picturale de l'artiste et dont l'épaisseur de chacune d'elle est de l'ordre de $30\ \mu\text{m}$. Une couche picturale est constituée de particules solides, les *pigments*, insolubles et immergées dans un *liant* de peinture. La concentration pigmentaire est de l'ordre de quelques pourcents. Le liant est un milieu transparent, sans charges, qui donne la cohésion aux pigments et forme la pâte picturale. Enfin, l'ensemble des couches picturales est généralement recouvert par un *vernis*, également considéré comme un milieu transparent.

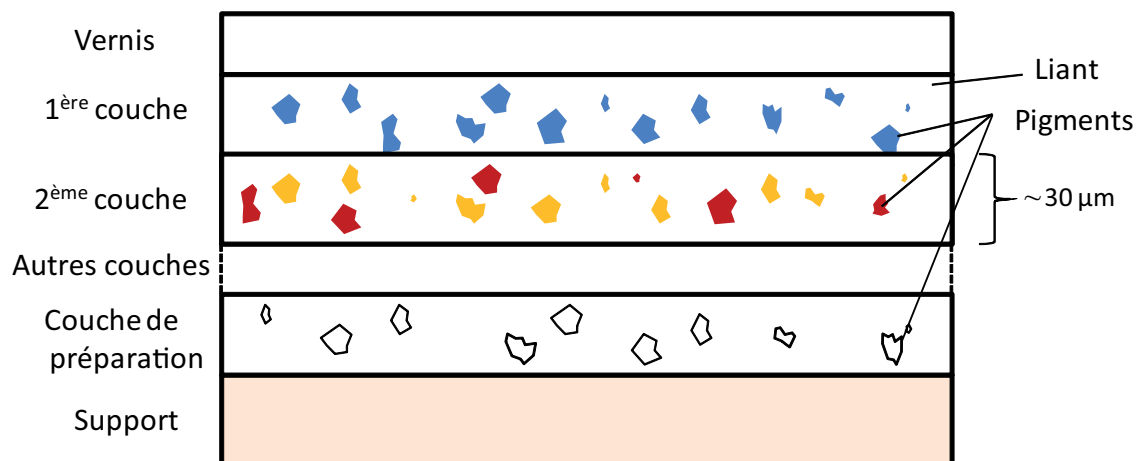


FIGURE 1.1 – Stratigraphie standard d'une peinture

- **Le support**

Une peinture peinte sur chevalet utilise généralement comme support un panneau de bois (pin, peuplier), ce qui était l'usage courant jusqu'au $XV^{\text{ème}}$ siècle, ou une toile, dont l'usage s'est largement répandu avec l'apparition de la peinture à l'huile à la Renaissance. Bien qu'utilisés dans une moindre mesure citons aussi le papier, le cuivre, l'ardoise...

- **Le liant**

Le liant est un milieu transparent et incolore dont l'indice, de l'ordre de 1.5, est proche de celui du verre. On trouve différentes recettes chacune généralement associée à une technique picturale : à base de cire pour les peintures dites à l'encaustique (haute antiquité), d'émulsions d'oeuf pour les peintures à tempera (moyen-âge), d'huile siccatrice pour les peintures à l'huile (Renaissance), de gomme arabique

pour la gouache et l'aquarelle ou de polymères pour les peintures acryliques et vinyliques (époque moderne).

- **Les pigments**

Les pigments de peinture sont des particules minérales ou organiques formées par broyage du matériau d'origine (grains de quelques microns). Insolubles dans le liant de peinture ils ne doivent pas être confondus avec les colorants utilisés en teinturerie qui, eux, sont solubles dans leur milieu d'emploi. Des tables regroupant les principaux pigments, avec leurs formules chimiques et les éventuelles dates de leur synthèse, peuvent être trouvées dans [Clark, 1995] et [Klockenkämper et al., 2000]. A titre illustratif la figure 1.2 présente une série de photos de pigments en poudre, dont certains feront l'objet de mesures (chapitre 6).

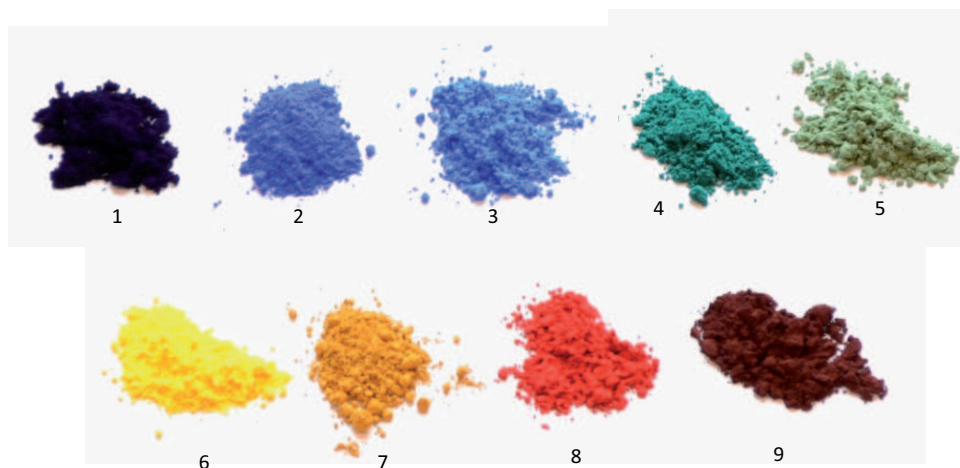


FIGURE 1.2 – Pigments de bleu indigo (1), bleu outremer (2), bleu de cobalt (3), vert émeraude (4), terre verte (5), jaune de chrome (6), ocre jaune (7), vermillon (8), hématite (9). ©INSPJA.Morin.

Les premiers pigments à avoir été utilisés sont les terres naturelles [Delamare and Guineau, 1999]. En abondance dans la nature et utilisées par toutes les civilisations elles sont particulièrement stables dans le temps, ainsi les premières peintures rupestres réalisées vers 35000 av.JC nous sont-elles parvenues. Les terres colorées sont généralement constituées d'un métal oxydé tel le fer pour les ocres rouges (hématite Fe_2O_3) et jaunes (goethite $FeO(OH)$) ou le manganèse pour les terres noires. Les terres vertes sont constituées d'argile tandis que le blanc se trouve dans la calcite ($CaCO_3$), obtenu par broyage de marbre blanc ou de craie.

De manière générale les terres colorées bleues sont rares et c'est pour pallier ce manque que les égyptiens mettent au point vers 2500 av. JC le procédé de fabrication du premier pigment de synthèse de l'histoire : le bleu égyptien¹ ($CaCuSi_4O_{10}$) [Fur, 1990]. Le blanc de plomb² ($PbCO_3$) fut lui aussi fabriqué artificiellement dès l'antiquité. Il fut pendant longtemps le pigment blanc par excellence, de

1. ou bleu d'Alexandrie
2. ou céruse

par son fort pouvoir couvrant, et a largement été utilisé dans les couches de préparation des peintures de chevallet.

Beaucoup d'autres pigments, utilisés dès l'antiquité, proviennent de pierres semi-précieuses. C'est le cas du lapis-lazuli³, bleu de grande qualité mais particulièrement cher à toutes les époques puisqu'importé des montagnes d'Afghanistan. L'orpiment (As_2O_3) était particulièrement apprécié pour sa couleur jaune bien plus éclatante que l'ocre, un peu terne. La malachite, un carbonate de cuivre, est la principale source de vert alors que sa version hydratée, l'azurite, donne du bleu. Encore peut-on citer le cinabre (HgS), un minéral rouge très intense et très stable.

Les laques constituent une catégorie de pigment un peu spéciale : une poudre minérale blanche est teinte avec des colorants à l'aide de mordants, des sels métalliques servant à fixer la molécule de colorant sur la particule de pigment. Ces colorants sont principalement d'origine organique et peuvent être d'origine végétale (racines de garance, bois Brésil, indigo) ou animale (cochenille, murex). Cependant les pigments d'origine inorganiques, plus stables dans le temps, ont toujours été préférés aux pigments organiques.

Peu de pigments jaunes résistent de manière stable à la lumière, il faut attendre le moyen-âge et le jaune d'étain de plomb⁴ ($PbSnO_4$) pour détrôner peu à peu l'orpiment. D'autre part à cette époque le développement de l'alchimie amène à créer des pigments artificiels comme le vermillon⁵, mais c'est surtout l'essor de la chimie au XVIII^{ème} siècle qui va permettre la synthèse de nouveaux pigments tels le jaune de chrome ($PbCrO_4$), le jaune antimoine⁶ ($Pb_3(SbO_4)_2$) et le bleu de Prusse, un ferrocyanure ferrique et pigment à succès de par sa grande force colorante. Enfin, la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle voit exploser le nombre de brevets d'inventions dans toute l'Europe, notamment concernant les colorants et donc les laques. De nombreux pigments inorganiques de synthèse apparaissent alors tels le bleu outremer, en remplacement du coûteux lapis-lazuli, le vert émeraude⁷ (Cr_2O_3) ou encore le blanc de zinc (ZnO).

• Le vernis

Une éventuelle couche sans charges, le vernis, recouvre la peinture et la protège de l'extérieur. Les recettes du vernis varient suivant les peintres et les époques et rappellent les constituants du liant ; il est généralement composé de résines (mastic, dammar, colophane), de gommes (arabique), de blanc d'oeuf et d'huiles siccatives (huile de lin, de noix). Bien que par vieillissement les vernis peuvent jaunir on considère qu'il s'agit d'un milieu transparent dont l'indice est de l'ordre de 1.5, c'est-à-dire celui du liant de peinture.

3. ou bleu outremer

4. ou masticot

5. le *vermillon* désigne la forme synthétique du pigment naturel *cinabre*

6. ou jaune de Naples

7. ou viridien

Parmi les constituants de la peinture que nous venons de décrire on s'intéresse dans ce travail de thèse à l'analyse des pigments d'origine inorganiques.

1.1.2 Les pigments dans les couches picturales stratifiées

L'aspect visuel d'une peinture de chevalet dépend de deux phénomènes distincts [Elias and Lafait, 2006] :

- La diffusion de la lumière par la surface : l'état de rugosité de la surface modifie la brillance et la saturation de la couleur mais très peu la teinte. Une surface lisse renvoyant plus de lumière spéculaire qu'une surface rugueuse, c'est le rôle du vernis qui, en plus de protéger l'oeuvre, permet de lisser la surface rugueuse de la peinture afin de rendre l'ensemble brillant et ce dans un but purement esthétique.
- La diffusion de la lumière par le volume : les pigments sont des particules diffusantes dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres, chaque particule est susceptible de redistribuer la lumière dans tout l'espace suivant des paramètres qui lui sont propres : taille, indice optique et coefficient d'absorption. L'interaction complexe entre un champ électromagnétique et un ensemble de telles particules donne lieu à une diffusion de la lumière dans tout le volume de la peinture. Il en résulte pour l'observateur une impression de couleur qui dépend des propriétés d'absorption et de diffusion des diffuseurs mais aussi de l'épaisseur de la couche picturale.

C'est à l'aide de ces deux composantes que le peintre peut moduler l'apparence esthétique de son oeuvre, avec en particulier la possibilité d'utiliser des mélanges de pigments et de superposer des couches picturales différentes. Alors que la nature des pigments employés dépend de l'époque de création du tableau, la combinaison pigmentaire et les couches stratifiées dépendent de la technique du peintre lui-même ou de l'école de peinture de laquelle il est issu.

Un exemple dans l'histoire de l'art : la technique du glacis

Au début du *XV^{ème}* siècle la technique picturale évolue avec l'utilisation de la peinture à l'huile, initiée par Jan van Eyck (1390 – 1441) et ceux qu'on appellera plus tard les *primitifs flamands*. Ils mettent au point une nouvelle technique, celle du *glacis*, pour créer des effets de volume dans la peinture.

Un glacis est une mince couche picturale dont la concentration pigmentaire est très faible, à mi-chemin entre la couche picturale standard et le vernis dénué de pigments. Le peintre en applique différentes couches sur une couche picturale de base pour moduler la couleur et créer un jeu de lumière clair/obscur. Visuellement cela se traduit par des couleurs plus saturées mais surtout une

impression de volume dans la composition. Physiquement c'est la diffusion de la lumière dans toutes les successions de glacis et de peintures qui crée cet effet [Simonot et al., 2004, Elias and Lafait, 2006]. La figure 1.3 a) présente *Les époux Arnolfini* de van Eyck et de son utilisation de la technique du glacis.

La composition picturale est à comparer avec la technique utilisée avant l'apparition des glacis, qui consistait à moduler la couleur par mélanges de pigments. La figure 1.3 b) reproduit la *Madonne de l'humilité* de Domenico di Bartolo (1400 – 1447), primitif italien de Sienne, qui fut peint à la même époque. Ici le contraste clair/obscur vient du mélange de pigments noirs avec des pigments colorés. Il en résulte que l'aspect visuel du drapé bleu de la vierge, très à plat, n'a rien à voir avec le volume subtil du drapé vert de la mariée de van Eyck.

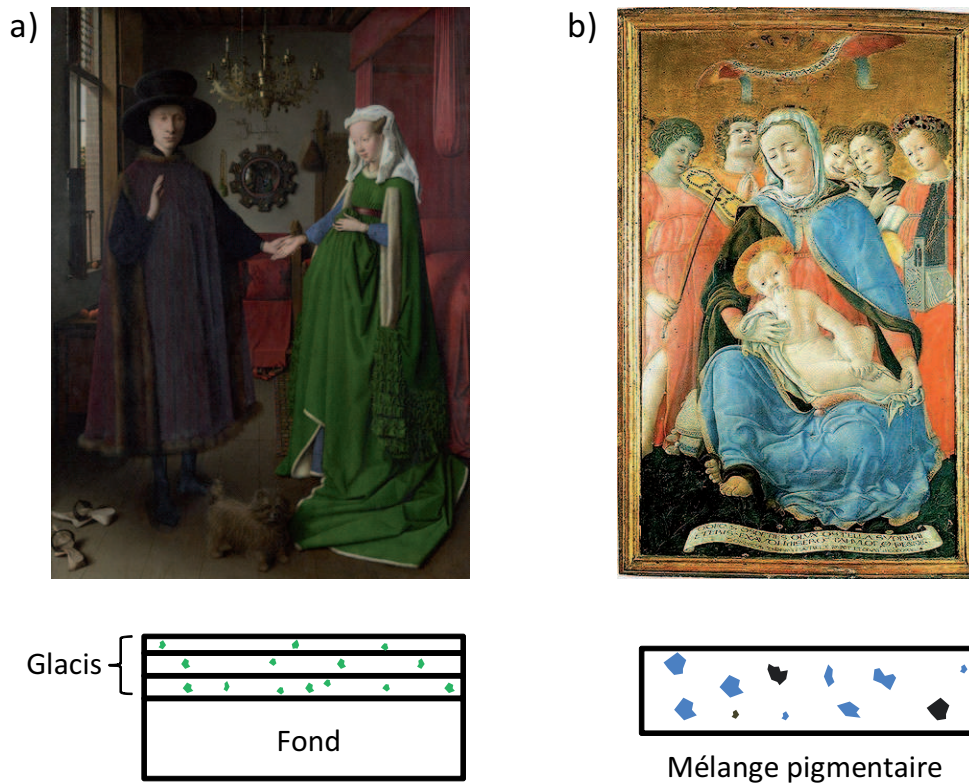


FIGURE 1.3 – Le glacis chez les primitifs flamands. a) *Les époux Arnolfini* de Jan van Eyck, Pays-Bas, 1434, National Gallery (Londres). b) *Madonne de la piété* de Domenico di Bartolo, 1433, Pinacoteca Nazionale (Sienne).

Par cet exemple il est montré que l'aspect visuel d'une oeuvre dépend de l'ensemble des couches picturales stratifiées, de leur composition mais aussi de l'ordre dans lequel elles sont appliquées. Ainsi de nombreuses études conduites au sein de notre équipe ont cherché à comprendre et modéliser l'influence de ces différents paramètres sur l'aspect visuel, par des modélisations de diffusion faisant appel au transfert radiatif résolu par la méthode de la fonction auxiliaire [Elias and Elias, 2004]. Outre l'étude des glacis chez les primitifs flamands précédemment citée, d'autres études concernant

les mélanges pigmentaires et les couches stratifiées [Latour, 2007] ainsi que l'analyse des carnations dans les oeuvres d'art [Magnain, 2009] ont été réalisées.

1.1.3 Altérations et restauration des peintures de chevalet

Le tableau, ayant traversé les épreuves du temps, nous arrive dans un état plus ou moins dégradé dont de nombreuses causes peuvent être responsables [Mohen, 2005]. La principale cause d'altération est sans doute le fait que tout oeuvre souffre d'une évolution lente et irréversible des matériaux avec le temps. Des réactions photochimiques, souvent initiées par le rayonnement ultra violet de la lumière du jour, peuvent avoir lieu au sein même de la peinture et particulièrement au niveau des vernis qui jaunissent en vieillissant. Des réactions chimiques entre plusieurs constituants, des réactions d'oxydation ou d'hydrolyse, sont elles aussi susceptibles de modifier la nature des constituants de la peinture. Comme déjà évoqué en 1.1.1 certains pigments ne sont pas stables et changent de couleur avec le temps. Ainsi certains peintres impressionnistes (dont Van Gogh, Renoir) ayant employé de nouveaux pigments de synthèse roses vifs observèrent de leur vivant un virage au bleu⁸.

Des causes extérieures au tableau peuvent détériorer l'oeuvre qu'elles soient d'ordre naturel (inondation, feu) ou humain (négligences, vandalisme). Les peintures de chevalet, oeuvres d'intérieur, sont moins sensibles aux problèmes de pollution de l'air que les fresques des bâtiments. Cependant les peintures non vernies, donc non protégées, encourent le risque de dépôts de sulfures qui, en se transformant en acide sulfurique, attaquent et modifient les propriétés de la peinture. Enfin, les changements de température et d'humidité sont également agents d'altération.

Pour redonner une nouvelle vie à son oeuvre le restaurateur a donc fort à faire entre les couches de poussière et de crasse, les chocs, les lacunes, les décolorations, les vernis dégradés, les repeints d'anciennes restaurations. . .Trois principes guident le restaurateur dans sa démarche [Mohen, 2005] :

- La restauration doit être invisible à longue distance mais doit être apparente à distance rapprochée. Il doit toujours être possible de distinguer la retouche de l'oeuvre originale.
- Les matériaux employés par le restaurateur doivent être différents de ceux employés originellement, mais doivent permettre de restituer fidèlement son aspect initial.
- L'acte de restauration doit être réversible et ne doit pas empêcher des restaurations futures.

Dans son travail préalable le restaurateur doit donc connaître au mieux les matériaux de l'oeuvre pour mettre en place son protocole de travail, d'où la nécessité de développer des outils adaptés. La connaissance des matériaux peut également permettre d'enrichir l'historique d'un tableau, éventuellement le situer dans le temps, identifier des faux ou comprendre la technique de l'artiste.

8. Dont le fameux *Bal du moulin de la galette* de Renoir

1.2 Méthodes optiques pour l'étude des peintures de chevalet

C'est essentiellement à la fin du siècle des Lumières (*XVIII^{ème}*) que naît le souci de conservation des œuvres du patrimoine et les récentes découvertes scientifiques vont permettre le rapprochement de deux disciplines : l'art et la science. Depuis le mégascope, conçu en 1780 par Jacques Charles (1746-1823) pour agrandir les images des objets du patrimoine à l'aide d'une simple lentille convergente, un grand nombre de méthodes optiques ont vu le jour afin d'apporter une information sur l'œuvre au restaurateur : composition pigmentaire, nature du vernis, structure des couches stratifiées, état de dégradation générale. En confrontant ces informations à ses propres connaissances le restaurateur peut alors préciser son protocole et optimiser sa restauration.

En optique on étudie l'interaction entre les constituants de la peinture et un rayonnement incident. La possibilité d'effectuer une analyse *in situ* mais surtout non destructive de l'œuvre a par conséquent contribué au large succès de ces technologies. Tout le domaine spectral allant des rayons X aux infrarouges a été exploité et chaque domaine spectral s'emploie à une application bien spécifique. Les principales méthodes scientifiques relevant du domaine de l'optique sont résumées ci-dessous de manière non exhaustive et sont comparées dans le tableau de la figure 1.5. Pour chaque technique il existe une grande diversité de dispositifs ayant chacun leurs propres caractéristiques, qui peuvent donc varier fortement de l'un à l'autre. Les valeurs indiquées dans le tableau donnent un ordre de grandeur des performances généralement atteintes. Le lecteur intéressé pourra se reporter à [Mohen, 1996, Mohen, 2005] pour un aperçu plus général des sciences appliquées à l'art.

1.2.1 Rayons X

La **radiographie par transmission de rayons X (XRR⁹)** est une des premières applications optique aux œuvres d'art [Dupouy, 1996]. En 1914, peu après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières radiographies de tableaux sont réalisées. A la manière d'une radiographie médicale le contraste de la photographie obtenue sous rayons X provient de l'absorption de certains éléments lourds comme le plomb (du blanc de plomb) ou de couches picturales peu absorbantes mais épaisses. Les constituants de la peinture sont généralement transparents aux rayons X et c'est donc plutôt l'état des supports, les marques d'usure du tableau qui sont étudiés. Il est aussi possible de mettre en évidence la superposition de tableaux, d'anciennes restaurations ou encore des repentirs du peintre. La technique se trouve cependant limitée par le fait que la couche de préparation, traditionnellement réalisée au blanc de plomb, crée un mur d'absorption. La figure 1.4 montre comment la radiographie du tableau *L'atelier de Bazille*, du peintre du même nom, révèle qu'il fut peint sur un premier tableau

9. X-ray Radiation transmission Radiography

de nu, probablement de Renoir.

Bien plus récemment la **fluorescence par rayon X (XRF)** a permis d'établir une décomposition élémentaire des matériaux de la couche picturale et ne s'adresse qu'aux pigments inorganiques [Dik et al., 2008, Klockenkämper et al., 2000]. Ceux-ci sont excités par un rayonnement X et le spectre de fluorescence mesuré, caractéristique des éléments qui les composent, permet d'identifier les matériaux en présence. Cette méthode présente le double avantage d'être non destructive et de pouvoir éventuellement réaliser des mesures *in situ* grâce à l'utilisation d'un appareil portable. Cependant l'information obtenue intègre les contributions des particules sur toute la profondeur et il n'est donc pas possible de localiser spatialement les pigments.

Le rayonnement synchrotron est une source de rayons X (et aussi dans une moindre mesure UV, IR et visible) et qui permet un éventail assez large d'applications à l'étude du patrimoine dans ce domaine spectral, dont la XRF [Bertrand et al., 2012].



FIGURE 1.4 – *Atelier de Bazille*, Bazille, 1870, Musée d'Orsay (à gauche). Photographie XRR révélant un deuxième tableau de nu, probablement de Renoir (à droite)

1.2.2 Ultraviolet (UV)

Le rayonnement ultra violet est utilisé pour caractériser le vernis de la peinture, dont les éléments naturels qui le composent (résine, huile) fluorescent dans le visible lorsqu'ils sont excités par un tel rayonnement. La photographie par **fluorescence UV** est alors un outil efficace pour repérer des repeints (qui eux ne fluorescent pas) ou encore pour visualiser l'homogénéité du vernis. Au sein de notre équipe une méthode d'identification des vernis non destructive a été mise en oeuvre [Thoury et al., 2007] : un appareil de mesure portable mesure le spectre de fluorescence du vernis puis le compare avec les spectres d'une base de données.

FIGURE 1.5 – Principales techniques optiques développées pour la restauration de patrimoine.

	Technique	Application à la peinture	Mode d'identification	Méthode Destructive?	Champ	Résolution latérale	Information résolue en profondeur?	Résolution en profondeur	Références
X	XRR	Support, marques d'usure	-	Non	Toute la toile	~mm	Non	-	[Dupouy, 1996]
	XRF	Identification pigments	Décomposition élémentaire	Oui/Non	20cm ²	~mm	Non	-	[Dick, 2008] [Klockenkämper, 2000]
UV	Fluorescence	Identification vernis	Base de données	Non	5×5 mm ²	~5 mm	Non	-	[Thoury, 2007]
	Holographie	Support, défauts en surface	-	Non	Toute la toile	~1µm	Non	-	[Amadesi, 2009]
VIS	Lumière rasante/RTI	Relief de la surface	-	Non	Toute l'œuvre /0.5m ²	~0.5 mm	Non	-	[Bari, 2011]
	Réflexion diffuse	Identification pigments	Base de données	Non	5×5 mm ²	~5mm	Oui (1 ^{ère} couche)	~30µm	[Dupuis, 2002] [Latour, 2009]
	Raman	Identification pigments	Base de données	Non	1µm ²	~0.6µm	Non	-	[Clark, 1995]
	OCT (VIS)	Stratigraphie, localisation pigments	-	Non	200×300 µm ²	~ 1µm	Oui (1 ^{ère} /2 ^{ème} couches)	1 µm	[Latour, 2007]
	OCT (IR)	Stratigraphie	-	Non	1 cm ² /10×10 cm ²	~15µm	Oui (1 ^{ère} couche -> support)	2µm/20µm	[Targowski, 2006] [Liang, 2005]
IR	Réflectographie IR	Dessins sous-jacents	-	Non	Toute la toile	~1mm	Non	-	[van Asperen de Boer, 1968]
	FT-IR	Identification pigments/vernis	Base de données	Oui/Non	~5×5µm ²	~5µm	Non	-	[Salvado, 2005]
	LIBS	Identification pigments	Décomposition élémentaire	Oui	1 cm ²	~40µm	Oui (Toutes les couches)	~ 10µm	[Anglos, 2001]
THz	Imagerie terahertz	Identification pigments, liant, vernis	Base de données	Non	1 mm ² /10×10 cm ²	~300µm/ 2 mm	Non	-	[Jackson, 2008] [Fukunaga, 2007]
	MEB	Stratigraphie	-	Oui	60×80 µm ²	~nm	Oui (Toutes les couches)	0.1µm	

1.2.3 Visible (VIS)

Les applications dans le domaine du visible se sont largement développées depuis les premières **analyses holographiques**, permettant d'analyser les défauts de surface et de suivre les déformations des supports en bois face aux changements d'hygrométrie [Amadesi et al., 1974].

Depuis longtemps de nombreux restaurateurs utilisent la **lumière en incidence rasante** pour révéler qualitativement les défauts de surface de la peinture, qui sont des obstacles à la lumière et créent alors des ombres. La technique a évolué ces dernières années sous le nom d'**imagerie par transformation de réflectance** (RTI¹⁰) pour mesurer la surface d'objets d'art, dont des peintures [Earl et al., 2011]. Basiquement, un très grand nombre de lampes et de capteurs sont répartis régulièrement dans l'espace sur une demi sphère qui recouvre l'objet. On photographie alors l'objet éclairé sous une multitude d'angles d'incidence provenant de chacune des lampes. En mesurant alors les ombres créées pour chaque angle d'incidence on peut reconstruire le relief de la surface à l'aide d'algorithmes mathématiques (*Polynomial Texture Mapping*).

Plus récemment la **spectroscopie Raman** s'est avérée être une bonne candidate pour l'analyse des pigments puisqu'il s'agit d'une technique non destructive réalisée *in situ* [Clark, 1995]. La diffusion inélastique des photons par le matériau, dont les résonances du spectre Raman en sont les caractéristiques, est analysée spectroscopiquement. Par identification avec des spectres de référence on peut alors identifier les composants initiaux. Tout comme la XRF il n'est malheureusement pas possible de résoudre en profondeur l'identification des pigments.

Utilisant les propriétés d'absorption des pigments dans le visible, la spectroscopie par **réflexion diffuse** a été largement exploré au sein de notre équipe comme précédemment évoqué en 1.1.2. Un appareil portable a été développé et réalise des mesures spectrales de réflectance ensuite comparées à une base de données contenant les spectres de réflexion diffuse d'un très grand nombre de pigments [Dupuis et al., 2002]. Cette application, pour une couche de pigments unique, a ensuite été étendue aux mélanges pigmentaires en associant à la mesure de réflexion diffuse un modèle théorique faisant appel à l'équation de transfert radiatif [Latour, 2007, Latour et al., 2009b]. Cependant à l'heure actuelle cet outil ne peut identifier que les pigments de la première couche picturale.

Enfin, la **tomographie par cohérence optique (OCT)**, originellement développée au début des années 90 pour le milieu médical [Huang et al., 1991], a été détournée pour la restauration de patrimoine [Targowski et al., 2008]. Le principe de fonctionnement ainsi que ses applications sont largement détaillés dans la deuxième partie de ce manuscrit. Utilisée principalement dans l'infrarouge un dispositif fonctionnant dans le domaine du visible a été élaboré dans notre équipe. Motivé par la possibilité d'analyser la deuxième couche picturale de manière non destructive, l'OCT permet actuellement d'établir une image stratigraphique de la peinture.

10. *Reflectance Transformation Imaging* en anglais

1.2.4 Infrarouge (IR)

Les pigments sont la plupart du temps transparents dans le proche infra rouge. Cependant, les dessins sous-jacents d'une œuvre sont souvent réalisés au crayon noir contenant du carbone, qui absorbe fortement dans l'IR. La **réflectographie infrarouge (IRR)** a ainsi été développée principalement pour détecter ces esquisses cachées sous la peinture et donc non accessibles à l'œil [van Asperen de Boer, 1968]. Il s'agit alors de compléter l'historique d'une œuvre plus que de la restaurer. D'autre part, l'avènement des lasers modernes dans les années 80 a vu apparaître un certain nombre d'applications des lasers à la restauration de patrimoine, dont par exemple le nettoyage-laser.

Pour la peinture de chevalet la **spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS¹¹)** est une technique qui vise à identifier les pigments [Anglos, 2001]. Une impulsion laser est focalisée sur la couche picturale en surface et la puissance au point de focalisation (quelques dizaines de mJ) est telle que le matériau est sublimé, créant un plasma. Ce micro-plasma, excité sous l'effet du laser, émet alors un rayonnement dans le visible ou proche IR que l'on peut mesurer avec un spectromètre. Le spectre est caractéristique des particules du plasma, que l'on peut alors identifier. L'analyse est *in situ* mais destructive. En effet le cratère formé par le laser sur la peinture est de l'ordre de 40 μm , ce qui reste néanmoins très localisé et invisible à l'œil nu. D'autre part chaque impulsion creusant la couche picturale un peu plus il est aussi possible d'obtenir une mesure résolue grossièrement en profondeur. La figure 1.6 montre le résultat d'une analyse LIBS sur une peinture miniature française du XIX^{ème} siècle.

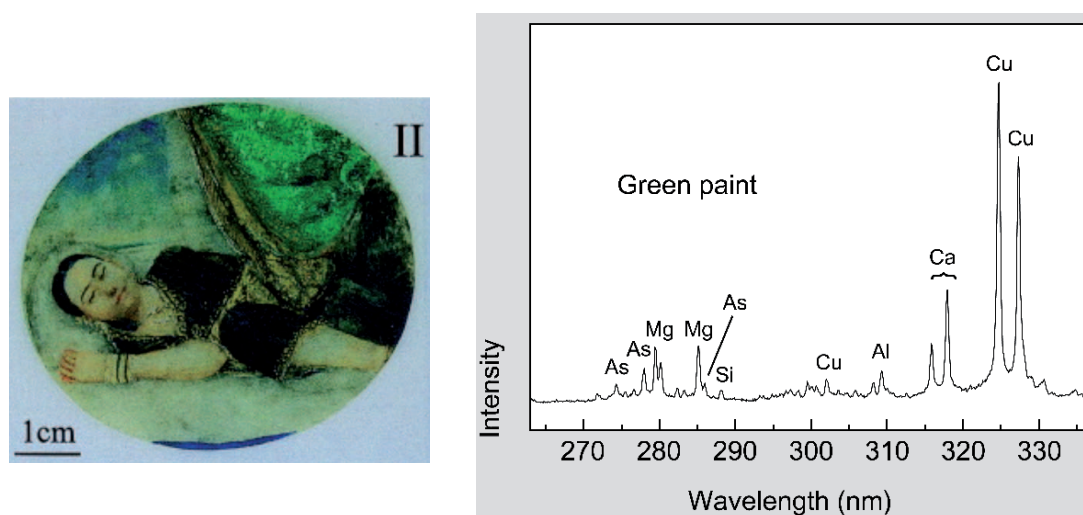


FIGURE 1.6 – Portrait d'une femme endormie, France, XIX^{ème} siècle, collection privée, et spectre LIBS provenant du rideau vert. La présence simultanée de cuivre et d'arsenic indiquent que le pigment est probablement du vert émeraude ou du vert suédois [Anglos, 2001].

11. Laser Induced Breakdown Spectroscopy

La technique de **spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)** consiste à analyser avec un spectromètre à transformée de Fourier la lumière réfléchi par les molécules constituant le matériau, qui absorbe le rayonnement infrarouge suivant ses propriétés optiques. On identifie alors les vibrations caractéristiques des molécules du matériau en observant les bandes d'absorption dans le spectre infrarouge. L'avantage de cette méthode est sa rapidité puisque l'analyse sur tout le domaine spectral est réalisée à partir d'une seule mesure. Mais bien que théoriquement la méthode ne soit pas destructive, en pratique les contraintes expérimentales conduisent à travailler sur des échantillons de l'œuvre et non l'œuvre elle-même. D'autre part certaines configurations expérimentales nécessitent de réaliser les mesures en transmission plutôt qu'en réflexion [Salvado et al., 2005].

1.2.5 Téraherertz (THz)

Très récemment l'avènement des lasers femto-seconde et des électroniques de détection ultra-rapides a permis l'exploration de la matière dans le domaine des téraherertz, jusque là inexploré en l'absence de technologies existantes. Les sources opto-électroniques téraherertz produisent un rayonnement situé entre l'infrarouge et les micro-ondes, non ionisant et peu énergétique, ce qui lui confère l'avantage d'interagir avec la matière sans dommages en excitant les modes de vibration et de rotation des molécules. Appropriée à l'analyse non destructive des œuvres d'art, l'**imagerie téraherertz** fonctionne par contraste spectroscopique [Fukunaga et al., 2007, Jackson et al., 2008]. C'est la transformée de Fourier du signal temporel réfléchi par l'échantillon multi-couche qui permet de mesurer la signature spectrale des pigments, liants et vernis. La mesure peut être alors comparée à une base de données pour identification.

Le tableau de la figure 1.5, qui résume ces méthodes, montre qu'il n'existe pas d'outil permettant d'identifier la nature des pigments tout en résolvant en profondeur, à moins d'utiliser plusieurs techniques et d'en recouper les résultats, ce qui est généralement réalisé. A ce titre la **microscopie électronique à balayage (MEB)** mérite d'être mentionnée. Ne s'agissant pas d'une méthode optique mais étant largement employée, elle permet de réaliser une coupe stratigraphique complète d'un échantillon prélevé sur la peinture, avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Cette méthode est généralement couplée à une analyse élémentaire pour établir une cartographie des constituants identifiés. L'inconvénient évident de cette technique est son caractère destructif.

1.3 Imagerie à travers un milieu diffusant

La peinture est un milieu diffusant et faire de l'imagerie dans un tel milieu n'est pas trivial. L'objet de cette partie est de soulever les problèmes optiques propres à ces milieux et de situer la tomographie par cohérence optique parmi les nombreux dispositifs d'imagerie déjà existants.

1.3.1 Diffusion de la lumière

Un milieu diffusant est un milieu homogène comprenant un grand nombre d'inclusions, appelées particules ou centres diffuseurs, de taille comparable à la longueur d'onde et dont le rapport d'indice avec le milieu environnant est différent de l'unité. Le brouillard est ainsi composé de micro-particules d'eau en suspension dans l'air, le lait de particules de matière grasse dans de l'eau, les peintures de pigments en suspension dans un liant et les tissus biologiques de cellules dans un milieu aqueux.

Dans de tels milieux l'interaction entre la lumière et les particules est complexe. Un photon incident dans un milieu diffusant est susceptible d'être absorbé ou d'être diffusé dans une autre région de l'espace par les centres diffuseurs. Pour un milieu diffusant on définit classiquement deux longueurs caractéristiques :

- La *longueur d'absorption* l_a , qui représente la distance de libre parcours moyen d'un photon avant d'être absorbé. Elle est de l'ordre de 15cm dans les tissus biologiques dans la fenêtre thérapeutique¹² [Dunsby and French, 2003], et de l'ordre de $20 - 30\mu\text{m}$ pour les couches de peinture dans le visible [Latour, 2007].
- La *longueur de diffusion* l_s , qui représente la distance de libre parcours moyen d'un photon avant d'être diffusé. Cette longueur est typiquement de l'ordre de $100\mu\text{m}$ pour les tissus biologiques et de l'ordre de $20 - 30\mu\text{m}$ pour la peinture.
- La *longueur d'extinction* l_{ext} , définie par $\frac{1}{l_{ext}} = \frac{1}{l_a} + \frac{1}{l_s}$, représente la distance moyenne parcourue par un photon avant d'être soit absorbé soit diffusé ; de l'ordre de $10 - 15\mu\text{m}$ pour la peinture.

Le schéma de la figure 1.7 illustre différents trajets de photons au sein d'un milieu diffusant pour un faisceau incident collimaté. Si l'on place un détecteur en sortie du milieu et que l'on compte le nombre de photons qui arrivent en fonction du temps on mesure la TPSF¹³ du système, on peut ainsi distinguer trois catégories de photons [Dunsby and French, 2003] :

- Les photons *balistiques* (trajet *a* de figure 1.7) : ils ne rencontrent pas de centres diffuseurs sur leur trajectoire et ne sont donc pas déviés. Leur trajectoire, rectiligne, est décrit par les lois

12. Le domaine spectral où l'eau, principal constituant des tissus, absorbe le moins : $0.650 - 1.4\mu\text{m}$

13. Time Point Spread Function

de l'optique géométrique. Ils suivent la trajectoire la plus courte au sein du milieu diffusant et arrivent donc en premier sur le détecteur.

- Les photons *serpentiles* (trajet *b* de figure 1.7) : cas intermédiaire, ils sont diffusés vers l'avant une ou plusieurs fois mais restent peu déviés de leur trajectoire, d'où leur trajectoire en forme de "serpent" et leur nom.
- Les photons *diffusés* (trajet *c* de figure 1.7) : ceux-là sont diffusés un grand nombre de fois au cours de leur trajet par les centres diffuseurs, leur trajectoire étant bien plus grande que celle des photons balistiques ils arrivent en dernier sur le détecteur.

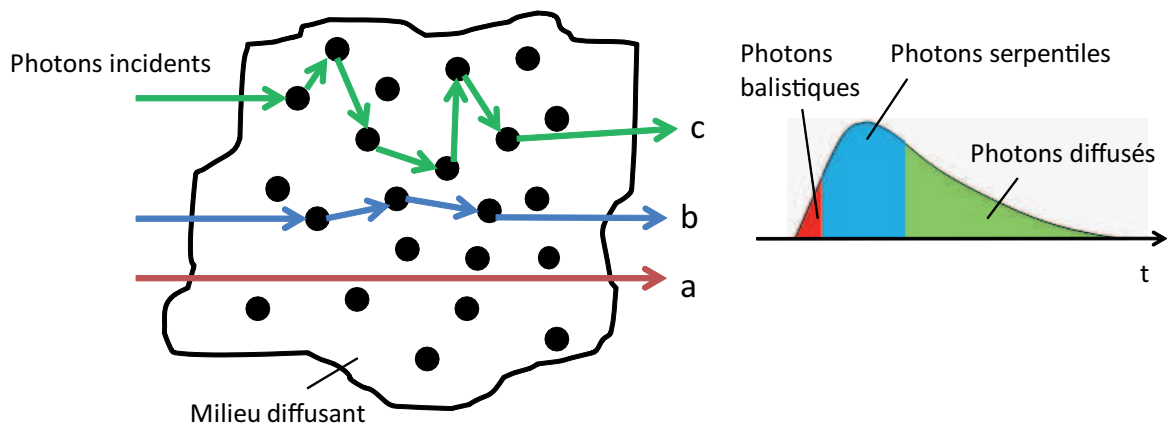


FIGURE 1.7 – Propagation des photons dans un milieu diffusant et TPSF

La TPSF dépend bien sûr du milieu diffusant, de sa concentration en centres diffuseurs, mais aussi des caractéristiques de ces diffuseurs et en particulier du coefficient d'anisotropie, traditionnellement appelé g et qui indique la proportion de lumière diffusée vers l'avant de la particule.

De ces trois régimes seuls les photons balistiques portent l'information spatiale dans la limite de la diffraction. Ce sont donc eux qui sont utiles pour l'imagerie et doivent être préférentiellement sélectionnés. Cependant, dans le cas d'échantillons d'épaisseur grande devant la longueur d'extinction le signal balistique est très faible, à la limite du bruit de photon, et les photons diffusés et serpentiles s'ajoutent dans un fond diffus et sont à l'origine de la dégradation de la qualité de l'image.

Dans le cadre de couches de peintures la longueur d'extinction ($\approx 15\mu\text{m}$) est plus faible que l'épaisseur d'une couche seule ($\approx 30\mu\text{m}$), le signal balistique est donc largement atténué par le signal diffusé.

1.3.2 Dispositifs d'imagerie pour les milieux diffusants

La qualité d'un dispositif d'optique à faire de l'imagerie à travers un milieu diffusant dépend principalement de sa capacité à filtrer les photons balistiques, porteurs du signal intéressant. Pour cela un certain nombre de stratégies ont vu le jour [Dunsby and French, 2003]. On en propose ici un résumé.

Une première approche consiste à diminuer la contribution de la lumière diffusée par rapport au signal balistique en introduisant un **agent chimique** dans le milieu. Cela a pour effet de diminuer le rapport d'indice inclusion/milieu environnant et de diminuer la part de diffusion, dont l'amplitude est fonction croissante de ce rapport. Le nombre de photons balistiques est alors relativement plus important et l'image gagne en qualité, il est alors possible d'observer plus profondément l'échantillon car la longueur d'extinction augmente. Cette méthode est particulièrement adaptée aux milieux d'intérêt biologique. En peinture ce phénomène apparaît naturellement et est connu sous le nom de *transparence accrue*. Lorsqu'il vieillit l'indice du liant de peinture augmente et donc le rapport d'indice pigment/liant diminue. Les premières couches de peinture devenant alors translucides et non plus diffuses il est possible d'observer à travers la peinture et notamment de visualiser des dessins préparatoires !

Par un **filtrage en polarisation** il est possible de sélectionner les photons balistiques, dont la polarisation ne change pas tout au long de la trajectoire, contrairement aux photons serpentines et diffusés.

On distingue ensuite deux grande familles de filtrages : le filtrage spatial et le filtrage temporel.

- **Filtrage spatial**

Pour un champ incident parallèle à l'axe optique, lorsqu'un photon est diffusé sa direction de propagation change et dévie de cet axe. Aussi en sortie du milieu diffusant peut-on discriminer les photons balistiques, aux fréquences spatiales faibles, des photons diffusés, aux fréquences spatiales élevées. Sur le principe le montage consiste à réaliser un filtre passe-bas en disposant un trou de filtrage dans le plan de Fourier d'une lentille pour ne récupérer que les photons balistiques. La figure 1.8 en illustre basiquement le principe.

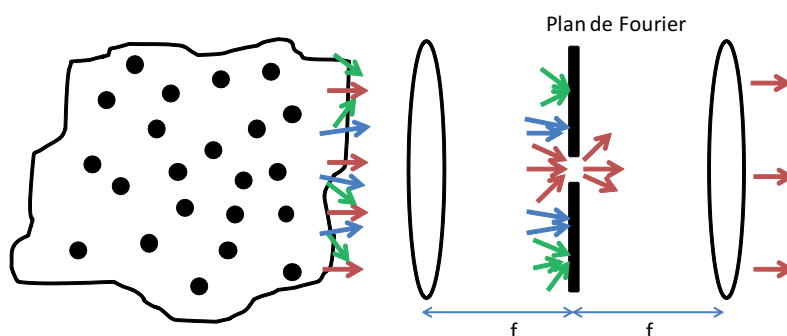


FIGURE 1.8 – Imagerie par filtrage des fréquences spatiales

Cette méthode souffre de deux inconvénients. D'une part plus le filtre passe-bas est fin plus la résolution spatiale se dégrade puisque les détails fins de l'objet visualisé, aux fréquences spatiales élevées, sont ignorés. D'autre part, les photons diffusés qui ressortent du milieu diffusant parallèles aux photons balistiques sont comptés comme tels après filtrage.

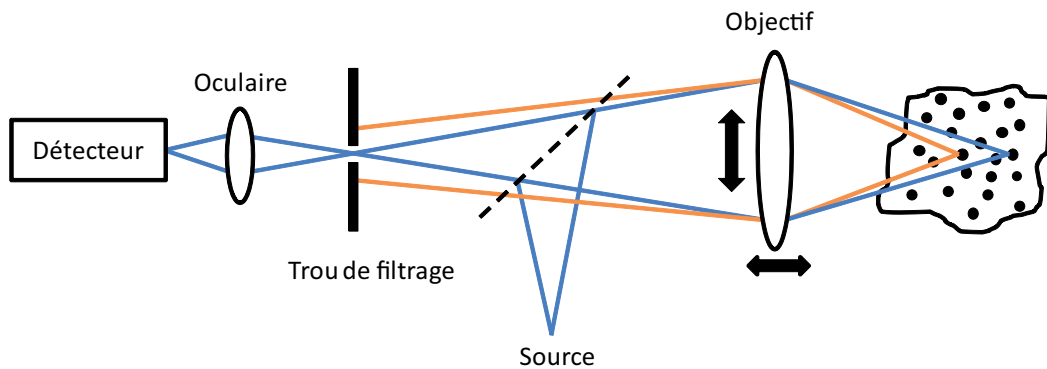


FIGURE 1.9 – Microscopie confocale

Le système d'imagerie le plus connu fonctionnant sur ce principe de filtrage est le **microscope confocal** dont un schéma de principe est présenté sur la figure 1.9. Fonctionnant la plupart du temps en réflexion et avec une source laser, un objectif de microscope focalise la lumière à une profondeur donnée de l'échantillon et collecte la lumière réfléchie. Celle-ci est filtrée spatialement : par l'intermédiaire du trou de filtrage seule la lumière réfléchie depuis le point de focalisation est transmise sur le détecteur, la lumière réfléchie provenant d'autres profondeurs est coupée. En changeant le point de focalisation et en réalisant la même opération de filtrage on peut alors sonder en profondeur l'échantillon. De plus, la possibilité de translater le microscope transversalement à l'axe optique permet de scanner l'échantillon dans cette même direction. On obtient ainsi une image à deux dimensions et ce pour différentes profondeurs. La résolution spatiale est alors bien meilleure que celle obtenue avec un simple filtrage spatial puisqu'on limite drastiquement les contributions des photons diffusés de mêmes fréquences spatiales que les photons balistiques. L'inconvénient majeur de la microscopie confocale est d'être rapidement limitée par la profondeur accessible dans l'échantillon, qui est typiquement de l'ordre du micromètre dans une couche picturale.

- **Filtrage temporel**

Une autre stratégie possible consiste à sélectionner les photons balistiques par l'application d'une fenêtre temporelle. On peut distinguer deux sous-groupes : le filtrage temporel incohérent et le filtrage temporel cohérent.

- Le **filtrage temporel incohérent** consiste à récupérer les photons balistiques, qui traversent plus rapidement le milieu que les photons diffusés et serpenteux, à partir de la TPSF (voir figure 1.7). Cette opération peut être réalisée à condition de disposer d'un système de détection électronique ultra rapide. En effet il faut pouvoir résoudre temporellement à la picoseconde près

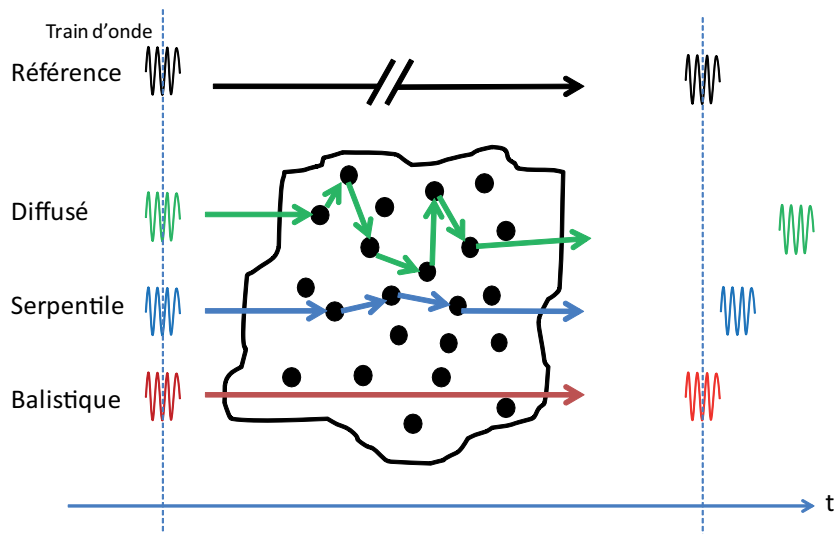


FIGURE 1.10 – Principe du filtrage temporel cohérent : propagation des trains d'onde

(100 ps correspond à 3 cm dans l'air), ce qui peut être réalisée par l'utilisation d'une caméra à balayage de fente¹⁴. La technique n'est cependant pas adaptée aux échantillons épais, pour lesquels le signal balistique est très faible, et ne peut donner une résolution en profondeur de l'ordre du micromètre dans la mesure où cela impliquerait une fenêtre temporelle de l'ordre de 100 fs non réalisable électroniquement. Des fenêtres temporelles réalisées à l'aide de montages optiques non linéaires permettent néanmoins d'atteindre cette résolution.

- Le **filtrage temporel cohérent** consiste à discriminer les photons balistiques des photons diffusés par le fait qu'ils sont cohérents temporellement avec un signal de référence alors que les photons diffusés perdent toute cohérence temporelle de part la multitude d'évènements de diffusion qu'ils subissent. La figure 1.10 illustre le principe du filtrage temporel cohérent par un modèle de propagation des trains d'onde dans le milieu diffusant. Alors que tous les trains d'onde sont en phase à l'entrée du milieu, à la sortie seul le train d'onde du signal balistique est en phase avec celui de l'onde de référence et peut alors interférer. Les trains d'onde des photons diffusés, voire serpentiles, sont temporellement trop décalés pour contribuer à l'interférence et arrivent en ordre aléatoire d'un photon à l'autre. Fonctionnant en réflexion c'est sur ce principe que repose l'interférométrie de faible cohérence, et plus généralement la **tomographie par cohérence optique (OCT)** [Huang et al., 1991], dont l'utilisation fait l'objet de ce travail de thèse et sera largement détaillée dans la deuxième partie. De tels dispositifs scannent l'échantillon transversalement et suivant la profondeur, comme la microscopie confocale, mais en plus ils ont la possibilité d'atteindre des profondeurs plus importantes ce qui leur confère un avantage certain [Izatt et al., 1994].

14. En anglais : *electro-optic streak camera*

Ces techniques ont toutes pour principe de filtrer les photons balistiques. Récemment il a été montré qu'il était possible de réaliser une image à travers un milieu diffusant en utilisant uniquement les photons diffusés [Popoff et al., 2010]. La diffusion est un phénomène déterministe et donc pour un échantillon donné il est possible de déterminer sa matrice de transmission, qui caractérise la propagation de la lumière au sein du milieu diffusant. Par **modulation de front d'onde** on peut contrôler le champ incident pour transmettre une image de manière cohérente à travers tout le milieu diffusant.

Des techniques hybrides prometteuses comme la **tomographie photo-acoustique (PAT)** sont également apparues [Wang et al., 2003]. Un laser induit dans le milieu diffusant une réaction photo-élastique, à l'origine de la création d'une onde sonore, qui, à la manière d'un écho, permet de localiser les particules diffusantes.

1.4 La tomographie par cohérence optique : un outil adapté à l'étude des peintures de chevalet

Parmi les dispositifs d'imagerie pour les milieux diffusants il ressort que la tomographie par cohérence optique, de part son filtrage temporel cohérent, permet de sonder plus profondément le milieu que les dispositifs opérant par filtrage spatial. Dans le cas des couches de peintures cet avantage est décisif puisqu'alors il apparaît possible d'analyser les couches sous-jacentes (à des profondeurs dépendant bien sûr de la concentration pigmentaire et de l'épaisseur de la première couche picturale).

L'information n'est cependant que stratigraphique et dès les prémices de l'OCT il fut énoncé la possibilité d'étendre la technique à une analyse spectroscopique résolue en profondeur [Kulkarni and Izatt, 1996, Morgner et al., 2000]. Appliquée à la restauration de patrimoine l'OCT pourrait permettre de discriminer spectralement de manière non destructive et sans contact les pigments des sous-couches de peintures, ce qui jusqu'alors n'était réalisé dans notre équipe que pour la première couche picturale [Latour, 2007].

C'est donc cette perspective qui a motivé ce travail de recherche dans lequel on discutera de la possibilité d'analyser et de discriminer spectroscopiquement par OCT des particules diffusantes, les pigments, en suspension dans un milieu non absorbant et transparent.

Chapitre 2

Etat de l'art et théorie de la tomographie par cohérence optique

Dans le chapitre précédent nous avons vu les problèmes optiques propres aux milieux diffusants et en quoi le filtrage temporel cohérent employé en tomographie par cohérence optique permet de sonder ces milieux à une profondeur plus grande qu'avec d'autres systèmes optiques, avantage considérable pour l'étude des couches de peinture. D'autre part nous avons vu l'intérêt de la technique vis à vis du large panel de méthodes optiques développées pour la restauration de patrimoine.

Dans cette partie nous allons décrire les fondements théoriques généraux de l'OCT pour l'imagerie et la spectroscopie, et décrire les différentes techniques mise en oeuvre expérimentalement parmi lesquelles nous situerons notre dispositif.

Dans un premier temps les principes généraux de l'OCT, basés sur l'interférence à deux ondes en lumière blanche, seront décrits (2.1). Nous détaillerons ensuite le mode de fonctionnement des montages OCT dits *plein champ* en précisant les modifications théoriques qui leur sont propres (2.2). La résolution spatiale, et plus particulièrement la résolution axiale, performance principale des dispositifs OCT pour l'imagerie, sera ensuite théoriquement formulée dans le cas général (2.3). Enfin, après avoir présenté les extensions de l'OCT et notamment celle à la spectroscopie (2.4), nous discuterons des différentes applications de l'imagerie au milieu médical et à l'art (2.5).

2.1 La tomographie par cohérence optique : principes généraux

2.1.1 Interférence à deux ondes en lumière blanche

La Tomographie par Cohérence Optique, ou *Optical Coherence Tomography* en anglais et plus souvent désigné par l'acronyme *OCT*, est basiquement un montage optique interférentiel à deux ondes avec une source spectralement étendue. L'OCT repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson,

dont un schéma est présenté sur la figure 2.1.

Une lame séparatrice divise le front d'onde, chaque faisceau est transmis dans chacun des deux bras de l'interféromètre dont l'un dispose d'un miroir de référence M et l'autre d'un échantillon. Le contraste d'indice entre l'air et l'échantillon entraîne une réflexion de la lumière à l'interface et définit ainsi le deuxième « miroir » de l'interféromètre. Le miroir M peut se déplacer suivant l'axe optique et s'écarte de l'échantillon d'une distance z , la position $z = 0$ correspond au contact optique (déphasage nul entre les deux miroirs). Avec une source monochromatique il en résulte un interférogramme sinusoïdal dont le contraste reste constant avec z , l'interfrange étant égal à la longueur d'onde. Avec une source étendue les interférogrammes donnés indépendamment par chaque longueur d'onde composant le spectre de la source se superposent. Ils interfèrent tous constructivement en $z = 0$ mais se brouillent rapidement et le contraste des franges chute lorsque $|z|$ augmente. La largeur de l'enveloppe de l'interférogramme dépend de la largeur du spectre de la source, on définit alors la *longueur de cohérence* de la source, qui, pour un spectre gaussien, est calculé comme suit [Fercher et al., 2003] :

$$l_c = \frac{2 \ln 2}{\pi} \frac{\bar{\lambda}^2}{\Delta\lambda},$$

où $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne du spectre et $\Delta\lambda$ sa largeur spectrale. Suivant les propriétés spectrales de la source cela définit donc une fenêtre de cohérence temporelle où seuls les photons dont la différence de marche est plus petite que la longueur de cohérence interfèrent. La longueur de cohérence, et donc la largeur de l'interférogramme, est d'autant plus petite que le spectre est étendu, ce qui conditionne la résolution axiale du montage OCT comme nous le détaillerons plus tard.

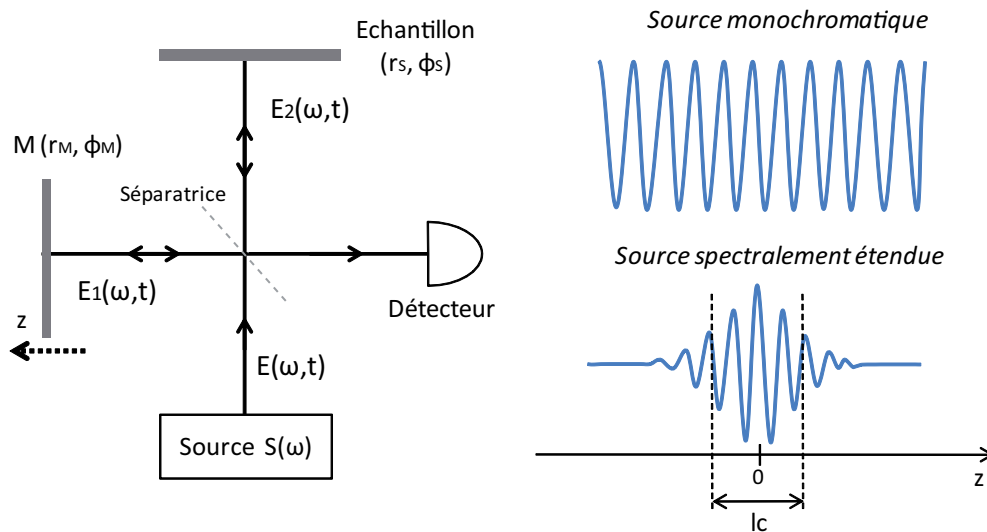


FIGURE 2.1 – Interférence en lumière blanche dans un interféromètre de Michelson

Les formulations théoriques décrivant l'OCT sont nombreuses [Fercher et al., 2003, Tomlins and Wang, 2005]. Dans un premier temps on entend décrire ici l'interférence à deux ondes dans le cadre de l'approximation scalaire pour une source large bande. Les développements mathématiques seront étendus dans les prochains sous-chapitres pour rendre compte des différents phénomènes en jeu.

On considère une onde plane de champ électrique $E(\omega, t)$ qui se propage parallèlement à l'axe optique à la pulsation ω :

$$E(\omega, t) = s(\omega)e^{i(kz - \omega t)},$$

où $k = \frac{\omega}{c}$ est le vecteur d'onde et $s(\omega)$ l'amplitude de la source à la pulsation ω . Après division du front d'onde par une séparatrice supposée 50 : 50 et propagation dans l'interféromètre on obtient en sortie les deux champs $E_1(\omega, t, z)$ et $E_2(\omega, t)$:

$$\begin{aligned} E_1(\omega, t, z) &= \frac{1}{2}r_M E(\omega, t)e^{i\Phi(z, \omega)} \\ E_2(\omega, t) &= \frac{1}{2}r_S(\omega)E(\omega, t) \\ r_M &= |r_M| e^{i\phi_M} \\ r_S(\omega) &= |r_S(\omega)| e^{i\phi_S} \end{aligned}$$

r_M est le coefficient de réflexion en amplitude du miroir de référence, qui est supposé ne pas dépendre de ω , $r_S(\omega)$ est le coefficient de réflexion en amplitude de l'échantillon et $\Delta\Phi(z, \omega)$ le déphasage entre le miroir et l'échantillon.

Sur le détecteur les deux ondes interfèrent et l'intensité résultante $I(\omega, \delta z)$ s'exprime comme :

$$\begin{aligned} I(\omega, z) &= \left\langle |E_1(\omega, t, z) + E_2(\omega, t)|^2 \right\rangle_t \\ &= \langle E_1(\omega, t, z)E_1^*(\omega, t, z) \rangle_t + \langle E_2(\omega, t)E_2^*(\omega, t) \rangle_t + 2\Re \left(\langle E_1(\omega, t, z)E_2^*(\omega, t) \rangle_t \right) \\ &= \frac{1}{4} \left[|s(\omega)r_M|^2 + |s(\omega)r_S(\omega)|^2 + 2\Re \left(|s(\omega)|^2 r_M r_S^*(\omega) e^{i\Delta\Phi(z, \omega)} \right) \right] \end{aligned}$$

Les deux premiers termes sont des termes constants qui contribuent au fond continu dans l'interférogramme, seule la partie oscillante ΔI de l'intensité nous intéresse. On définit les coefficients de réflexion en intensité $R_M = |r_M|^2$, $R_S(\omega) = |r_S(\omega)|^2$, le déphasage à la réflexion $\phi = \phi_S - \phi_M$ et la densité spectrale de puissance de la source $S(\omega) = |s(\omega)|^2$. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta I(\omega, z) &= \frac{1}{2}\Re \left(|s(\omega)|^2 r_M r_S^*(\omega) e^{i\Delta\Phi(z, \omega)} \right) \\ &= \frac{1}{2}S(\omega)\sqrt{R_M}\sqrt{R_S(\omega)} \cos[\Delta\Phi(z, \omega) - \phi] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dans le cas monochromatique le terme oscillant est bien sinusoïdal mais avec une source spectralement

étendue on intègre les contributions de toutes les fréquences optiques :

$$\Delta I(z) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \cos[\Delta\Phi(z, \omega) - \phi] d\omega \quad (2.2)$$

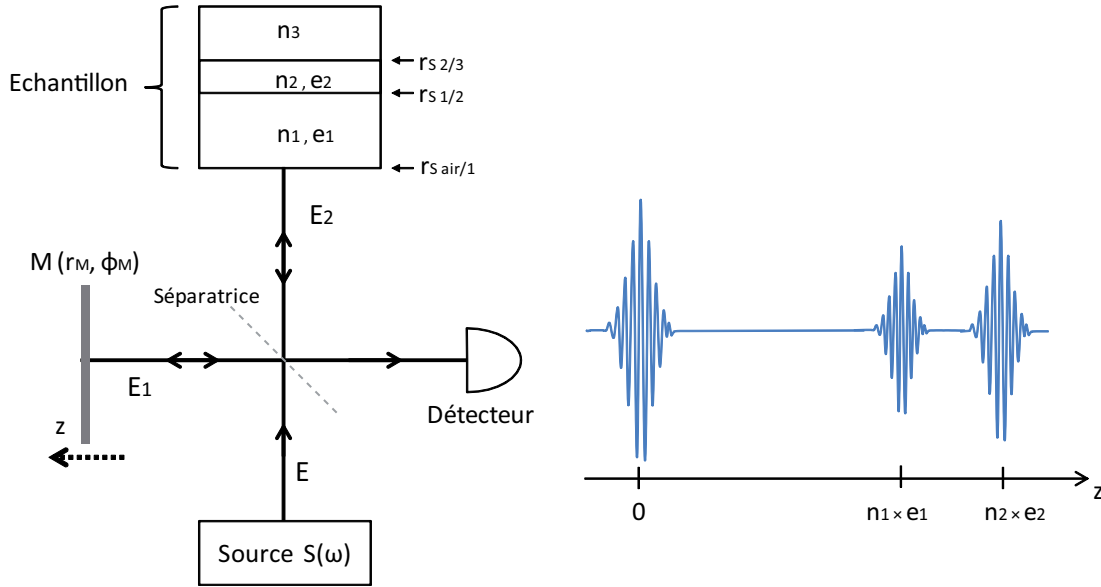


FIGURE 2.2 – Interféromètre avec source large et échantillon avec des variations spatiales d'indice

On considère maintenant une source large bande et un échantillon semi-infini présentant des variations d'indice uniquement suivant la profondeur (voir figure 2.2). Il dispose de trois couches d'indices optiques n_i et d'épaisseurs e_i ($i = 1, 2, 3$). Trois contrastes d'indices définissent les interfaces réfléchissant la lumière : air/milieu 1, milieu 1/milieu 2 et milieu 2/milieu 3. Les coefficients de réflexion en amplitude sont déterminés par les coefficients de Fresnel :

$$r_{S\ i/i+1} = \frac{n_{i+1} - n_i}{n_{i+1} + n_i} \quad i = 0, 1, 2, 3 \text{ et } n_0 = 1$$

Lorsque le miroir M est translaté suivant l'axe optique on enregistre alors trois interférogrammes fonctions de z et correspondant chacun à l'interférence de la réflexion d'une des interfaces avec celle du miroir de référence M (voir figure 2.2). La position $z = 0$ correspond au contact optique de la première interface air/milieu 1. Du fait de la faible longueur de cohérence de la source seule la lumière réfléchie à l'interface considérée interfère et les autres réflexions contribuent dans le fond continu du signal car les photons sortent de la fenêtre de cohérence temporelle. Il résulte que la position du maximum d'intensité de chaque interférogramme correspond aux épaisseurs optiques $n_i e_i$ des différentes couches.

2.1.2 Implémentation OCT dans le domaine temporel et dans le domaine de Fourier

Le principe de l'imagerie OCT repose sur les contrastes d'indice qui existent au niveau des interfaces des éléments qui composent le milieu diffusant. La présence d'un signal d'interférence indique la présence d'une interface à une profondeur optique connue. La reconnaissance d'enveloppe des interférogrammes permet alors d'obtenir une image d'intensité de l'échantillon suivant la profondeur z . Il faut alors balayer l'échantillon suivant ses directions transverses (x, y) pour obtenir d'autres profils d'intensité.

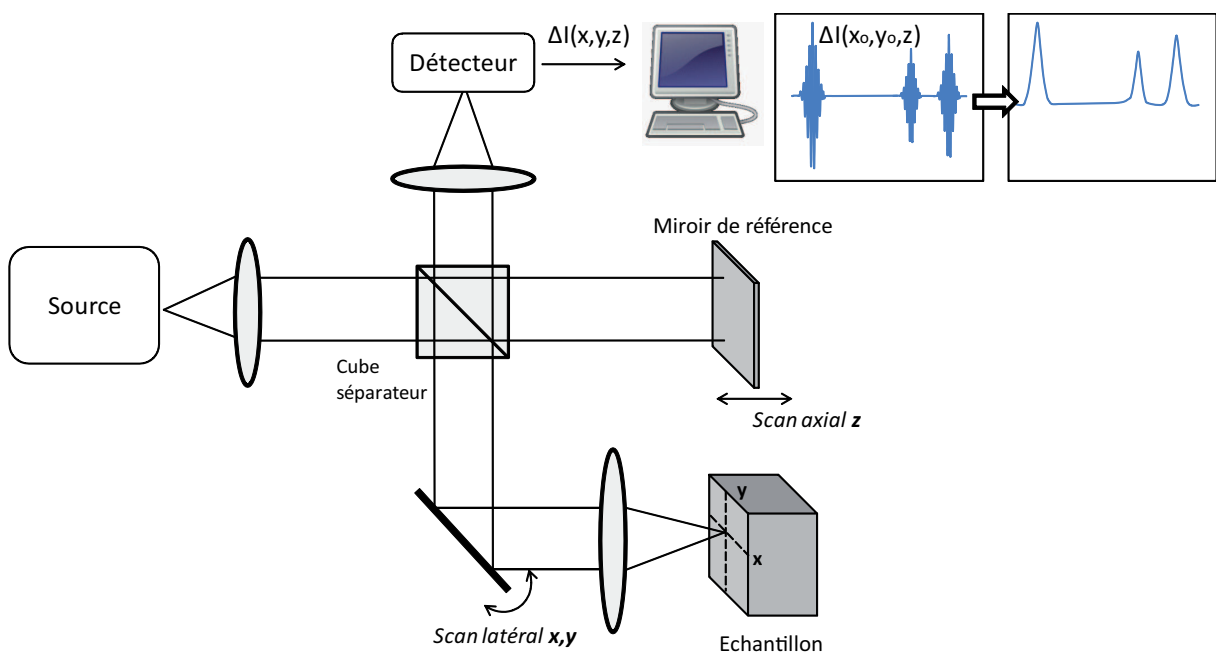


FIGURE 2.3 – Schéma de principe d'un montage OCT dans le domaine temporel (Td-OCT). La configuration présentée ici utilise un faisceau conique sur le bras échantillon et un faisceau parallèle sur le bras référence, elle n'est donc rigoureusement équivalente ni à un interféromètre de Michelson avec un faisceau parallèle, ni à un microscope interférentiel type Mirau ou Linnik (détaillé dans la partie 2.2).

On distingue deux fonctionnements d'OCT qui diffèrent par le mode d'acquisition du signal d'interférence : ceux relevant du *domaine temporel* (Td-OCT) et ceux du *domaine de Fourier* (Fd-OCT). Dans la littérature ce dernier domaine de fonctionnement est aussi appelé domaine fréquentiel (FD-OCT) ou domaine spectral (SD-OCT), terme qui ne sera pas employé ici pour éviter toute confusion avec la spectroscopie par OCT, désignée SOCT.

- **OCT dans le domaine temporel (Td-OCT)**

Un dispositif OCT dans le domaine temporel enregistre le signal $\Delta I(z)$ suivant l'équation 2.2, c'est-à-dire en scannant le miroir de référence (ou l'échantillon) pas à pas suivant sa profondeur. Historiquement c'est le premier mode d'utilisation qui a été proposé [Huang et al., 1991] et celui qu'on utilise à

l'Institut des Nanosciences de Paris. La figure 2.3 présente le schéma standard d'un dispositif Td-OCT dans lequel le miroir de référence se déplace en z , un miroir orientable dans le bras échantillon permet de faire balayer le faisceau suivant x et y . Une fois la fonction $\Delta I(x, y, z)$ enregistrée la reconnaissance d'enveloppe est réalisée numériquement. Le déplacement en z peut aussi être effectué sur l'échantillon lui-même, en le montant sur une platine de translation, ce qui peut s'avérer contraignant voire impossible suivant la nature de l'échantillon (par exemple dans le cas d'échantillons biologiques *in vivo* ou des œuvres d'art).

• OCT dans le domaine de Fourier

Un montage OCT dans le domaine de Fourier acquiert le signal suivant l'équation 2.1, c'est-à-dire que le signal d'intensité est enregistré dans le domaine fréquentiel [Fercher et al., 1995, Leitgeb et al., 2004, Fercher et al., 2003]. Un spectromètre en sortie de l'interféromètre enregistre $\Delta I(\omega)$, avec δz constant. Il n'y a donc pas de scan mécanique de l'échantillon suivant l'axe optique. La transformée de Fourier du spectre ainsi obtenu permet d'obtenir l'interférogramme $\Delta I(z)$ ou son enveloppe et donc d'obtenir l'image de la structure de l'échantillon. Il faut alors balayer transversalement l'échantillon pour établir l'image d'intensité. La figure 2.4 présente le schéma de principe d'un tel dispositif.

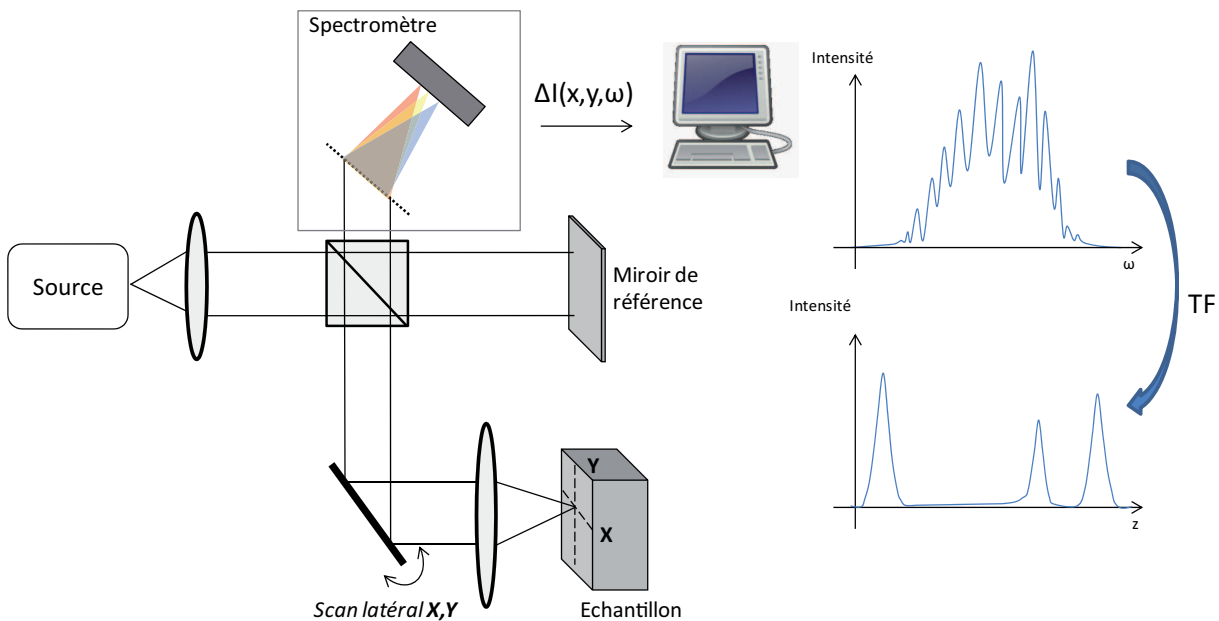


FIGURE 2.4 – Schéma de principe d'un montage OCT dans le domaine de Fourier (Fd-OCT)

La Fd-OCT présente plusieurs avantages sur la TD-OCT. D'une part on s'affranchit du déplacement mécanique du miroir de référence, qui rend la mesure relativement longue, et conduit à un gain de temps énorme concernant l'acquisition. En effet quelques 20000 scans axiaux par seconde peuvent être réalisés, ce qui en fait une technique d'imagerie en temps réel particulièrement adaptée à l'étude *in vivo* alors que dans le domaine temporel une acquisition dure de l'ordre de quelques dizaines de minutes. D'autre part la sensibilité de détection est généralement supérieure sur les montages Fd-

OCT et dépasse généralement les 80 dB [Leitgeb et al., 2003]. Puisqu'il nécessite des électroniques et détecteurs de forte dynamique, l'inconvénient est un dispositif de plus en plus coûteux à mesure que l'on souhaite augmenter ses performances en terme de rapidité.

2.2 Tomographie par cohérence optique plein champ

2.2.1 Principe et configurations de l'OCT plein champ

La tomographie par cohérence optique *plein champ* est un développement de la Td-OCT classique qui s'affranchit de tout balayage latéral par l'acquisition d'images transverses (xy), dites *en faces* [Beaurepaire et al., 1998, Dubois et al., 2002]. Il n'y a donc pas besoin d'effectuer de scans (x, y) mais uniquement suivant l'axe z . L'illumination plein champ est réalisée avec un objectif de microscope et une source spatialement incohérente. La technique est aussi appelée *parallel-OCT* dans la littérature.

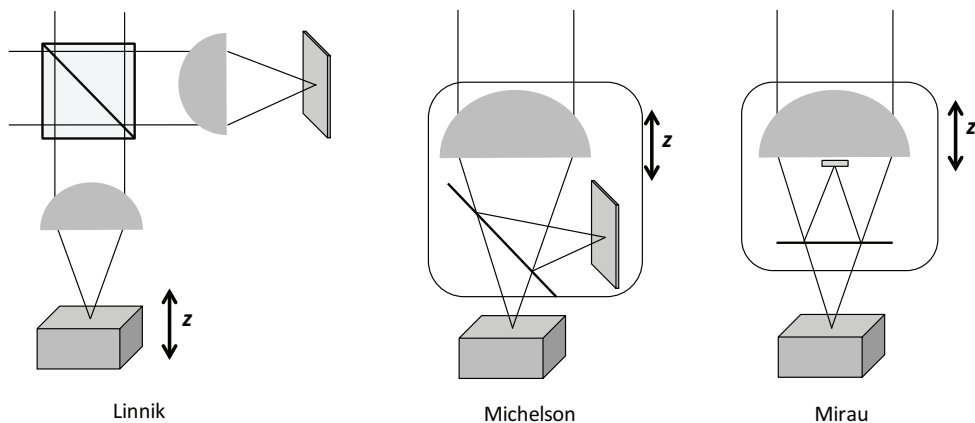


FIGURE 2.5 – Configurations Linnik, Michelson et Mirau pour l'OCT plein champ

Il existe basiquement trois types de configurations d'OCT plein champ, représentées sur la figure 2.5 : la configuration *Linnik*, qui utilise deux objectifs de microscope identiques dont chacun forme respectivement une image de l'échantillon et de la référence sur un détecteur matriciel, la configuration *Michelson*, qui utilise un seul objectif avec une lame séparatrice qui sépare le faisceau convergent en deux, et enfin la configuration avec objectif de *Mirau*, qui dispose d'un miroir de référence fixe, symétrique du point de focalisation par rapport à une séparatrice. C'est cette dernière configuration qui est utilisée au sein de notre équipe. Suivant la configuration utilisée c'est donc soit l'échantillon qui se translate en z (Linnik), ce qui évite de déplacer tout le dispositif interférométrique, ou le point de focalisation dans l'échantillon qui se déplace par translation de l'objectif lui-même (Michelson, Mirau, possiblement Linnik). Dans ce dernier cas la différence de chemin optique entre le miroir de référence et le point de focalisation reste constante, la différence de marche de laquelle résulte l'interférence provient de la variation de la position relative des interfaces dans l'échantillon avec le point de focalisation.

La configuration Linnik présente l'avantage de pouvoir travailler avec des objectifs de grande ouverture numérique, voire des objectifs à immersion. D'autre part les deux bras de l'interféromètre sont indépendants ce qui permet une grande liberté sur les déplacements mécaniques possibles, qu'il s'agisse des objectifs ou de l'échantillon et référence. La présence de la séparatrice dans les configurations Michelson et Mirau génère une aberration sphérique, les objectifs utilisés doivent donc en être corrigés. Cependant, le fait que les deux bras de l'interféromètre soient construits solidairement rend ces deux configurations plus résistantes aux vibrations mécaniques.

2.2.2 Formulation théorique

Bien que similaire dans le principe, un montage OCT plein champ n'est pas équivalent à un interféromètre de Michelson éclairé par un faisceau parallèle puisque les rayons sont ici convergents. Les formulations théoriques présentées en 2.1.1 doivent donc être modifiées pour rendre compte de cette nouvelle configuration. L'étude des microscopes interférentiels à deux ondes est large dans la littérature [Chang and Kino, 1998, Abdulhalim, 2001, Kino and Chim, 1990, Dubois et al., 2000]. Nous reprenons ici les résultats de calcul qui serviront de socle théorique pour décrire l'OCT plein champ avec un objectif de Mirau.

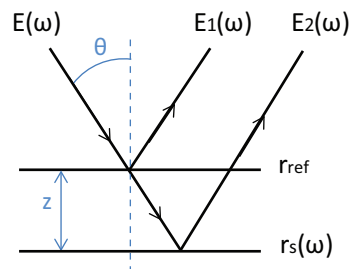


FIGURE 2.6 – Onde plane incidente avec un angle θ

Le déphasage entre une onde plane faisant un angle θ avec l'axe optique et réfléchi par l'échantillon et la référence (voir figure 2.6) vaut :

$$\Delta\phi(z) = 2kz \cos \theta$$

Sur la figure 2.7 on trace les coefficients de Fresnel en réflexion pour chacune des composantes transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) d'un champ électrique venant de l'air et incident sur un milieu d'indice 1.5 (en noir) et d'indice 3 (en rouge). Ces indices correspondent typiquement aux objets étudiés par la suite. Dans les deux cas, pour un angle d'incidence $\theta < 30^\circ$ (notre cas) les coefficients de Fresnel varient peu ($\approx 2\%$) et donc on suppose cette variation négligeable devant les variations des coefficients de réflexion suivant ω envisagées par la suite. En particulier on fait l'approximation : $R_S(\omega, \theta) \approx R_S(\omega)$. Celle-ci est raisonnable dans le cas des faibles ouvertures

numériques (définies classiquement dans la littérature : $NA < 0.6$, c'est-à-dire $\theta < 37^\circ$) mais doit être revue pour les objectifs de forte ouverture numérique ($NA > 0.6$) où la variation des coefficients de Fresnel n'est plus négligeable.

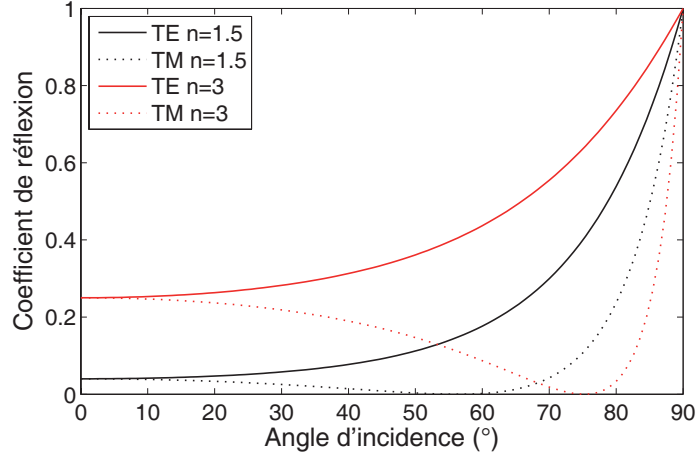


FIGURE 2.7 – Coefficients de Fresnel en réflexion (en intensité) pour les composantes transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) d'un champ électrique incident dans l'air sur un milieu d'indice 1.5.

La composante de l'intensité suivant z à la pulsation ω en fonction de θ s'écrit alors, d'après l'équation 2.1 :

$$\Delta I(\omega, z, \theta) = \frac{1}{2} S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \cos[2kz \cos \theta - \phi] \cos \theta$$

Pour obtenir l'intensité totale il faut considérer les contributions de tous les rayons inclus dans le cône d'incidence. L'angle solide d'illumination et de collection est défini par deux angles limites (voir figure 2.8) : l'angle θ_{max} , qui est relié à l'ouverture numérique de l'objectif par la relation $NA = \sin \theta_{max}$, et l'angle θ_{min} , qui correspond à l'obstruction des rayons paraxiaux par le miroir interne de l'objectif de Mirau. Le terme d'interférence s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta I(\omega, z) &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \cos(2kz \cos \theta - \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \pi S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \cos(2kz \cos \theta - \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (2.3)$$

Le terme d'interférence calculé sur tout le spectre de la source est donc le suivant :

$$\Delta I(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \pi S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \cos[2kz \cos \theta - \phi] \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega \quad (2.4)$$

Cependant l'équation 2.3 peut se calculer analytiquement. En suivant la même approche que

dans [Dubois et al., 2000] dans le cas d'un objectif de Mirau ($\theta_{min} \neq 0$) on obtient :

$$\Delta I(\omega, z) = \pi S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \left[\frac{\cos(2kz \cos \theta_{min} - \phi) - \cos(2kz \cos \theta_{max} - \phi)}{4k^2 z^2} + \frac{\cos \theta_{min} \sin(2kz \cos \theta_{min} - \phi) - \cos \theta_{max} \sin(2kz \cos \theta_{max} + \phi)}{2kz} \right] \quad (2.5)$$

Dans le cas des faibles ouvertures numériques $\theta_{max} \approx 0$ ($\cos \theta \approx 1$) l'équation 2.5 se simplifie :

$$\Delta I(\omega, z) \approx \pi S(\omega) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\omega)} \times \frac{\sin[kz(\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})]}{kz(\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})} \times \cos[kz(\cos \theta_{min} + \cos \theta_{max}) - \phi] \quad (2.6)$$

L'équation 2.6 montre que le signal interférométrique est composé de deux termes : un terme en cosinus oscillant rapidement, qui dépend des paramètres géométriques θ_{min} et θ_{max} (dont l'influence sur la mesure spectroscopique sera largement discutée dans la partie 4), et un terme d'enveloppe en sinus cardinal.

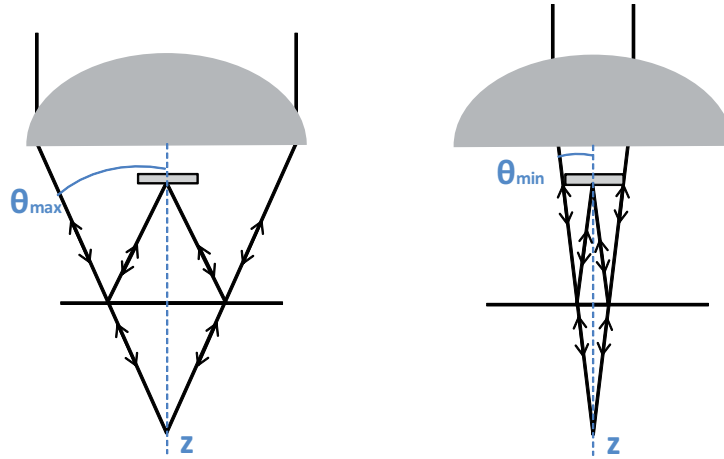


FIGURE 2.8 – Schémas d'un objectif de Mirau illustrant les angles θ_{min} et θ_{max}

2.2.3 Cohérence spatiale et cohérence temporelle

Dans l'équation 2.6 nous avons montré que le terme d'interférence en cosinus est modulé par un terme d'enveloppe en sinus cardinal dépendant des paramètres géométriques θ_{min} et θ_{max} . On calcule la largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette enveloppe :

$$FWHM \approx \frac{0.6\lambda}{\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}} \quad (2.7)$$

Dans le paragraphe 2.1.1 et avec l'utilisation d'un Michelson en faisceau parallèle nous avons établi que l'enveloppe de l'interférogramme était déterminée par la cohérence temporelle de la source. Avec un objectif interférentiel on montre ici qu'il existe en plus une *enveloppe de cohérence spatiale*

qui correspond au volume focal à l'intérieur duquel l'interférence est possible. Les deux enveloppes de cohérences temporelles et spatiales apparaissent simultanément, la première dépend du spectre de la source et la deuxième des paramètres géométriques de l'objectif ainsi que de la longueur d'onde moyenne.

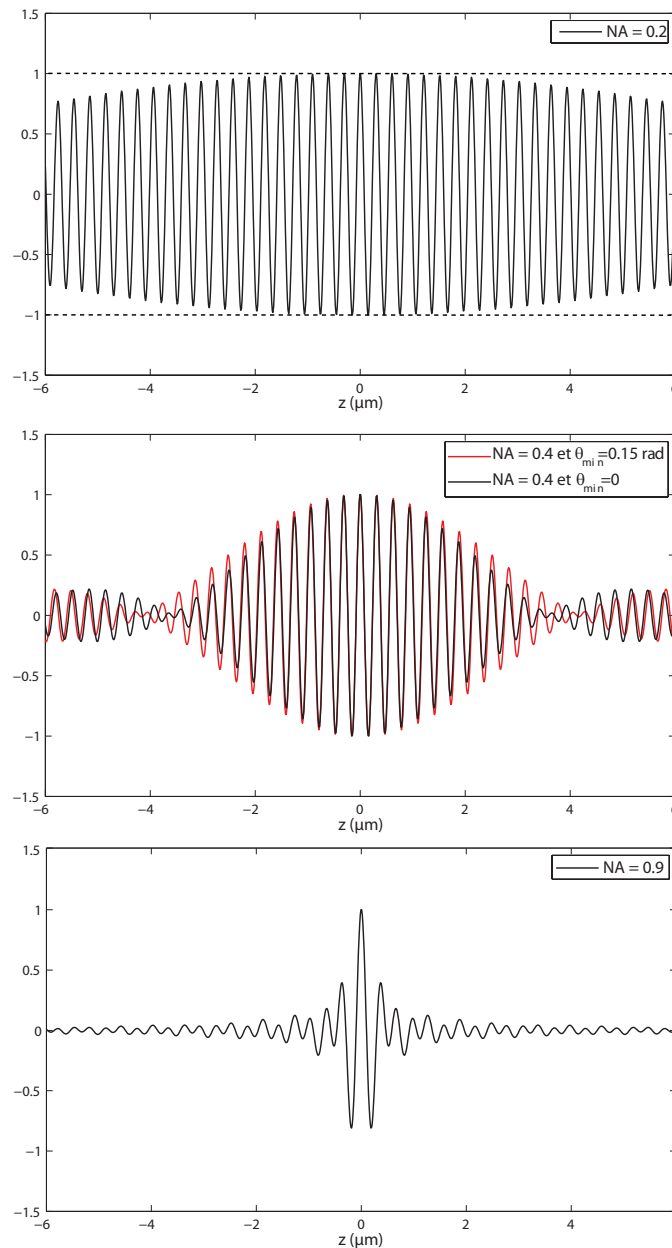


FIGURE 2.9 – Effet de la cohérence spatiale pour trois ouvertures numériques ($NA=0.2$, $NA=0.4$, $NA=0.9$), à $\lambda = 600 \text{ nm}$

La figure 2.9 montre les interférogrammes $\Delta I(\omega, z)$ calculés avec l'équation 2.5, à la longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$ avec $\theta_{min} = 0$ et ce pour trois ouvertures numériques différentes : 0.2, 0.4 et 0.9. Alors que pour l'objectif de faible ouverture numérique $NA = 0.2$ la courbe a quasiment la forme d'une

sinusoïde (cas Michelson faisceau parallèle), on s'en éloigne drastiquement dans le cas d'une forte ouverture numérique ($NA = 0.9$) où le contraste des franges chute dès $z = 1\mu m$. Le cas $NA = 0.4$ présente un cas intermédiaire.

Dans le cas où l'ouverture numérique est de 0.4 on trace en rouge sur la figure 2.9 l'interférogramme avec $\theta_{min} = 0.15$ rad, ce qui correspond à notre objectif de Mirau. L'interférogramme s'écarte alors légèrement du cas $\theta_{min} = 0$, la différence portant principalement sur la position des nœuds de l'enveloppe.

Suivant les propriétés de la source et de l'objectif, l'enveloppe de l'interférogramme peut donc être soit limitée par la cohérence temporelle de la source soit par l'effet de cohérence spatiale introduit par l'objectif [Dubois et al., 2000, Dubois et al., 2002, Abdulhalim, 2006]. De manière générale la cohérence spatiale prédomine pour les objectifs d'ouverture numérique forte ($NA > 0.6$) tandis que la cohérence temporelle prédomine pour les objectifs d'ouverture numérique faible ($NA < 0.6$).

2.3 Résolution spatiale

Dans tout montage OCT la résolution axiale est découplée de la résolution latérale, aussi peut-on traiter les deux séparément.

2.3.1 Résolution axiale

L'une des performances caractéristiques d'un système OCT est sa résolution axiale. En effet la largeur de l'enveloppe de l'interférogramme définit la finesse avec laquelle une interface est résolue en z dans l'échantillon. La résolution axiale δz est déterminée par la capacité du système à pouvoir séparer deux pics du signal suivant z , définie classiquement comme la largeur à mi-hauteur de l'interférogramme.

D'après la partie 2.2.3 l'enveloppe de l'interférogramme peut être limitée soit par la cohérence temporelle de la source soit par la cohérence spatiale de l'objectif suivant l'ouverture numérique.

Lorsque la **cohérence temporelle prédomine**, ce qui est généralement le cas, la largeur à mi-hauteur de l'interférogramme est proportionnelle à la longueur de cohérence de la source, au facteur près de l'indice du milieu n . Pour un spectre gaussien de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{FWHM}$ la résolution axiale est [Fercher et al., 2003] :

$$\delta z_{temporel} \approx \frac{l_c}{2n} = \frac{2 \ln 2}{n\pi} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda_{FWHM}}, \quad (2.8)$$

C'est donc ici la largeur spectrale de la source qui détermine la résolution axiale. Le choix de la source lumineuse est donc critique dans un montage OCT et doit vérifier les critères suivants :

- Le domaine spectral doit correspondre au domaine d'étude en étant compatible avec la longueur de pénétration dans le milieu diffusant
- La cohérence temporelle de la source doit être suffisamment faible pour optimiser la résolution axiale.

De nombreuses sources peuvent être utilisées parmi lesquelles on distingue les sources continues (halogène, LED), les source impulsionnelles (laser) ou encore plus récemment les lasers blancs, dont la fréquence centrale d'émission ainsi que l'étendue spectrale sont accordables. Le tableau de la figure 2.10, issu de la référence [Fercher et al., 2003], en regroupe un certain nombre et présente leurs caractéristiques spectrales ainsi que leur longueur de cohérence.

Light source	$\bar{\lambda}$	$\Delta\lambda$ (nm)	l_C (μm)	Coherent power
SLD	675 nm	10	20	40 mW
	820 nm	20	15	50 mW
	820 nm	50	6	6 mW
	930 nm	70	6	30 mW
	1300 nm	35	21	10 mW
	1550 nm	70	15	5 mW
Kerr lens				
Ti : sapphire laser	0.81 μm	260	1.5	400 mW
Cr : forsterite	1280 nm	120	6	100 mW
LED	1240 nm	40	17	0.1 mW
	1300 nm			
ASE fibre sources	1300 nm	40	19	60 mW
	1550 nm	80	13	40 mW
Superfluorescence				
Yb-doped fibre	1064 nm	30	17	40 mW
Er-doped fibre	1550 nm	80–100	16	100 mW
Tm-doped	1800 nm	80	18	7 mW
Photonic crystal fibre	1.3 μm	370	2.5	6 mW
	725 nm	370	0.75	
Thermal tungsten halogen	880 nm	320	1.1	0.2 μW

FIGURE 2.10 – Exemples de source à faible cohérence utilisées en OCT issues de la référence [Fercher et al., 2003]

En pratique la résolution axiale est dégradée par la dispersion d'indice dans le milieu qui tend à élargir l'enveloppe de l'interférogramme. On peut alors définir une résolution axiale effective qui

dépend de la profondeur de pénétration [Dubois et al., 2004] :

$$\delta z_{eff} = \left[\delta z^2 + \left(2z\Delta\lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Usuellement la dispersion est compensée en introduisant un élément dispersif dans le bras de référence de l'interféromètre. Dans notre cas, du fait de l'utilisation d'un objectif de Mirau la dispersion ne peut pas être compensée. On travaille cependant sur des épaisseurs de matériaux relativement faibles (typiquement $30 \mu m$) sur lesquels la dispersion intervient peu.

Lorsque la **cohérence spatiale prédomine** c'est la largeur de l'enveloppe de cohérence spatiale, déterminée par l'équation 2.7, qui détermine la résolution axiale :

$$\delta z_{spatial} \approx \frac{0.6\lambda}{\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}}$$

Pour une source dont le spectre est centré à 630 nm et de largeur spectrale 180 nm (ce qui est notre cas), la résolution axiale $\delta z_{temporel}$ est de l'ordre de $1 \mu m$. On trace sur la figure 2.11 les résolutions axiales $\delta z_{temporel}$ et $\delta z_{spatial}$ lorsqu'elles sont limitées par chacun des deux effets. On observe dans ce cas que c'est à partir d'une ouverture numérique d'environ 0.7 que la résolution axiale serait limitée par la cohérence spatiale et non plus temporelle.

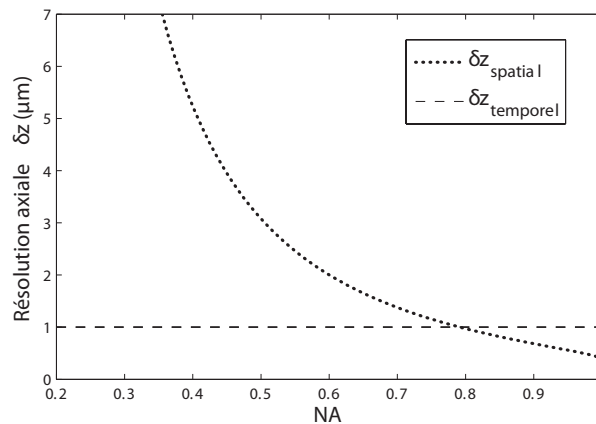


FIGURE 2.11 – Résolution axiale en fonction de la cohérence temporelle et de l'enveloppe de cohérence spatiale (calculée pour $\lambda = 630 \text{ nm}$)

2.3.2 Résolution latérale

La résolution latérale est généralement limitée par la diffraction et correspond à la distance minimale transverse séparant deux taches de la réponse percussionnelle d'un système optique. Dans le cas général et dans la mesure où les sources lasers sont généralement utilisées, la résolution est

alors définie par la taille du waist d'un faisceau gaussien focalisé :

$$\delta r = \frac{\lambda}{\pi\theta}, \quad (2.10)$$

où θ est le demi-angle au sommet. La résolution propre à notre système plein champ sera précisée dans le chapitre 3.

Une grande ouverture numérique de collection permet donc d'augmenter la résolution latérale. Cependant, dans le cas très général, un tel choix conduit à sacrifier la profondeur sur laquelle l'échantillon est sondé [Tomlins and Wang, 2005]. En effet la profondeur de champ DOF ¹⁵ varie comme l'inverse de l'ouverture numérique et est donnée par la formule [Born and Wolf, 1999] :

$$DOF = 2\frac{n\lambda}{NA^2} \quad (2.11)$$

Le signal venant de profondeurs plus grandes que la profondeur de champ est atténué voire ignoré : il existe donc un certain domaine de profondeurs inaccessibles à l'analyse OCT, déterminé par l'ouverture numérique principalement. Il y a donc un compromis à faire entre une bonne résolution latérale et une bonne profondeur d'analyse. Le problème est donc présent pour les montages type Fd-OCT et Td-OCT dans lesquels la référence seule est translatée. La solution consiste à pouvoir focaliser sur l'échantillon de manière dynamique pendant l'acquisition, ce qui est le cas de l'OCT plein champ pour laquelle ce problème ne se pose pas.

2.4 Extensions de l'OCT

L'essor considérable de l'OCT a conduit à diversifier les montages. Il existe ainsi de nombreuses extensions des montages standards *Td-OCT* et *Fd-OCT* dont les principaux dispositifs sont présentés dans cette partie [Fercher et al., 2003, Tomlins and Wang, 2005].

D'autres systèmes, hybrides, combinent plusieurs techniques d'imagerie avec l'OCT pour optimiser les performances du système. Par exemple on remarque dans la littérature un dispositif couplant la technique d'optique adaptative, élaborée initialement pour l'astronomie, à l'OCT pour l'étude de la rétine de l'oeil [Blavier et al., 2009]. Le dispositif associe la haute résolution transverse de l'imagerie par optique adaptative, qui compense les aberrations du montage et de l'oeil, à la haute résolution axiale de l'OCT, ce qui en fait un système de haute résolution spatiale dans toutes les directions de l'espace.

15. Depth Of Field

2.4.1 Spectroscopie par OCT

La spectroscopie par OCT (SOCT) est un développement de l'OCT classique qui consiste à analyser spectralement le signal d'interférence [Kulkarni and Izatt, 1996, Morgner et al., 2000] tant dans le domaine temporel que dans le domaine de Fourier [Leitgeb et al., 2000]. Le signal interférométrique est généralement analysé par transformée de Fourier.

Il s'agit donc d'une mesure spectroscopique résolue spatialement dans la mesure où l'opération de transformée de Fourier est uniquement appliquée au signal d'interférence d'une profondeur donnée. La figure 2.12 illustre le principe d'une mesure spectroscopique par OCT résolue en profondeur : à partir d'une mesure interférométrique OCT on peut soit étudier l'enveloppe des interférogrammes, ce qui conduit à faire de l'imagerie, ou bien en faire une analyse spectrale ce qui conduit à faire de la spectroscopie par OCT.

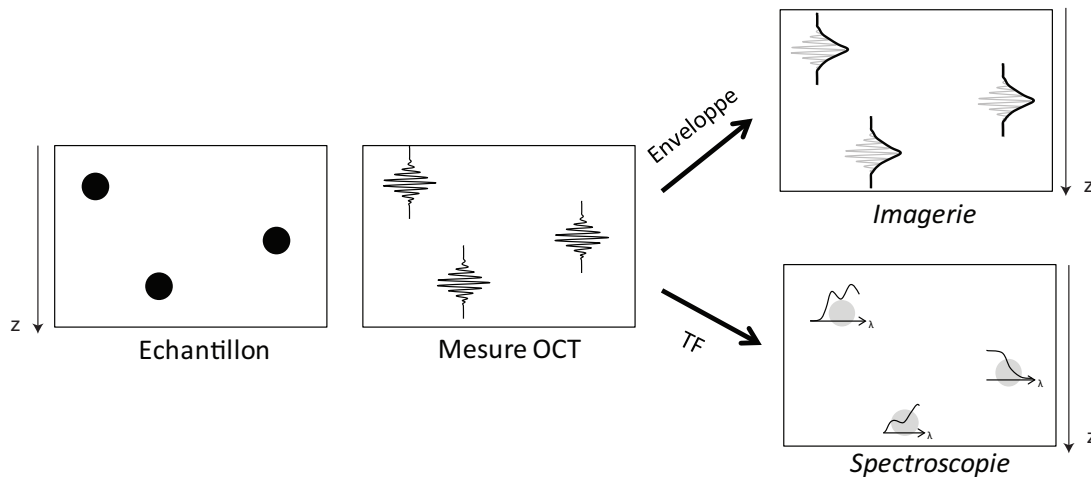


FIGURE 2.12 – Principe d'une mesure spectroscopique par OCT résolue en profondeur

La spectroscopie par OCT permet d'apporter une information supplémentaire à l'image tomographique obtenue par OCT standard. En effet, en précisant la signature spectrale de l'élément observé dans l'image OCT on améliore la caractérisation de l'échantillon. De cette manière les développements de l'OCT pour la spectroscopie ont d'abord consisté à définir une grandeur métrologique pour évaluer les modifications spectrales au sein de l'échantillon, généralement dues à l'absorption de la lumière.

Une méthode classique consiste à calculer le *centre de masse* du spectre mesuré en chaque point de l'image [Morgner et al., 2000, Dubois et al., 2008]. Un élément absorbant fortement dans le bleu aura une réponse spectrale dont le centre de masse est très décalé dans le rouge. On trace alors une image d'intensité où la luminance caractérise l'intensité du champ rétrodiffusé (imagerie) et la teinte le décalage spectral du centre de masse (spectral), on parle alors de *contraste spectroscopique*. La figure 2.13, issue de la référence [Dubois et al., 2008], présente une telle mesure effectuée sur un échantillon biologique *ex vivo*. Le décalage spectral dans certaines zones de l'image, de l'ordre de 30 nm vers

les hautes longueurs d'onde, caractérise la présence de mélanocytes. L'information spectrale est ici qualitative et ce sont les différences spectrales au sein de l'échantillon qui améliorent le contraste.

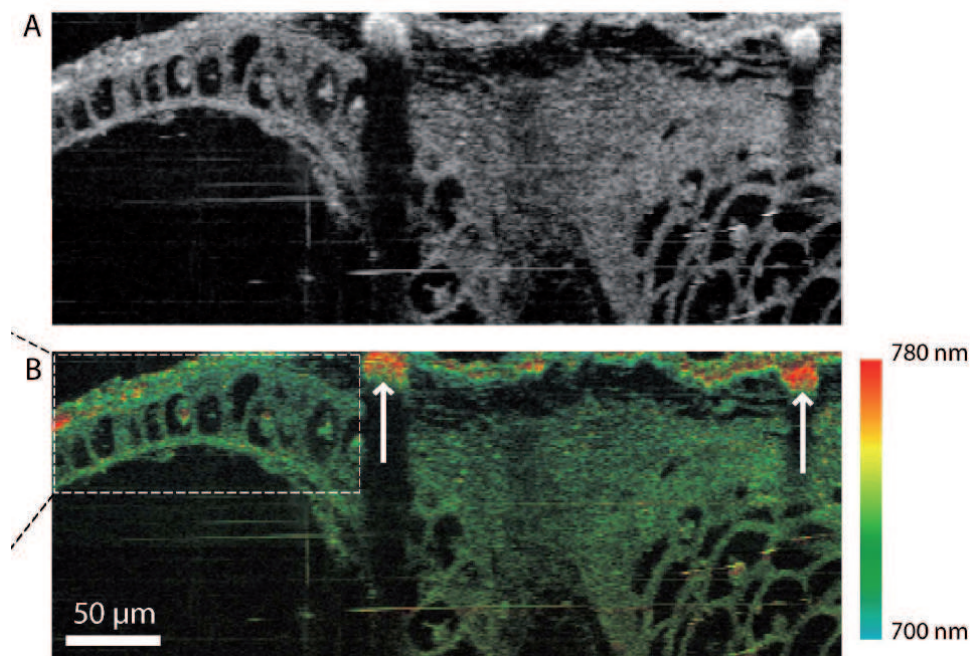


FIGURE 2.13 – Analyse SOCT d'un embryon de têtard *Xenopus Laevis* [Dubois et al., 2008]. (A) Image OCT classique. (B) Image OCT avec contraste spectroscopique. Les zones apparaissant rouges indiquent un décalage spectral prononcé vers le rouge, ce qui souligne la présence de mélanocytes.

De la même manière que le centre de masse a été utilisé, le résultat de l'autocorrélation d'un spectre peut être défini comme grandeur métrologique [Adler et al., 2004]. Appliquée dans le cas d'échantillons constitués de multiples centres diffuseurs de concentration et de taille différentes, l'autocorrélation du spectre de la lumière rétrodiffusée est modulée. Il a été montré qu'il est alors possible de différencier des milieux de natures différentes par contraste spectroscopique basé sur l'autocorrélation du spectre.

Il faut distinguer deux origines physiques de la modification spectrale de la lumière rétro-diffusée, et donc mesurée par OCT : la dépendance spectrale de l'absorption, qui vient des propriétés optiques du matériau via son indice complexe, et la dépendance spectrale de la diffusion, qui vient des propriétés morphologiques de la particule.

Les propriétés d'absorption de colorants, ou de milieux constitués de particules absorbantes largement plus petite que le volume focal (c'est-à-dire plus petites que la résolution du dispositif), ont fait l'objet de mesures quantitatives [Leitgeb et al., 2000, Morgner et al., 2000, Latour et al., 2010]. Cependant ces mesures n'ont généralement été réalisées que dans le but de démontrer la faisabilité et la pertinence de la mesure spectroscopique par un dispositif.

Pour des échantillons comportant des particules diffusantes dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde, la théorie de Mie indique que la signature spectrale est alors fonction de la taille et la forme des diffuseurs (cas d'une sphère). On note dans la littérature des travaux théoriques cherchant à relier la signature spectrale mesurée par OCT aux caractéristiques géométriques de particules, mais aussi en fonction de la densité de particules dans le milieu [Xu et al., 2005, Yi et al., 2009]. Dans ce cas la mesure spectrale n'est pas utilisée pour caractériser les centres diffuseurs suivant leur spectre d'absorption mais bien suivant leur géométrie. A terme l'idée est donc de suivre quantitativement l'évolution de la taille et de la forme de cellules cancéreuses dans des tissus biologiques. Nous décrirons plus en détail dans les chapitres 5 et 6 l'interaction physique en OCT sur des particules diffusantes et les conséquences sur la mesure spectroscopique.

2.4.2 *Swept source* OCT

Les montages *Swept-Source OCT* (SS-OCT) sont fondamentalement des dispositifs Fd-OCT dans le sens où le signal d'interférence est enregistré en fonction de ω . Cependant on n'utilise pas de spectromètre en sortie mais un détecteur unique car c'est la source elle-même qui est modulée en fréquence [Chinn et al., 1997]. Le signal $\Delta I(\omega)$ (eq. 2.1) est de cette manière enregistré de manière séquentielle et non plus optique.

Il s'agit donc d'une alternative au montage *Fd-OCT* standard et la rapidité d'acquisition en fait une technique tout autant adaptée aux mesures *in vivo*. L'inconvénient est la mise en oeuvre, lourde, de la modulation en fréquence de la source, ce qui est généralement fait à l'aide de miroir de Bragg, filtres ou cavités lasers dont les réflecteurs consistent en des réseaux rotatifs.

2.4.3 *Doppler* OCT

L'OCT dite *Doppler* (D-OCT) consiste à mesurer les vitesses des éléments diffusants à partir de la mesure interférométrique OCT. L'effet Doppler, du nom du physicien autrichien Christian Johan Doppler (1803 – 1853), intervient lorsqu'une vibration lumineuse de pulsation ω_o est réfléchiée par un élément se propageant à la vitesse v_D . La pulsation effective ω est alors :

$$\omega_{eff} = \omega_o \left(1 - \frac{v_D}{c} \right)$$

L'interférogramme oscille donc avec une période $\lambda_{eff} = \frac{2\pi c}{\omega_{eff}}$, il est alors possible de remonter jusqu'à la mesure de v_D , qui caractérise l'échantillon.

Les dispositifs *Doppler-OCT* ont fait leur preuve pour visualiser et mesurer les flux sanguins, et ce dans les vaisseaux superficiels de la peau et de la rétine. La vitesse est mesurée à partir de la

fréquence Doppler.

2.4.4 *Polarisation-Sensitive OCT*

Le principe des dispositifs *Polarisation-Sensitive OCT* (PS-OCT) est de mesurer l'état de polarisation de la lumière, qui, après propagation dans un milieu biréfringent, a pu être modifié [de Boer et al., 1997]. La lumière rétrodiffusée par l'échantillon interfère avec la référence suivant les axes lents ou rapides de l'échantillon, et cela toujours de manière résolue en profondeur.

La biréfringence est généralement causée par l'échantillon, constitué de molécules intrinsèquement anisotropes, par la structure des couches qui le constituent ou par la diffusion anisotrope de la lumière par certains éléments. Il est possible de déterminer la matrice de Muller et les paramètres de Stokes à l'aide de ces montages optiques.

Les systèmes *Polarisation-Sensitive PS-OCT* sont adaptés aux études dentaires dans la mesure où l'émail est un milieu biréfringent mais également en ophtalmologie et en dermatologie.

2.4.5 *Quantum OCT*

La résolution axiale des dispositifs d'OCT classiques, dans le domaine temporel et dans le domaine de Fourier, dépend principalement de la longueur de cohérence temporelle de la source. Or plus la source est spectralement large plus elle est sujette à la dispersion introduite par l'échantillon. On a vu avec l'équation 2.9 que la résolution axiale diminue lorsque la dispersion augmente. Les dispositifs qui compensent la dispersion impliquent de connaître celle de l'échantillon avant même de le sonder, ou du moins d'en faire une approximation. Récemment, un développement de l'OCT dans le domaine quantique, appelé *Quantum OCT* (QOCT), permet d'annuler complètement les problèmes de dispersion et améliore la résolution axiale d'un facteur deux tout ayant une sensibilité plus grande que les montages classiques [Nasr et al., 2003].

Dans ce système la source de lumière est une paire de photons intriqués, créés par un laser-pompe sur un cristal non linéaire. Comme dans un montage Td-OCT classique l'un des photons se réfléchit sur le miroir de référence, translaté en z , tandis que l'autre est réfléchi à une cote z dans l'échantillon. En aval du montage deux détecteurs comptent le nombre de coïncidences tandis que la référence est translatée. Le taux de coïncidence en fonction de z permet alors d'identifier les interfaces dans l'échantillon.

2.5 Applications de l'OCT

2.5.1 Applications de l'imagerie au milieu médical

De part son caractère non destructif et sans contact les principales applications de l'OCT concernent le milieu médical [Fercher et al., 2003, Tomlins and Wang, 2005]. L'analyse et la recherche de pathologies par OCT concernent de nombreuses applications dont quelques unes sont décrites ci-dessous.



FIGURE 2.14 – Appareil commercial Cirrus HD-OCT de ZEISS, fonctionnant dans le domaine de Fourier

L'ophtalmologie est sans doute le domaine pour lequel l'OCT est la plus largement utilisée et a fait l'objet de ses premiers développements [Huang et al., 1991, Swanson et al., 1993]. A ce jour de nombreux dispositifs sont commercialisés et utilisés en hôpital pour analyser la structure de la rétine de l'oeil, tel le dispositif *Cirrus HD-OCT* fabriqué par ZEISS représenté sur la figure 2.14. Il s'agit donc de mesures réalisées *in-vivo* et c'est donc des dispositifs de type *Fd-OCT*, permettant une mesure en temps réel, qui sont principalement utilisés.

En dermatologie l'OCT est aussi employée avec succès pour caractériser l'architecture et la morphologie des tissus biologiques. En particulier la possibilité d'une mesure haute résolution, à une échelle subcellulaire, permet de détecter et prévenir les cellules cancéreuses.

Prenant avantage des fibres optiques, de nombreuses applications endoscopiques sont également apparues [Tearney et al., 1997]. L'analyse du colon et de l'œsophage permet en effet de prévenir d'éventuels cancers.

Enfin, il existe aujourd'hui des systèmes d'ablation laser de tissus biologiques contrôlés par OCT [Boppart et al., 1999]. En prenant avantage de la rapidité d'acquisition des montages OCT dans

le domaine de Fourier, les dispositifs *Fd-OCT* permettent de suivre en temps réel l'ablation laser et de contrôler que les dommages causés par l'impact du laser n'altèrent pas les tissus biologiques sains.

2.5.2 Applications de l'imagerie à l'étude des oeuvres d'art

L'OCT a trouvé des applications dans des domaines autres que le médical et en particulier concernant les objets du patrimoine. L'analyse en profondeur par OCT apporte en général une information structurale sur les différentes couches qui composent l'objet.

Les premières applications de l'OCT à l'art ont concerné l'étude de jades archaïques issus de la culture chinoise (2000 – 3000 av.JC), où l'intérêt est porté sur l'authentification des vrais objets par l'analyse de leur morphologie [Yang et al., 2004]. L'étude de la dégradation de parchemins par *PS-OCT* a montré que les propriétés de biréfringence se modifient avec le temps [Gora et al., 2006]. La figure 2.15, issue de ce travail, montre les modifications apportées par l'encre de la structure d'un parchemin d'intérêt historique. L'étude d'un violon du *XVIII^{ème}* siècle a permis d'imager la structure des fibres du bois, d'en évaluer l'état de surface et de constater la pénétration du vernis à l'intérieur même du bois [Latour et al., 2009a].

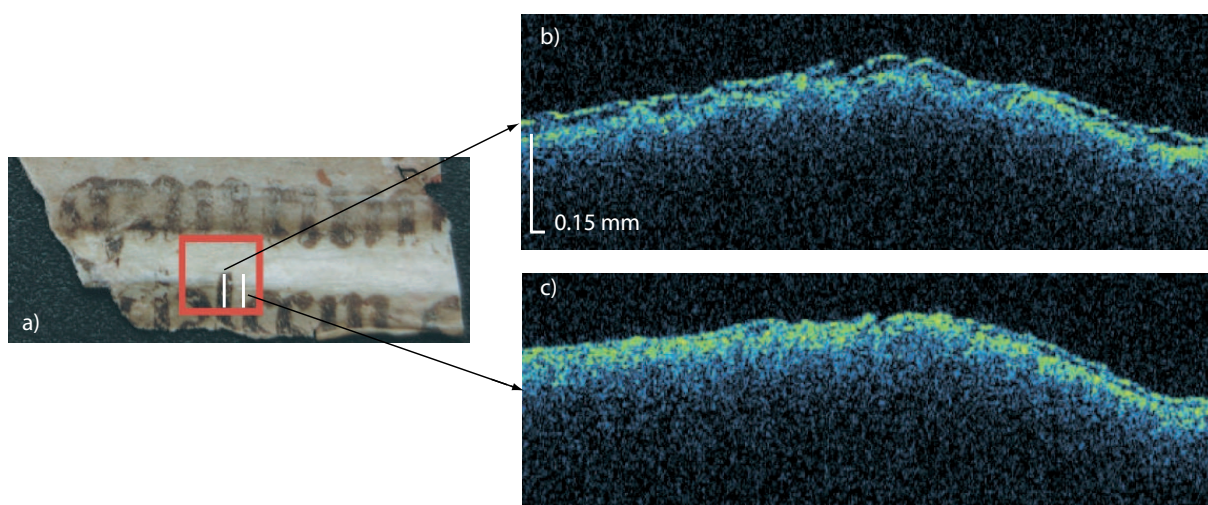


FIGURE 2.15 – Étude par TD-(PS-)OCT d'un parchemin dans le proche infrarouge [Gora et al., 2006]. (a) Photographie du parchemin étudié, le carré rouge indique le champ de la mesure OCT et les lignes blanches les profils tracés sur les figures b et c. (b) Stratigraphie OCT sur une zone d'encre. (c) Stratigraphie sur une zone sans encre. Par comparaison des deux mesures on observe que l'encre modifie la structure du parchemin sur laquelle elle a été appliquée.

Mais c'est surtout vers l'analyse des peintures que le plus grand nombre d'applications ont vu le jour. Des dessins sous-jacents et *gold punches* ont été analysés par OCT puis comparés à l'imagerie haute résolution et photographie infrarouge traditionnelle [Adler et al., 2007]. La structure de la peinture a généralement été explorée avec des résolutions latérale de l'ordre de $15\mu\text{m}$ et résolution

axiale de 2 à 20 μm [Liang et al., 2005, Targowski et al., 2008]. En fonctionnant sur le même principe que l'ablation laser dans le milieu médical, une récente application montre la possibilité d'effectuer une ablation laser du vernis contrôlée par OCT [Targowski et al., 2009]. La principale difficulté du dévernissage d'un tableau étant de ne pas endommager la peinture sous le vernis, cette application s'avère prometteuse et répond directement à un problème de restauration. D'autres études montrent aussi la possibilité de suivre les déformations de la toile face aux conditions d'humidité et donc de suivre l'état de dégradation de l'oeuvre dans ses conditions de stockage [Targowski et al., 2007].

2.6 Conclusion

Dans le cadre de mesures sur des échantillons *ex vivo*, tels les pigments de peinture, le temps d'acquisition n'est pas un paramètre critique et donc un montage type $Td - OCT$ est adapté à leur étude. L'utilisation d'un objectif de microscope permet de travailler avec une résolution latérale adaptée à la taille des pigments ; il en est de même pour la résolution axiale, définie par les paramètres de la source. On a donc la possibilité de réaliser un dispositif d'imagerie haute résolution. Le choix d'une configuration plein champ évite d'avoir à balayer le faisceau latéralement sur tout le champ, ce qui serait lourd à mettre en place expérimentalement, et permet de ne garder que la translation suivant la profondeur z , plus simple à mettre en oeuvre. Enfin, l'utilisation d'un objectif de Mirau, moins sensible aux vibrations et plus compact, le rend plus attrayant qu'une configuration Linnik.

Les bases théoriques propres à l'OCT plein champ ont été explicitées. On obtient que le signal interférométrique n'est pas équivalent à celui qu'on obtiendrait classiquement avec un interféromètre de Michelson éclairé en lumière parallèle. Il est nécessaire de considérer une enveloppe de cohérence spatiale, propre à l'objectif, en compétition avec l'enveloppe de cohérence temporelle pour définir la résolution axiale théorique du montage. Le terme d'interférence est lui aussi modulé par des facteurs géométriques.

Parmi les nombreux montages d'OCT appliqués aux oeuvres d'art on constate qu'aucun n'est utilisé dans le domaine du visible, où la signature spectrale des pigments est la plus significative, et avec une résolution spatiale permettant de les imager. Aucun dispositif n'a encore exploré le développement spectroscopique de l'OCT aux peintures, ce que nous avons cherché à approfondir.

Chapitre 3

Caractérisation et performances du dispositif OCT plein champ

Dans la partie précédente nous avons présenté et situé les caractéristiques des dispositifs OCT *plein champ*, dans le domaine temporel et en configuration Mirau, parmi les nombreux autres modes de fonctionnement. Nous avons en particulier souligné la pertinence d'une telle configuration pour l'étude des pigments de peinture. Dans cette partie on entend caractériser et préciser les performances du dispositif d'OCT plein champ utilisé à l'Institut des nanosciences de Paris, initialement mis en place par Gaël Latour.

Dans un premier temps nous présenterons le montage dans son principe général (3.1). Dans le paragraphe (3.2) il sera ensuite question de détailler le dispositif d'illumination (lampe halogène et illuminateur Köhler). Nous présenterons alors le dispositif de collection de lumière défini par l'objectif de Mirau (3.3). Avant de décrire le fonctionnement d'acquisition des images par la caméra et la reconstruction numérique des images tomographiques OCT (3.5), nous caractériserons la sensibilité du dispositif (3.4). Nous décrirons ensuite les étapes de calcul de l'analyse de Fourier ainsi que les performances de l'analyse spectroscopique par OCT, en particulier nous discuterons de la résolution spectrale (3.6). Enfin, le dispositif dans son fonctionnement d'imagerie sera appliqué à l'étude d'une peinture sur toile (3.7).

3.1 Le montage optique

Le dispositif optique utilisé actuellement à l'Institut des Nanosciences de Paris a été monté à l'occasion du travail de thèse de Gaël Latour en 2007 [Latour, 2007, Latour et al., 2010], en collaboration avec Julien Moreau de l'ESPCI, alors en poste d'ATER. Il s'agit d'un montage d'OCT plein champ en lumière blanche, dans le domaine temporel, représenté sur le schéma de la figure 3.1. Seul l'objectif de Mirau a été changé, il présente en effet des caractéristiques intéressantes concernant la séparatrice qui seront détaillées dans la partie 3.3. On entend ici décrire le montage et caractériser ses performances.

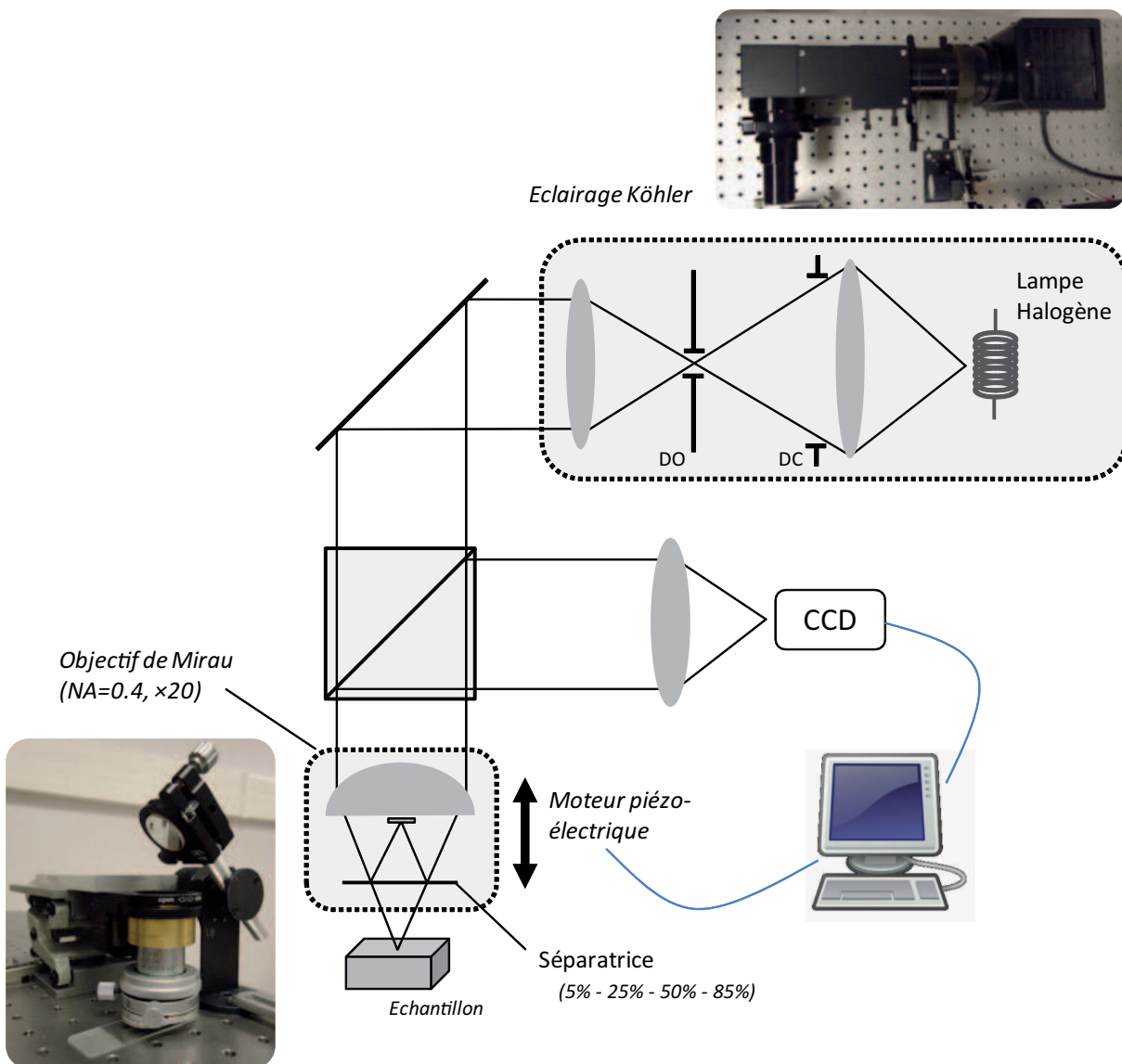


FIGURE 3.1 – Dispositif d'OCT plein champ en lumière blanche utilisé à l'Institut des Nanosciences de Paris

3.2 Dispositif d'illumination

3.2.1 Source de lumière

La source de lumière est une lampe thermique halogène 100 W (Olympus) qui émet un spectre large s'étalant de 400 nm jusque dans l'infrarouge et qui se comporte sensiblement comme un corps noir à la température de 3500K. La figure 3.2 présente le spectre de rayonnement d'un corps noir à cette température.

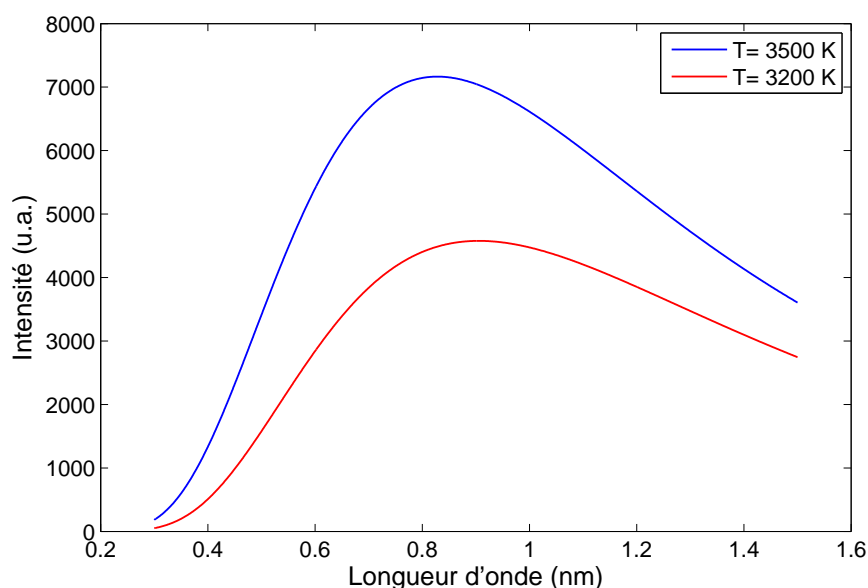


FIGURE 3.2 – Rayonnement du corps noir à $T=3500K$ et $T=3200K$

D'après la loi de Wien, la longueur d'onde maximale du spectre de rayonnement du corps noir varie comme l'inverse de la température. Le spectre de la source halogène se décale ainsi vers les basses longueurs d'onde lorsque sa température de couleur augmente avec l'échauffement du filament, comme illustré sur la figure 3.2 où sont comparées les courbes de rayonnement du corps noir aux températures de 3200 K et 3500 K. Augmenter l'intensité de la lampe de 50% à 100% de sa puissance maximale conduit à décaler le spectre lumineux d'environ 20 nm vers les basses longueurs d'onde. Le spectre de la lampe est donc légèrement modifiable et cette considération devra être prise en compte dans le cadre des mesures spectrales.

En pratique le détecteur et le filtre calorifique de l'illuminateur Köhler coupent le rayonnement infrarouge, source de chaleur, alors que les optiques coupent les ultraviolets. La source *effective*, qui tient compte de l'ensemble du montage s'étale en réalité de 450 nm à 750 nm environ.

L'utilisation des lampes thermiques en OCT plein champ présente l'avantage d'avoir un faible

coût, d'être large spectralement, et de faible cohérence spatiale, ce qui permet de réduire fortement la contribution du bruit de speckle [Vabre et al., 2002].

Comme nous le verrons dans la partie 3.6.1 (équation 3.6) il est possible de déterminer le spectre du montage, que nous appellerons encore au sens large *spectre de la source* ou *source effective*, par transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu sur une lame de verre, de réflectivité constante dans le visible (voir figure 3.3). Il en résulte un spectre centré autour de 620 nm et de largeur à mi-hauteur 180 nm .

Avec l'équation 2.1 on calcule une longueur de cohérence $l_c = 2\text{ }\mu\text{m}$ et avec l'équation 2.8 on en déduit une résolution axiale théorique de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ dans l'air. Expérimentalement elle correspond à la largeur à mi-hauteur de l'interférogramme de la figure 3.3, mesuré à l'interface d'une lame de verre et de l'air, et vaut $1\text{ }\mu\text{m}$.

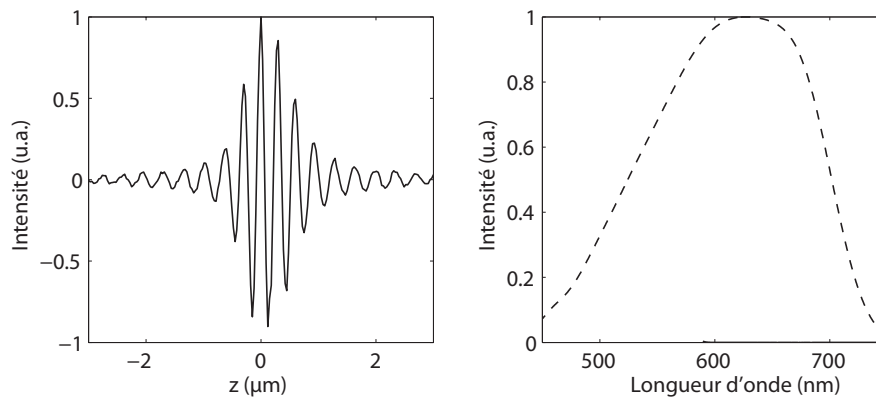


FIGURE 3.3 – Mesure OCT du spectre de la source effective du montage. (a) Interférogramme mesuré sur une lame de verre. (b) Spectre effectif calculé par transformée de Fourier de l'interférogramme

3.2.2 Illuminateur Köhler

La source halogène est associée à un dispositif d'éclairage Köhler, du nom du physicien Albert Köhler (1866-1948) qui a conçu ce type d'illuminateur. Ce dispositif offre la possibilité d'éclairer de manière uniforme l'échantillon et pour cela est très largement utilisé dans les dispositifs de microscopie.

Un jeu de trois conjugaisons entre source, diaphragmes et échantillon permet d'assurer un éclairage homogène en terme de luminance :

- Conjugaison source (ou dépoli devant la source servant de point source)/diaphragme d'ouverture (DO).
- Conjugaison diaphragme de champ (DC)/Echantillon.

- Conjugaison diaphragme d'ouverture (DO)/pupille d'entrée de l'objectif, qui est toujours à l'infini. Cette conjugaison est donc toujours réalisée.

Le diaphragme de champ (DC) détermine la taille du champ illuminé sur l'échantillon, qui dans notre cas et avec notre objectif est de l'ordre de $150 \times 200 \mu m^2$. Le diaphragme d'ouverture (DO) permet de contrôler la luminance sur l'échantillon en augmentant ou diminuant la cohérence spatiale de la source. En pratique dans le montage le diaphragme d'ouverture est réglé au minimum dans le but d'optimiser le contraste des franges d'interférence en augmentant la cohérence spatiale de la source.

3.3 Dispositif de collection

On utilise un objectif de Mirau de marque LEICA, d'ouverture numérique $NA = 0.4$ et de grandissement $\times 20$. Il peut être positionné verticalement ou horizontalement suivant les contraintes imposées par l'échantillon.

On peut estimer la résolution latérale du dispositif par le critère de Rayleigh, défini comme la largeur à mi-hauteur de la tache d'Airy [Born and Wolf, 1999] :

$$\delta r = 0.61 \frac{\lambda}{NA}, \quad (3.1)$$

où NA est l'ouverture numérique de l'optique de collection. Dans notre cas, avec $NA = 0.4$ et $\lambda = 630 \text{ nm}$ on détermine $\delta r = 1 \mu m$. En toute rigueur la réponse percussionnelle de notre système optique n'est pas une fonction d'Airy dans la mesure où il s'agit d'un microscope interférentiel, auquel cas il s'agirait d'une fonction d'Airy au carré. Il faudrait d'autre part tenir compte des effets d'occultation par le miroir interne de l'objectif.

Son ouverture numérique détermine la résolution latérale, d'après 3.1 on calcule $\delta r = 1 \mu m$ (à $\lambda = 630 \text{ nm}$).

L'objectif dispose d'une bague qui par rotation permet de choisir entre quatre séparatrices de réflectivités différentes. Cela permet de répartir le flux lumineux entre les deux bras de l'interféromètre et d'optimiser le contraste des franges suivant l'échantillon étudié. On rappelle ci-dessous le contraste C des franges dans le cas d'une interférence à deux ondes d'intensités I_1 et I_2 :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$$

Le contraste est maximal lorsque $I_1 = I_2$, c'est-à-dire lorsque le flux lumineux est réparti de manière égal dans les deux bras de l'interféromètre. Sur la figure 3.1 les pourcentages indiqués pour chaque séparatrice correspondent à la réflectivité idéale de l'échantillon pour lequel la séparatrice optimise

le contraste.

Dans le cas où l'échantillon est une lame de verre, qui réfléchit 4% de la lumière, on utilise la séparatrice dite 5% alors que pour des échantillons très réfléchissants comme l'or ($R \approx 85\%$) on utilisera la séparatrice 85%. Du fait du faible contraste d'indice des pigments dans leur milieu d'emploi, ceux-ci sont faiblement rétrodiffusants. Parmi les différentes séparatrices la 5% est donc la mieux adaptée à l'étude des pigments.

Par rapport à l'objectif de Mirau antérieurement monté sur l'expérience (Nikon, $\times 20$, $NA = 0.4$) on a mesuré le contraste des franges obtenues sur une lame de verre. Celui-ci est passé de 40 à 53% avec le nouvel objectif, soit une augmentation de contraste relatif de 33%.

L'objectif est plan achromatique et compense l'aberration sphérique engendrée par la présence de la lame séparatrice. Sa distance de travail est de 10.6 mm.

3.4 Sensibilité

La sensibilité S est une grandeur spécifiant la plus faible réflectivité que l'on peut mesurer par OCT, à la limite du bruit de mesure. On la définit comme le rapport entre la réflectivité d'un miroir ($R = 1$) et la réflectivité minimale R_{min} mesurable avec un rapport signal sur bruit $RSB = 1$ [Fercher et al., 2003] :

$$S = \frac{1}{R_{min,RSB=1}} \quad (3.2)$$

Différents bruits de mesure sont susceptibles de s'ajouter au signal [Fercher et al., 2003]. La plupart des dispositifs OCT, dont le nôtre, est limité par le bruit de grenaille (ou *shot noise*), bruit électronique qui correspond aux perturbations du flux non continu des porteurs de charge élémentaire que sont les électrons. Dans ce cas là et pour un dispositif plein champ la sensibilité s'écrit [Dubois, 2004] :

$$S = \frac{2N\xi_{sat}R_{ref}}{(R_{ref} + 2R_{inc})^2}, \quad (3.3)$$

avec N le nombre d'images accumulées, ξ_{sat} la capacité de charge des pixels CCD, R_{ref} la réflectivité du miroir de référence et R_{inc} la proportion de lumière incohérente (fond diffus). D'après la formule 3.3 deux moyens sont donc envisagés pour améliorer la sensibilité du montage : on peut d'une part augmenter le nombre d'images accumulées N , la contrepartie étant que cela allonge alors le temps d'acquisition, et d'autre part optimiser le contraste des franges en diminuant la proportion de lumière incohérente, ce qui est réalisé par le choix de réflectivité de la séparatrice, déjà évoqué dans la partie 3.3.

On mesure la sensibilité à l'aide une lame de verre, de réflectivité $R_{verre} = 4\%$. On mesure l'ampli-

tude du signal d'interférence, A_{verre} , et l'amplitude du bruit de mesure, A_{bruit} , en défocalisant en dehors de la fenêtre de cohérence temporelle de la source. La sensibilité se calcule alors avec l'équation 3.2 reformulée comme suit :

$$S = \frac{A_{verre}}{A_{bruit}} \frac{1}{R_{verre}}$$

Avec $N = 15$ on mesure une sensibilité $10\ln(S) = 85 \text{ dB}$. Par comparaison avec l'ancien objectif de Mirau cette même sensibilité était atteinte avec $N = 40$, ce qui rallongeait considérablement le temps d'acquisition. Même si celui-ci n'est pas critique dans le cas d'échantillons *ex vivo*, un long temps d'acquisition reste contraignant pour l'utilisateur qui souhaite multiplier les mesures et augmente les risques de dérive axiale de l'objectif avec le temps.

3.5 Acquisition et reconstruction des images

3.5.1 Acquisition des images

L'objectif de Mirau est monté sur une platine de translation piézo-électrique (P-725 PIFOC) qui permet de scanner l'échantillon suivant sa profondeur. Sa course maximale est de $100 \mu\text{m}$, ce qui est largement suffisant pour les couches picturales ($30\text{--}60 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et la profondeur de pénétration accessible par OCT.

Les images sont acquises par une caméra CCD 16-bits (Sony, XCD-710) dont la courbe de sensibilité spectrale, donnée par le fabricant et tracée sur la figure 3.4, présente un maximum à 500 nm . La caméra est donc particulièrement adaptée au domaine du visible.

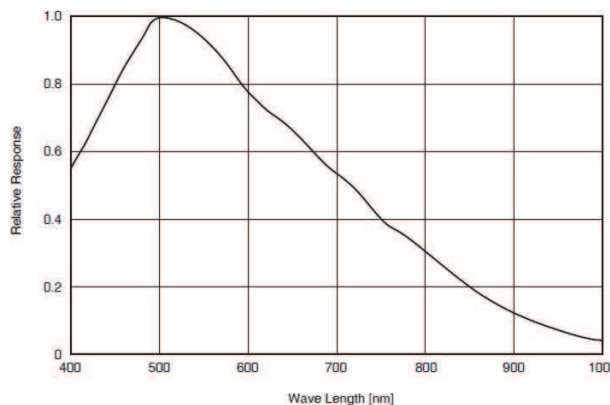


FIGURE 3.4 – Sensibilité spectrale de la caméra CCD (Sony XCD-710), données fabricant

Le temps d'intégration de la caméra est réglé suffisamment grand pour collecter assez de photons (c'est-à-dire que le fond continu correspond à la moitié de la valeur de saturation), mais suffisamment

court pour ne pas rallonger significativement le temps d'acquisition. Dans notre montage il est fixé à 60 ms.

La caméra CCD acquiert des images *en face* sur 1024×768 pixels. On effectue un binning numérique, qui consiste à regrouper les pixels de la caméra par quatre pour augmenter la sensibilité du détecteur. L'image effectivement enregistrée comprend alors 500×380 pixels. Le champ illuminé étant de l'ordre de 200 par $150 \mu\text{m}^2$, un pixel de l'image correspond environ à $0,4 \mu\text{m}$ ce qui est inférieur à la résolution latérale du dispositif, de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. On est donc bien limité par la résolution optique et non par la résolution de la caméra. D'autre part cela signifie que la zone explorée pourrait être agrandie à près de 500 par $380 \mu\text{m}^2$.

A chaque déplacement suivant z de la platine piézo-électrique une image plein champ (x, y) , qui correspond au résultat de l'interférence à cette cote z dans l'échantillon, est enregistrée par la caméra. L'ensemble est piloté par un programme écrit sous Labview. On enregistre ainsi une pile d'images de taille volumineuse ($\approx 400\text{Mo}$) à partir de laquelle différentes opérations peuvent être réalisées. Il est ainsi possible d'effectuer des images tomographiques dans les plans (xz) ou (yz) , comme illustré sur la figure 3.5. En particulier pour un pixel (x, y) de la caméra on peut tracer l'interférogramme en fonction de z .

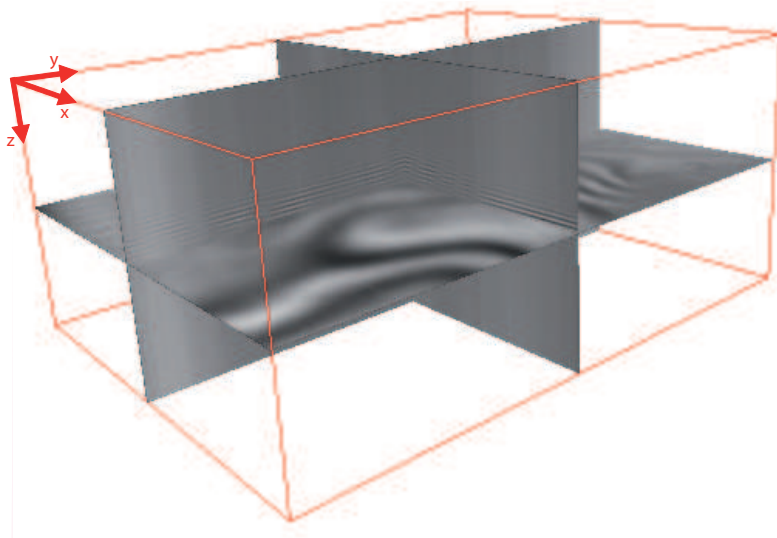


FIGURE 3.5 – Pile d'images OCT enregistrée par la caméra et images tomographiques dans différents plans

Le temps d'acquisition dépend de la profondeur sondée, du pas d'incrément en z , du nombre d'images moyennées et du temps d'intégration du détecteur. Pour une acquisition réalisée sur $30 \mu\text{m}$ avec un pas de 75nm et 15 images moyennées la durée d'acquisition est de l'ordre de 10 minutes.

3.5.2 Reconstruction des images d'intensité

Il existe plusieurs méthodes de reconstruction d'enveloppe à partir du signal interférométrique, parmi lesquelles la transformée de Hilbert [Na et al., 2008] ou l'algorithme de Larkin [Larkin, 1996]. C'est ce dernier que l'on utilise et qui a été implémenté dans un programme de reconstruction d'image développé dans l'équipe.

Basiquement, l'intensité $I_{Larkin}(n)$ à une cote n est calculée à partir de cinq intensités mesurées par OCT aux côtes $n + i$, $i \in [0, 1, 2, 3, 4]$. Si la distance optique entre deux côtes successives correspond à un déphasage de $\frac{\pi}{2}$, alors l'intensité $I_{Larkin}(n)$ peut être calculée en suivant la formule :

$$I_{Larkin}(n) = \left[(I_{n+1} - I_{n+3})^2 - (I_n - I_{n+2})(I_{n+2} - I_{n+4}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Ce calcul est effectué en tout point z de la profondeur pour l'ensemble des pixels (x, y) . Pour assurer un déphasage de $\frac{\pi}{2}$ la platine piézo-électrique avance par pas de 75 nm (déphasage de $\frac{\pi}{4}$ calculé à 600 nm). L'algorithme prend donc un point sur deux pour obtenir le déphasage voulu entre deux points successifs.

La figure 3.6 montre la reconstruction d'enveloppe de l'interférogramme d'une mesure OCT. En pratique les images d'intensité ne sont pas représentées comme le résultat tel quel de l'algorithme de Larkin mais correspondent au logarithme de I_{Larkin} , ce pour relever les basses intensités de l'image qui correspondent en réalité aux particules faiblement rétro-diffusantes qu'il nous intéresse d'imager.

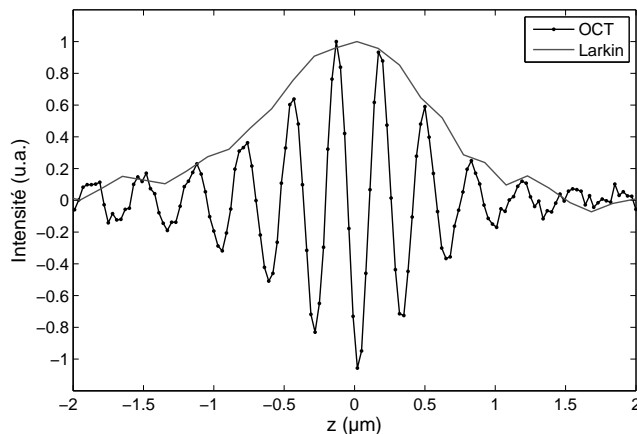


FIGURE 3.6 – Reconstruction d'enveloppe avec l'algorithme de Larkin

3.6 Implémentation numérique de la spectroscopie par OCT

3.6.1 Méthode d'analyse spectroscopique

L'analyse par transformée de Fourier nécessite de tracer les interférogrammes en fonction de $2 \times z$ et non de z ; on fait donc le changement de variable suivant :

$$Z = 2 \times z$$

On note $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ le nombre d'onde. D'autre part on note par l'opérateur TF l'opération de transformée de Fourier passant du domaine spatial Z au domaine fréquentiel σ , et TF^{-1} la transformée de Fourier inverse permettant de passer du domaine fréquentiel au domaine spatial :

$$Z \begin{array}{c} \xrightarrow{TF} \\ \xleftarrow{TF^{-1}} \end{array} \sigma$$

Théoriquement d'après l'équation 2.2 et dans le cas où le déphasage entre les deux ondes planes qui interfèrent vaut $\Delta\phi(z) = 2kz = 2\pi\sigma Z$:

$$\begin{aligned} \Delta I(Z) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\sigma) \sqrt{R_M} \sqrt{R_S(\sigma)} \cos(2\pi\sigma Z - \phi) d\sigma \\ &= TF^{-1} \left[\frac{1}{2} \sqrt{R_M} e^{-i\phi} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \right] (Z) \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} |TF[\Delta I(Z)](\sigma)| &= \left| \frac{1}{2} \sqrt{R_M} e^{-i\phi} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \right| \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{R_M} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \end{aligned}$$

Et donc :

$$S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} = \frac{2}{\sqrt{R_M}} |TF[\Delta I(Z)](\sigma)| \quad (3.5)$$

Si l'échantillon a une réflectivité constante dans le visible, ce que l'on supposera par la suite dans le cas du verre et de l'aluminium appelés alors *échantillons de référence*, alors le spectre de la source peut se déterminer par la relation suivante :

$$S(\sigma) = \frac{2}{\sqrt{R_M R_S}} |TF[\Delta I(Z)_{ref}](\sigma)| \quad (3.6)$$

Enfin, d'après 3.5 et 3.6 la réflectivité d'un échantillon peut alors se déterminer par la mesure de

l'interférogramme mesuré à sa surface $\Delta I(Z)_S$:

$$R_S(\sigma) \propto \left| \frac{\text{TF}[\Delta I(Z)_S](\sigma)}{\text{TF}[\Delta I(Z)_{ref}](\sigma)} \right|^2 \quad (3.7)$$

Une mesure de réflectivité nécessite deux mesures spectrales : l'une est réalisée sur un échantillon de référence, de réflectivité constante dans le visible, l'autre provient du signal réfléchi par l'échantillon d'étude. Notons que l'échantillon de référence peut simplement être la surface de l'échantillon d'étude, ce qui sera le cas pour l'étude des pigments dans la partie 6 et ce qui évite d'avoir à changer la configuration expérimentale.

3.6.2 Fenêtrage et résolution spectrale

On exprime la transformée de Fourier $S(\sigma)$ d'un signal $s(Z)$ comme :

$$S(\sigma) = \text{TF}[s(Z)](\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(Z) e^{i2\pi\sigma Z} dZ \quad (3.8)$$

En pratique le signal $s(Z)$ est limité dans le temps et donc les bornes de l'intégrale ne peuvent être prises entre $-\infty$ et $+\infty$. Pour un signal $s(Z)$ de longueur L , le signal véritablement calculé tient compte d'une fenêtre d'observation :

$$\begin{aligned} S_L(\sigma) &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(Z) \times s(Z) e^{i2\pi\sigma Z} dZ \\ &= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} f(Z) \times s(Z) e^{i2\pi\sigma Z} dZ, \end{aligned} \quad (3.9)$$

(3.10)

avec

$$F(Z) = \begin{cases} f(Z) & \text{si } Z \in \left[-\frac{L}{2}; \frac{L}{2}\right] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

La fonction $f(Z)$ définit la nature de la fenêtre de transformée de Fourier. La plus simple est bien sûr la fonction rectangle, où $f(Z) = 1$ pour tout $Z \in \left[-\frac{L}{2}; \frac{L}{2}\right]$. Il existe d'autres fonctions d'apodisation que l'opérateur peut choisir d'utiliser, en général pour éviter les sauts numériques aux bornes d'intégration du signal, ou encore pour réduire la contribution du bruit de mesure. Parmi elles se trouve la *fenêtre de Hanning*¹⁶ qui est celle que l'on utilise dans l'algorithme de reconstruction spectrale et donc l'expression est la suivante :

16. La fenêtre de *Hann* est appelée abusivement fenêtre de *Hanning* par analogie avec la fenêtre de *Hamming*

$$f(Z) = 0.5 - 0.5 \cos\left(2\pi \frac{Z}{L}\right)$$

Le graphique de la figure 3.7 représente les principales fonctions d'apodisation utilisées dans la littérature, avec $L = 6 \mu m$. L'équation 3.10 se ré-écrit alors :

$$\begin{aligned} S_L(\sigma) &= \text{TF}[s \times F(Z)](\sigma) \\ &= \text{TF}[s(z)](\sigma) * \text{TF}[F(z)](\sigma) \end{aligned}$$

La résolution spectrale est calculée ici dans le cas particulier de la fonction rectangle, il s'agit néanmoins d'une très bonne approximation du résultat que l'on obtiendrait avec les autres fenêtres d'apodisation, et en particulier avec la fenêtre de Hanning. Dans le cas où la fenêtre de FFT est une fonction rectangle, la transformée de Fourier du signal est convoluée par une fonction sinus cardinal dont la largeur à mi-hauteur est égale à $\frac{1}{L}$:

$$S_L(\sigma) \propto S(\sigma) * \frac{\sin(\pi\sigma L)}{\pi\sigma L} \quad (3.11)$$

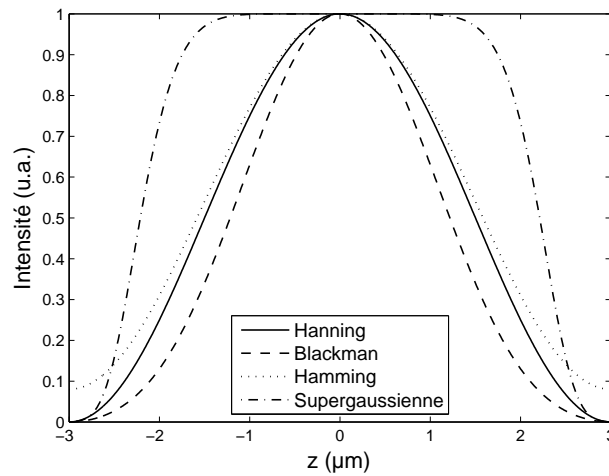


FIGURE 3.7 – Fenêtres d'apodisation classiquement utilisées en traitement du signal

Dans le cas idéal où la fenêtre rectangle est infiniment grande ($L \rightarrow +\infty$) alors le sinus cardinal tend vers une fonction de Dirac, et alors le calcul de transformée de Fourier de $s(z)$ est rigoureusement la transformée de Fourier attendue. Pour une valeur finie de L la moitié de la largeur à mi-hauteur de ce sinus cardinal définit la **résolution spectrale** $\delta\sigma$:

$$\delta\sigma = \frac{1}{L}$$

La longueur L a été définie pour un interférogramme tracé suivant Z et non z . Lors d'une acquisition

OCT le signal est cependant enregistré suivant z , une image OCT est ainsi tracée en fonction de cette variable. Il est en général plus intuitif de raisonner sur les longueurs de fenêtre signal issues de l'enregistrement OCT. Pour éviter toute confusion on appelle L_{OCT} la longueur de la fenêtre du signal tracé suivant z . On a donc :

$$L_{OCT} = \frac{L}{2}$$

En pratique on préfère tracer les graphes en fonction de la longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{\sigma}$. La résolution spectrale en longueur d'onde est alors :

$$\delta\lambda = \delta\sigma \times \lambda^2 = \frac{\lambda^2}{L} = \frac{\lambda^2}{2L_{OCT}} \quad (3.12)$$

Dans le tableau 3.1 on calcule la résolution spectrale pour différentes longueurs de fenêtre L_{OCT} . On donne aussi le résultat aux longueurs d'onde 450 et 750 nm, qui correspondent aux bornes du spectre de la source.

$L_{OCT}(\mu m)$	$L(\mu m)$	$\delta\sigma (cm^{-1})$	$\delta\lambda$ à 450 nm (nm)	$\delta\lambda$ à 750 nm (nm).
4	8	1250	25	70
6	12	833	17	47
12	24	417	8	23

TABLE 3.1 – Résolution spectrale pour différentes longueurs de signal

Plus grande est la taille de la fenêtre meilleure est la résolution spectrale. On a donc intérêt à effectuer le calcul sur la plus grande longueur possible du signal. Or les interférogrammes enregistrés en lumière blanche s'étalent sur environ $L_{OCT} = 4 \mu m$ (voir figure 3.3) et appliquer une fenêtre d'apodisation trop grande conduirait à inclure trop de bruit de mesure dans le calcul. La fenêtre est donc en pratique du même ordre de grandeur que le signal interférométrique. Mais si le signal d'interférence est large suivant z , ce qui s'obtient avec une source spectralement plus étroite, alors on perd en résolution axiale. Il y a donc ici un compromis à faire entre résolution axiale et résolution spectrale, inhérent à tout système SOCT. Les deux résolutions sont liées par la relation suivante :

$$\delta z \delta \sigma \geq \frac{1}{4\pi}$$

Dans notre problématique de travail sur les pigments de peinture, dont la taille est de l'ordre du micron, on souhaite avant tout garder une haute résolution spatiale afin de pouvoir les résoudre spatialement. D'autre part on souhaite analyser ces particules sur un domaine spectral le plus large possible afin de pouvoir discriminer de manière plus évidente deux particules de natures différentes. Ces deux raisons motivent le choix de la lampe halogène comme source spectrale.

3.6.3 Echantillonnage

Le calcul de transformée de Fourier est réalisé à partir d'un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT¹⁷) implémenté sous Matlab, ce qui optimise le temps de calcul.

D'une part le pas d'échantillonnage du signal d'interférence est choisi de telle sorte qu'il vérifie le critère de Nyquist-Shannon, cela afin d'éviter tout phénomène de repliement spectral¹⁸ après l'analyse de Fourier. La fréquence d'échantillonnage doit être égale ou supérieure à la moitié de la fréquence maximale contenue dans le signal :

$$f_e \geq 2f_{max}$$

La fréquence spatiale maximale de l'interférogramme est $f_{max} = \frac{2}{\lambda_{min}}$ d'où, avec $\lambda_{min} = 450 \text{ nm}$, une période d'échantillonnage qui doit vérifier $T_e \leq \frac{\lambda_{min}}{4}$, c'est-à-dire $T_e \leq 112 \text{ nm}$.

D'autre part la fréquence d'échantillonnage doit être suffisamment grande pour augmenter la précision de la mesure spectrale, mais suffisamment petite pour ne pas avoir un temps d'acquisition trop long. De plus, pour pouvoir utiliser l'algorithme de Larkin on veut que la condition de déphasage vue dans la partie 3.5 reste valable. Il faut donc que plusieurs points pris successivement soient déphasés d'environ $\frac{\pi}{2}$. On choisit pour cela un pas d'échantillonnage de 30 nm .

3.6.4 Affichage des spectres

Avant le calcul de FFT les signaux font l'objet de la technique du "bourrage" de zéros¹⁹. Le signal d'interférence est artificiellement augmenté jusqu'à N points par rajouts de zéros. Il en résulte après transformée de Fourier un spectre $S(\sigma)$ dont le pas d'échantillonnage $\delta\sigma_{ss}$ ²⁰ vaut alors :

$$\delta\sigma_{ss} = \frac{1}{2NT_e} \quad (3.13)$$

Avec $N = 4096$ points le spectre est affiché avec un pas d'échantillonnage $\delta\sigma_{ss} = 40 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond en terme de longueur d'onde à $\delta\lambda_{ss} = 1 \text{ nm}$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$ et $\delta\lambda_{ss} = 2 \text{ nm}$ à $\lambda = 750 \text{ nm}$. Le pas d'échantillonnage est donc réduit ce qui améliore la lisibilité des spectres. Il ne doit pas être confondu avec la résolution spectrale.

17. Fast Fourier Transform

18. ou *aliasing* en anglais

19. ou *zero padding* en anglais

20. L'indice "ss" indique *sampling step* en anglais, à ne pas confondre avec $\delta\sigma$, la résolution spectrale.

3.7 Exemple d'application : analyse par imagerie d'une peinture sur toile

A l'occasion d'un travail portant sur l'utilisation des différents outils scientifiques disponibles au laboratoire pour le diagnostic d'œuvres d'art [Elias et al., 2011] des images OCT d'une peinture sur toile ont été réalisées, et ce pour la première fois avec notre dispositif. Cela a donc été l'occasion de tester et valider notre montage sur une telle œuvre. Notre dispositif dans sa version antérieure avait déjà été utilisé pour l'étude d'un violon italien du XVIII^{ème} siècle [Latour et al., 2009a].

Ce travail a fait l'objet d'une communication sous forme de poster au congrès *International Conference on Surface Metrology* (2010, Worcester, USA) sur le thème des accidents de surface imagés par tomographie d'optique cohérente²¹. Par ailleurs ces résultats ont été diffusés auprès du grand public à l'occasion d'une intervention télévisée de la Radio Télévision Suisse dans le cadre de l'émission *NOUVO*, qui s'intéresse aux innovations technologiques originales [RTS, 2010].

3.7.1 Le tableau

Le tableau étudié est une peinture sur toile du peintre autrichien Franz Schrotzberg (1811 – 1889) datant de 1830 dont une image obtenue avec la caméra multispectrale de la société Lumière Technology est présentée sur la figure 3.8(a). Il s'agit d'un portrait représentant une jeune fille non clairement identifiée mais très probablement issue de l'aristocratie viennoise. L'œuvre provient d'une collection privée et nous remercions Jean Penicault pour son prêt.

L'état visuel de l'œuvre complété par une analyse en lumière ultra-violette montre que celle-ci a déjà fait l'objet de restaurations antérieures puisqu'il est possible d'identifier des repeints au niveau du bout du nez, coin de la lèvre gauche et joue droite comme l'illustre la photographie UV de la figure 3.8(b).

3.7.2 Contraintes expérimentales

La mesure sur une peinture impose quelques contraintes expérimentales. D'une part il n'est pas envisageable de positionner l'œuvre horizontalement puisqu'alors l'objectif serait positionné verticalement en porte à faux au dessus de la toile. Pour éviter tout dommage au tableau qui serait causé par la chute maladroite d'éléments optiques, le tableau doit être tenu verticalement.

D'autre part les dimensions du tableau ($316 \times 387 \text{ mm}^2$) sont grandes par rapport à la hauteur de l'axe optique du montage. La zone accessible à la mesure est donc passablement réduite et notamment la zone centrale du tableau qui, du fait de l'encombrement, n'est pas accessible. Il a donc été choisi de positionner le tableau en bout et légèrement en dehors de la table afin de pouvoir translater le

21. Titre original en anglais : *Imaging of surface accidents on an easel painting by optical coherence tomography*

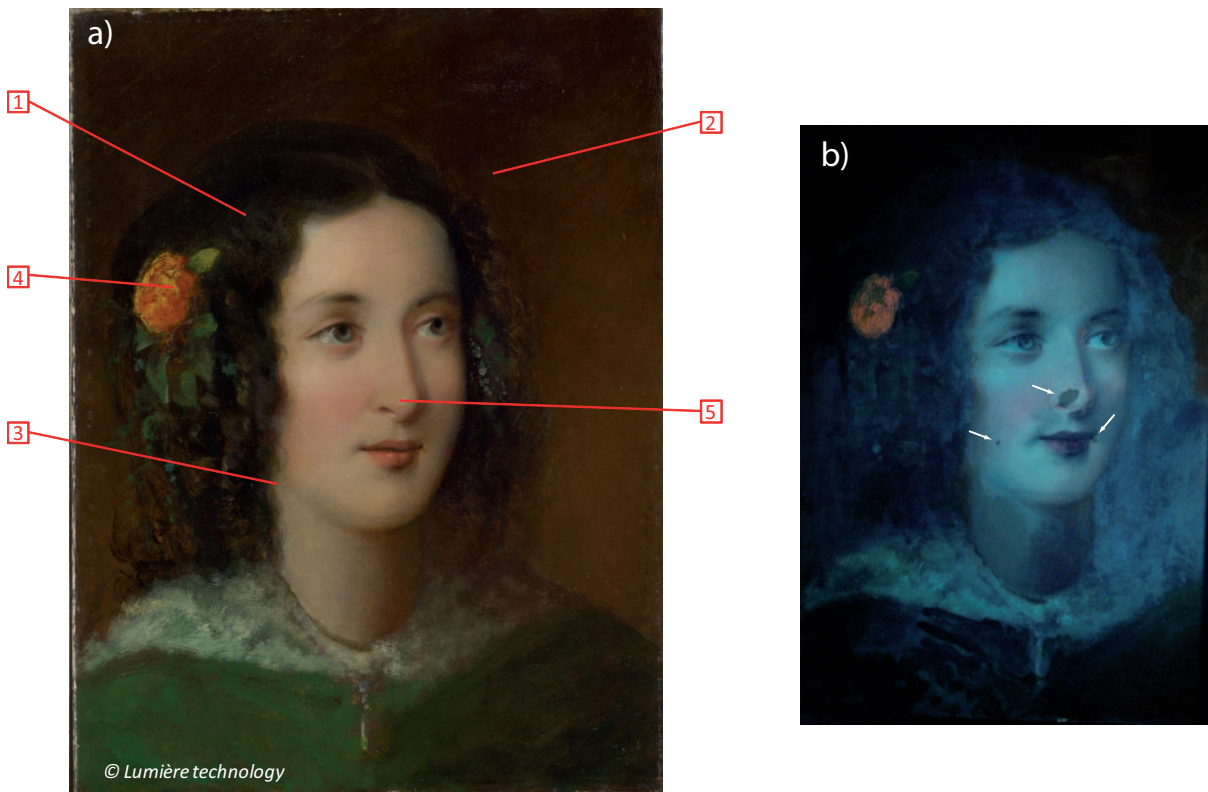


FIGURE 3.8 – (a) *Portrait de jeune fille*, 1830, Franz Schrotzberg (1811–1889), largeur 31.6cm, hauteur 38.7cm, collection privée. Les numéros correspondent aux points de mesure, les images tomographiques obtenues par OCT sont présentées sur la figure 3.10. (b) Photographie sous lumière UV, les flèches indiquent la position de repeints.

tableau dans toutes les directions possibles et permettre un accès à la mesure à n'importe quel endroit (voir figure 3.9(a)).

La deuxième contrainte et la plus critique pour la mesure OCT vient des vibrations de la toile, qui n'est pas tendue et oscille dans l'air. Sans contrainte, la transmission des vibrations du sol et la convection de l'air suffisent à créer une amplitude de vibration de l'ordre de plusieurs dizaines de microns, ce qui est réditoire pour la mesure OCT qui est une mesure interférentielle et où des vibrations de l'ordre de la longueur d'onde sont déjà préjudiciables. La solution adoptée consiste à appliquer une contrainte mécanique locale à l'endroit de la mesure en utilisant un doigt mécanique rigide qui vient tendre la toile derrière le support, comme illustré sur la figure 3.9(b). Les vibrations sont alors fortement réduites et les mesures satisfaisantes.

3.7.3 Résultats de mesure

Nous présentons ici les résultats de mesures qui ont été effectuées en plusieurs endroits indiqués sur la figure 3.8. Les images tomographiques OCT sont présentées sur la figure 3.10.

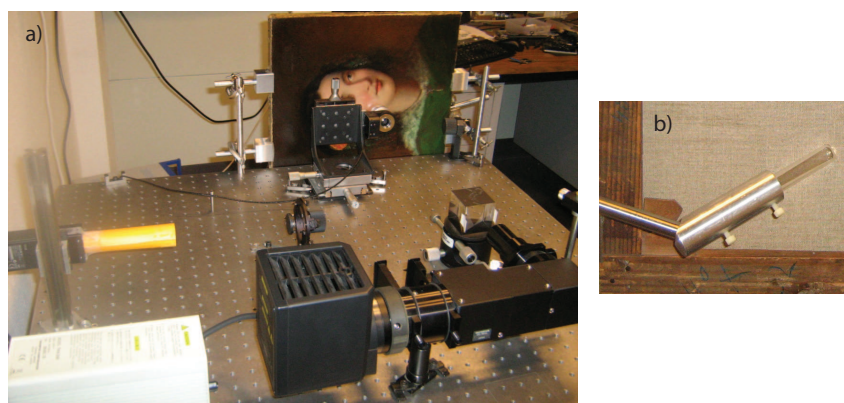


FIGURE 3.9 – (a) Montage OCT pour l'analyse d'une peinture sur toile. (b) Doigt mécanique tendant localement la toile

La **première mesure**, réalisée dans la chevelure, présente la stratigraphie standard d'une peinture. On observe une couche de vernis transparente, sans charges, dont l'interface air/vernis nous apparaît très brillante. On visualise la première couche de peinture par la multitude de taches lumineuses qui correspondent aux pigments. On ne visualise pas de deuxième couche, la première étant probablement trop concentrée en pigments pour laisser passer la lumière. On observe que la couche de peinture n'est pas étalée de manière régulière et la couche de vernis, qui lisse le tout, a donc une épaisseur non uniforme qui varie d'un point à l'autre.

La **deuxième image tomographique** est enregistrée dans le fond marron du tableau. On visualise cette fois une deuxième couche picturale séparée de la première par une couche transparente non clairement identifiée. Il pourrait s'agir d'une couche de colorant ou bien du liant même de la peinture, les pigments ayant migrés lors du dépôt avant séchage complet. La première interface brillante est très lisse, ce qui laisse penser qu'il existe une couche de vernis très fine d'épaisseur de quelques microns recouvrant la peinture.

Sur l'**image tomographique n°3** on visualise une structure originale de la peinture : deux couches transparentes sont séparées par une mince couche de particules et recouvrent une couche de peinture. Les épaisseurs sont variables mais sont estimées de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ et $12\ \mu\text{m}$ respectivement. Il pourrait s'agir de deux couches de vernis séparées par une couche de poussière qui se serait déposée entre les deux passages, peut-être à l'occasion d'une restauration négligée.

La **quatrième mesure**, réalisée sur la fleur, montre la présence d'une lacune au sein même de la couche pigmentaire dont il est possible de déterminer ses dimensions. Il ne peut pas s'agir d'une bulle d'air puisque sinon le contraste d'indice entre l'air et le liant aurait créé une interface visualisable à l'OCT, or on ne visualise pas d'interface. Il doit donc probablement s'agir d'un grumeau de liant qui se serait formé dans le pot du peintre avant même qu'il étale sa peinture.

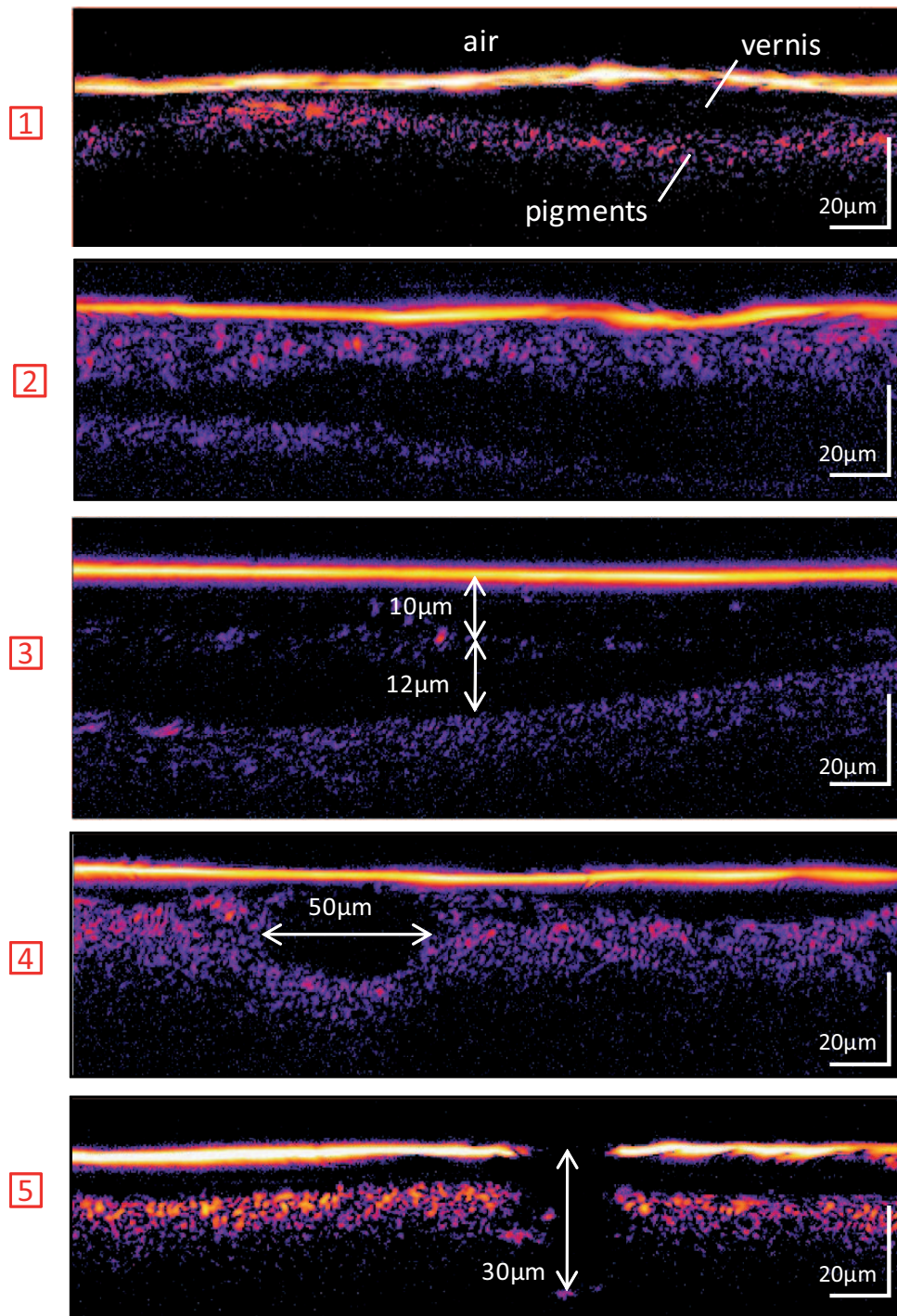


FIGURE 3.10 – Images tomographiques OCT correspondants aux numéros de la figure 3.8. Les images sont en fausses couleurs.

Enfin la **dernière mesure** a été réalisée au niveau d'une craquelure du tableau. On observe une couche de vernis, une couche pigmentaire et une ouverture à l'air libre, recouverte d'aucune interface. La craquelure perce la peinture jusqu'à une profondeur qu'il est possible de déterminer par OCT et estimée à $30\ \mu\text{m}$. L'information résolue en profondeur de l'OCT s'avère ici importante puisque cette information, qui renseigne sur l'état de dégradation de l'oeuvre, ne peut pas être déterminée par l'imagerie 2D haute résolution. De plus, l'évolution de la craquelure peut être suivie par OCT comme l'illustre la reconstruction tomographique à trois dimensions présentée sur la figure 3.11.

Pour la première fois avec notre dispositif OCT une analyse structurale de la peinture a été réalisée sur une peinture sur toile avec une résolution de l'ordre du micromètre dans toutes les directions. On visualise les couches de vernis, transparentes, et les pigments. On observe que la structure des couches picturales change grandement d'un point à l'autre du tableau. La mesure OCT renseigne alors sur les épaisseurs des différentes couches ainsi que sur l'état de dégradation. Les principales difficultés sont d'ordre mécanique (vibrations).

L'analyse du restaurateur sur l'oeuvre pourrait permettre d'approfondir un certain nombre d'hypothèses formulées à partir de l'imagerie OCT mais laissées en suspens : qu'en est-il véritablement des lacunes, s'agit-il de poussières ou de pigments, que peut-on dire de la composition des matériaux? La possibilité d'une mesure spectroscopique par OCT se trouve ici motivée.

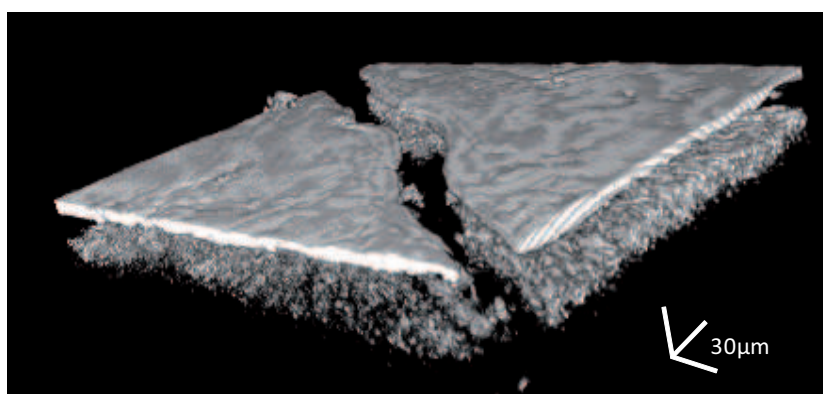


FIGURE 3.11 – Reconstruction 3D de la craquelure (image tomographique n°5)

3.8 Conclusion

Nous disposons d'un montage OCT *plein champ* en configuration Mirau donnant une résolution latérale de l'ordre du micron. Un nouvel objectif (Leica, $\times 20$, $NA = 0.4$), disposant de séparatrices de quatre réflectivités différentes, a été implanté et montre une amélioration du contraste d'interférence. La source de lumière est une lampe halogène émettant dans le visible et le spectre de la source effec-

tive est centré autour de $\lambda = 620 \text{ nm}$ avec une largeur à mi-hauteur de 180 nm , ce qui conduit à une résolution axiale mesurée de $1 \mu\text{m}$. Associé à un illuminateur Köhler, le champ illuminé et imagé sur la caméra est de l'ordre de $150 \times 200 \mu\text{m}^2$. Les images tomographiques OCT sont reconstruites numériquement à partir d'un algorithme de Larkin, ce qui fixe le pas de la platine piézo-électrique à 75 nm (pour l'imagerie). A chaque pas en z on moyenne sur $N = 15$ images, ce qui conduit à une sensibilité de montage de 85 dB et à un temps d'acquisition d'environ 10 mn pour sonder $30 \mu\text{m}$ de profondeur.

L'analyse spectroscopique est réalisée à partir d'un algorithme de FFT. Le calcul fait intervenir une fenêtre de Hanning dont la taille est inversement proportionnelle à la résolution spectrale en longueur d'onde, pouvant varier dans notre cas de 8 à 50 nm suivant le domaine spectral. On utilise la technique du *bourrage de zéros* afin d'interpoler les spectres avec un faible pas en longueur d'onde (1 ou 2 nm).

Le dispositif a ensuite été appliqué à l'analyse par imagerie d'une peinture sur toile, et ce pour la première fois. Des contraintes mécaniques (vibrations, encombrement) provenant de l'objet lui-même ont été relevées et solutionnées. L'analyse OCT montre une structure des couches picturales très différente d'un endroit à l'autre, ce qui a conduit à formuler des hypothèses sur l'état du tableau mais qui doivent être complétées par le regard expert du restaurateur de patrimoine.

Il en résulte un dispositif adapté à l'étude des pigments. Validé dans le cadre de l'imagerie il s'agit maintenant d'exploiter les possibilités spectroscopiques dont l'implémentation numérique a été ici décrite.

Chapitre 4

Correction spectrale due aux effets d'ouverture plein champ

L'utilisation en OCT plein champ d'un objectif interférentiel, défini par son ouverture numérique, conduit à des effets d'ouverture dont les conséquences sont doubles. D'une part nous avons vu que l'interférogramme est modulé par une enveloppe de cohérence spatiale, ce qui nous avait conduit à définir la résolution axiale non pas à partir de la cohérence temporelle de la source uniquement mais aussi en fonction des paramètres géométriques de l'objectif; cet effet avait été théoriquement étudié dans le paragraphe 2.2.3. D'autre part le terme oscillant de l'interférogramme est modulé par un facteur dépendant lui aussi des paramètres géométriques. Dans cette partie on s'intéresse aux effets d'ouverture sur ce terme en particulier, de manière théorique et expérimentale. Nous nous intéresserons alors aux modifications que ces effets entraînent sur l'analyse spectroscopique par OCT. Nous validerons alors la mesure de réflectivité plein champ sur des échantillons considérés comme plans.

Dans un premier temps et en se limitant à la seule mesure interférométrique nous étudierons ces effets d'ouverture numérique en lumière monochromatique, théoriquement d'abord puis expérimentalement avec une source laser (4.1). Les modifications interférométriques entraînent des modifications sur la reconstruction spectrale, conduisant à des erreurs sur l'analyse spectroscopique qu'il conviendra de définir (4.2). En particulier nous établirons un protocole de correction spectrale afin d'obtenir une mesure indépendante des paramètres géométriques de l'objectif. Outre la dépendance avec ces paramètres nous montrerons expérimentalement que le décalage spectroscopique dépend quadratiquement du point d'observation dans le champ (4.3). Ceci nous conduira à définir un nouveau protocole afin de réaliser une mesure indépendante du point d'observation. Celui-ci sera ensuite testé pour valider avec succès la mesure de réflectivité d'un échantillon d'or plan (4.4). Nous montrerons alors que nous avons amélioré la reproductibilité des résultats sur tout le champ de mesure d'un facteur deux. Enfin, nous vérifierons la possibilité de réaliser une mesure spectroscopique résolue spatialement sur un échantillon surfacique d'or et de silicium dont la réflectivité dépend du point d'observation (4.5).

4.1 Effets d'ouverture : lumière monochromatique

4.1.1 Effets de l'ouverture numérique sur l'interfrange

L'objet de cette partie est d'étudier dans un premier temps l'influence de l'ouverture numérique sur la mesure interférométrique en lumière monochromatique.

Théoriquement dans l'équation 2.6 nous avons déterminé le signal d'interférence à la pulsation ω pour un objectif de faible ouverture numérique NA . On rappelle ici son expression :

$$\Delta I(\omega, z) \approx \pi \sqrt{R_M} S(\omega) \sqrt{R_S(\omega)} \times \underbrace{\frac{\sin[kz(\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})]}{kz(\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})}}_{\text{enveloppe}} \times \underbrace{\cos[kz(\cos \theta_{min} + \cos \theta_{max}) - \phi]}_{\text{interférences}} \quad (4.1)$$

Le terme d'interférence est modulé par un terme d'enveloppe dont la largeur à mi-hauteur a été calculée dans l'équation 2.7. On avait vu alors que pour les objectifs de forte ouverture numérique la résolution axiale était déterminée par l'effet de cohérence spatiale introduite par l'objectif et non par la cohérence temporelle de la source. Ici on s'intéresse particulièrement au terme d'interférence.

D'après 4.1 le terme d'interférence oscille avec un interfrange i qui dépend de la longueur d'onde d'illumination λ et des paramètres géométriques de l'objectif, θ_{min} et θ_{max} :

$$i = \frac{\lambda}{2} \frac{2}{\cos \theta_{min} + \cos \theta_{max}}$$

Par analogie avec la *longueur d'onde d'illumination* λ on définit la *longueur d'onde apparente* $\Lambda = 2 \times i$. On définit aussi le facteur β qui correspond au rapport entre longueur d'onde apparente et longueur d'onde d'illumination :

$$\beta = \frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{2}{\cos \theta_{min} + \cos \theta_{max}} \quad (4.2)$$

Le facteur β est plus grand que l'unité. Il en résulte un interfrange $i \geq \frac{\lambda}{2}$ et une longueur d'onde apparente $\Lambda \geq \lambda$ plus grands que ce qu'on obtiendrait avec un interféromètre de Michelson illuminé avec un faisceau de lumière parallèle ($NA = 0$, $i = \frac{\lambda}{2}$, $\Lambda = \lambda$). Cette expression est valable pour des objectifs de Mirau ou de Linnik ($\theta_{min} = 0$) de faible ouverture numérique ($NA \leq 0.6$). Avec $NA = 0.4$, $\theta_{max} = \arcsin(NA)$ et en prenant $\theta_{min} = 0$ on trouve théoriquement $\beta = 1.044$.

Dans la littérature ces effets d'ouverture numérique ont largement été étudiés. Le facteur β est ainsi généralement appelé *NA factor* ou encore *normalized fringe spacing*. Une utilisation standard de la microscopie interférentielle consiste à faire de la topologie de surface, en mesurant les différences de hauteurs d'un échantillon à partir de mesures interférométriques. L'interfrange étant modulé par un facteur β la mesure est préalablement calibrée sur un échantillon de référence présentant une marche

de hauteur connue, ce qui revient à mesurer β . Dans le cas d'objectifs de faible ouverture numérique des mesures de β ont été réalisées avec des sources laser, quasi-monochromatiques (à arc) et à spectre large (filament) [Tolmon and Wood, 1956, Creath, 1989, Biegen, 1989, Dubois et al., 2000]. Pour une ouverture numérique de 0.4 les valeurs de β sont déterminées entre 1.021 et 1.044.

Les différences de valeurs constatées d'une expérience à l'autre, réalisées avec des sources différentes, laissent supposer que le facteur β ne dépend pas uniquement du paramètre géométrique θ_{max} mais aussi des propriétés de cohérence spatiale de la source. On peut aussi signaler que l'ouverture numérique indiquée par le fabricant n'est pas nécessairement exacte même si de petites différences ne sauraient justifier de si grands écarts entre les mesures de la littérature. Cependant de récents travaux théoriques ont établi une dépendance entre le facteur β et le degré de cohérence spatiale de la source [Abdulhalim, 2006] ainsi qu'en fonction de la forme de la source (filament, circulaire) [Wan et al., 2004], ce qui conforte l'idée que le facteur d'ouverture numérique β ne dépend pas uniquement de l'objectif mais aussi de la source.

Dans le cas d'objectifs de forte ouverture numérique, des effets d'ordres plus élevés se rajoutent à la détermination de β , qui ne dépend pas uniquement des paramètres géométriques de l'objectif mais aussi de la topographie de l'échantillon [Schulz and Elssner, 1991].

4.1.2 Mesure expérimentale avec source laser

On cherche à rendre compte par l'expérience des effets d'enveloppe et d'interfrange décrits respectivement dans les parties 2.2.3 et 4.1.1. On souhaite déterminer expérimentalement le facteur β et plus particulièrement la valeur de l'angle θ_{min} , non spécifiée par le fabricant.

La source halogène ainsi que l'illuminateur Köhler sont remplacés par une source laser He-Ne (JDS Uniphase, 1103P, puissance 4mW). Un schéma du montage est représenté sur la figure 4.1. Le faisceau est épuré spatialement à l'aide d'un trou de filtrage et le faisceau est agrandi à l'aide d'une lentille convergente. La longueur d'onde d'illumination est $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. L'échantillon est une lame de verre.

- **Observation expérimentale**

La source étant ponctuelle le dispositif n'est pas utilisé dans son mode plein champ et la mesure est donc ponctuelle sur la lame de verre. On enregistre et on trace sur la figure 4.2 (points) l'interférogramme suivant z , avec un pas d'échantillonnage de 10 nm ($z < 0$ est du côté objectif).

On observe un interférogramme dont l'enveloppe des franges d'interférence a pour largeur à mi-hauteur 5.6 μm , valeur du même ordre de grandeur que l'enveloppe théorique d'un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.4$ avec $\theta_{min} = 0$, calculé avec la formule 2.7 et valant 4.5 μm .

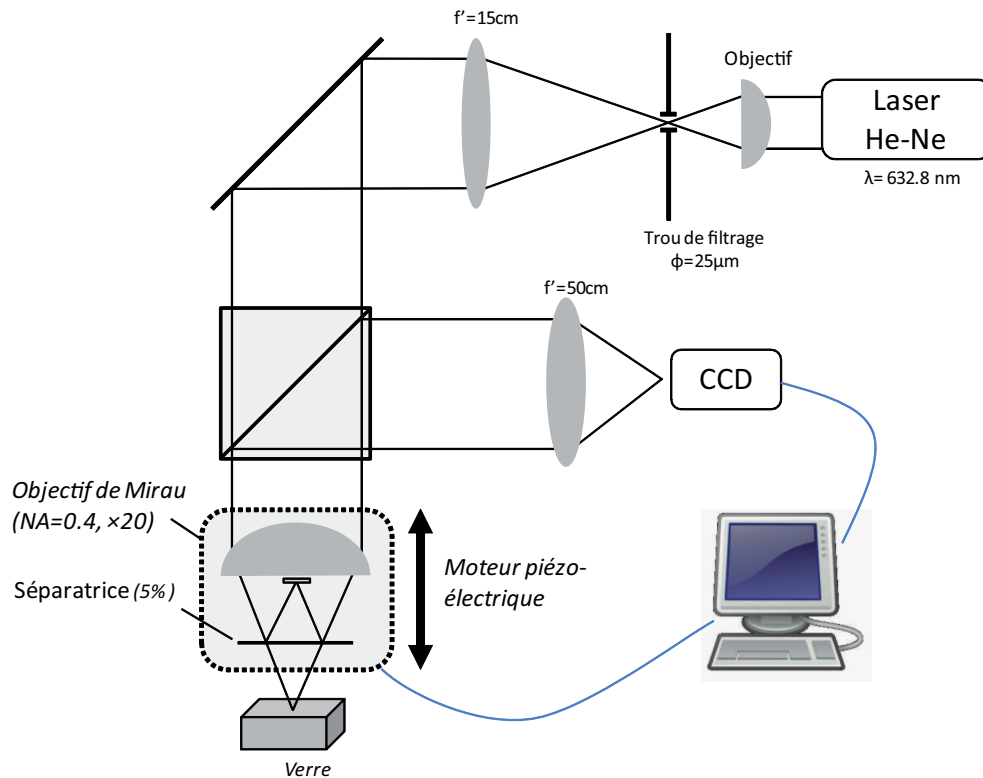


FIGURE 4.1 – Dispositif d'OCT avec une source laser He-Ne

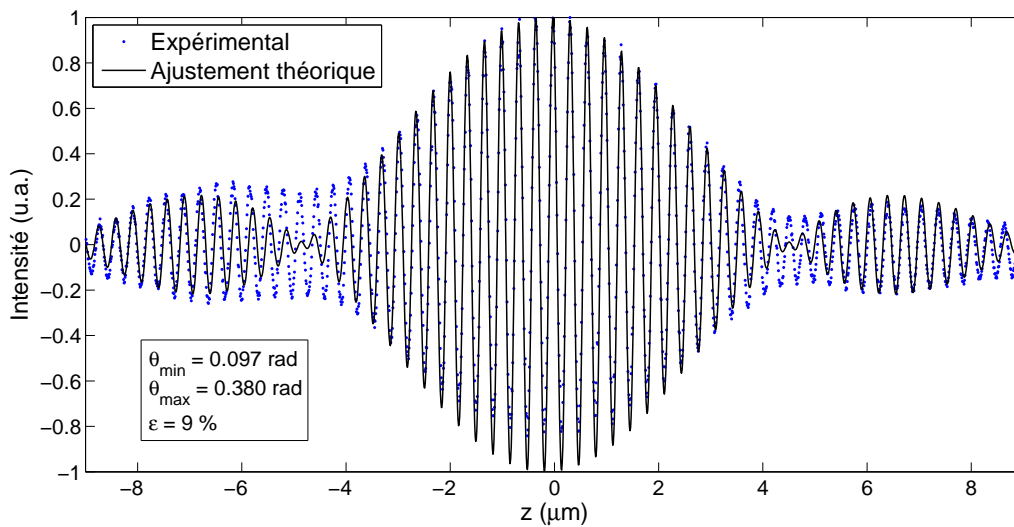


FIGURE 4.2 – Interférogramme expérimental (points) obtenu sur une lame de verre avec une source laser et ajustement théorique (traits pleins)

On observe d'autre part que l'interférogramme est asymétrique puisque les valeurs pour $z < 0$ sont supérieures aux valeurs $z > 0$, ce qu'on attribue à l'aberration sphérique introduite par l'objectif de Mirau.

On mesure expérimentalement un interfrange de 322 nm , soit une longueur d'onde apparente $\Lambda = 644 \text{ nm}$ plus grande que la longueur d'onde d'illumination $\lambda_o = 632.8 \text{ nm}$.

- **Ajustement par un modèle théorique**

Pour déterminer les paramètres θ_{min} et θ_{max} de notre montage on effectue un ajustement au sens des moindres carrés par un modèle théorique de l'interférogramme expérimental avec la formule 4.1. Les paramètres de l'ajustement sont θ_{min} , θ_{max} , ϕ_o et z_o . Ces deux derniers paramètres tiennent compte du défaut de centrage de l'interférogramme en z , dont la position $z = 0$ n'est pas rigoureusement bien définie. La phase ϕ_o est le déphasage à la réflexion, supposé constant. Ces paramètres ne sont donc utiles que pour le calcul et ne sont pas des paramètres physiques pertinents. La courbe ajustée est tracée sur la figure 4.2 (traits pleins).

La courbe expérimentale est globalement bien reproduite, avec un écart résiduel $\epsilon = 9\%$, ce qui est satisfaisant. En dehors du plan focal, le système présente a priori des aberrations ce qui expliquerait que les noeuds de l'enveloppe ne s'annulent pas en $z = -4,8 \mu\text{m}$ et $z = 4,5 \mu\text{m}$. Notons que le modèle utilisé a ses propres limites et que certains paramètres expérimentaux, dont les aberrations du montage, ne sont pas pris en compte.

Avec le résultat de l'ajustement on détermine les paramètres $\theta_{min} = 0.097 \text{ rad}$ et $\theta_{max} = 0.380 \text{ rad}$. La valeur de θ_{max} est cohérente avec une ouverture numérique de 0,4 ($NA = \sin(0.380) = 0.37$) et celle de θ_{min} avec l'estimation géométrique de la taille du miroir interne ($\approx 2 \text{ mm}$). Avec l'équation 2.7 on calcule une largeur à mi-hauteur de l'enveloppe de cohérence spatiale $FWHM \approx 5.5 \mu\text{m}$, valeur cohérente avec la mesure effectuée sur l'interférogramme expérimental.

On obtient alors expérimentalement, avec les valeurs déterminées par l'ajustement théorique, le facteur d'ouverture numérique β :

$$\beta = \frac{2}{\cos(0,097) + \cos(0,38)} \approx 1,0395$$

4.1.3 Conclusion

Dans le cas d'un objectif de Mirau, l'interférogramme présente un interfrange qui dépend d'un facteur d'ouverture numérique, β . Ce facteur est théoriquement formulé dans le cas d'un objectif de Mirau de faible ouverture et ne dépend a priori que des paramètres θ_{min} et θ_{max} . L'angle θ_{min} est défini par l'obstruction des rayons paraxiaux par le miroir de référence et l'angle θ_{max} est défini par

l'ouverture numérique de l'objectif.

Expérimentalement on a mesuré l'interférogramme obtenu sur une lame de verre avec un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). La mesure a fait l'objet d'un ajustement théorique au sens des moindres carrés et nous avons alors déterminé les paramètres géométriques $\theta_{min} \approx 0.10 \text{ rad}$ et $\theta_{max} = 0.38 \text{ rad}$.

En accord avec la théorie, l'interfrange obtenu avec notre objectif de Mirau est surestimé d'un facteur $\beta \approx 1.040$ par rapport à la longueur d'onde d'illumination. On peut remarquer qu'à ouverture numérique égale le facteur d'ouverture numérique est légèrement plus faible pour un interféromètre de Linnik ($\theta_{min} = 0$) que de Mirau ($\theta_{min} \neq 0$).

4.2 Effets d'ouverture : spectroscopie en lumière blanche

Les effets d'ouverture numérique ont été étudiés en lumière monochromatique. On s'intéresse maintenant aux conséquences de ces effets sur la mesure spectroscopique par transformée de Fourier en lumière blanche.

4.2.1 Approche théorique des effets d'ouverture en lumière blanche

L'interférogramme en lumière blanche résulte de la somme des contributions de chaque composante fréquentielle du spectre de la source. En utilisant l'équation 2.6 il s'écrit donc en fonction de la variable Z (on rappelle $Z = 2 \times z$) :

$$\Delta I(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} \pi \sqrt{R_M} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \times \frac{\sin \left[k \frac{Z}{2} (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}) \right]}{k \frac{Z}{2} (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})} \times \cos \left(2\pi \sigma \frac{Z}{\beta} - \phi \right) d\sigma \quad (4.3)$$

Or nous avons vu dans la partie 2.2.3 que l'interférogramme est limité par la cohérence temporelle de la source et non par la cohérence spatiale de l'objectif. La figure 4.3 compare l'enveloppe de cohérence spatiale (calculée avec $\theta_{min} = 0.10 \text{ rad}$, $\theta_{max} = 0.38 \text{ rad}$ et $\lambda = 630 \text{ nm}$) avec un interférogramme calculé en lumière blanche. Le terme d'enveloppe a une variation lente en fonction de λ et sa largeur est plus grande que la zone de signal. On fait alors l'approximation suivante :

$$\frac{\sin \left[k \frac{Z}{2} (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}) \right]}{k \frac{Z}{2} (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})} \approx 1 \quad (4.4)$$

L'interférogramme en lumière blanche de l'équation 4.3 se ré-écrit donc plus simplement :

$$\Delta I(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} \pi \sqrt{R_M} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \times \cos \left(2\pi \sigma \frac{Z}{\beta} - \phi \right) d\sigma \quad (4.5)$$

Soit la fonction $f(Z)$ et soit $\tilde{f}(\sigma)$ sa transformée de Fourier, on sait qu'une dilatation dans un

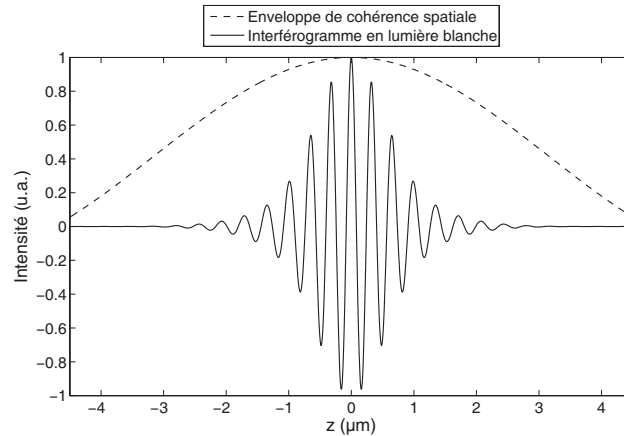


FIGURE 4.3 – Enveloppe de cohérence spatiale comparée à un interférogramme en lumière blanche

domaine entraîne une contraction dans le domaine conjugué :

$$f\left(\frac{Z}{\alpha}\right) \xrightarrow{TF} |\alpha| \tilde{f}(\alpha \times \sigma), \alpha \neq 0$$

L'équation 4.5 s'écrit donc en termes de transformée de Fourier :

$$|\text{TF}[\Delta I(Z)](\sigma)| \propto \frac{1}{2} \sqrt{R_M} S(\beta\sigma) \sqrt{R_S}(\beta\sigma) \quad (4.6)$$

Par la suite on préférera tracer les spectres en fonction de la longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{\sigma}$. L'équation 4.6 s'écrit alors :

$$\boxed{|\text{TF}[\Delta I(Z)](\lambda)| \propto S\left(\frac{\lambda}{\beta}\right) \sqrt{R_S}\left(\frac{\lambda}{\beta}\right)} \quad (4.7)$$

Avec un objectif de Mirau la mesure spectrale correspond donc à la mesure classique que l'on obtiendrait avec un interféromètre de Michelson en faisceau parallèle (équation 3.5) avec une largeur spectrale dilatée d'un facteur $\beta > 1$.

4.2.2 Simulation de reconstruction spectrale

On cherche à avoir une idée plus précise, en suivant un exemple concret, des modifications engendrées par l'ouverture numérique sur la mesure spectrale pour en particulier se rendre compte de l'importance du phénomène. On réalise ici deux simulations tenant compte de tout le processus de mesure (acquisition interférométrique puis analyse spectrale) : une est réalisée dans le cas d'une faible ouverture numérique ($NA < 0.6$, notre cas) et l'autre dans le cas d'une forte ouverture numérique ($NA > 0.6$).

- Simulation dans le cas d'une faible ouverture numérique

Si l'échantillon est une lame de verre, alors R_S est supposé indépendant de λ dans le visible. D'après l'équation 4.7 on mesure donc par transformée de Fourier le spectre $S_{mes}(\lambda)$ relié au spectre réel de la source $S(\lambda)$ par l'équation suivante :

$$S_{mes}(\lambda) = S\left(\frac{\lambda}{\beta}\right) \propto |\text{TF}[\Delta I(Z)](\lambda)| \quad (4.8)$$

On prend pour modèle de source $S(\lambda)$ le spectre mesuré par OCT et présenté sur la figure 3.3. On utilise les paramètres $\theta_{min} = 0.10 \text{ rad}$ et $\theta_{max} = 0.38 \text{ rad}$ déterminés expérimentalement dans la partie 4.1.2 et enfin on utilise l'équation 4.1, déterminée dans le cadre des petits angles, pour simuler l'obtention de l'interférogramme en lumière blanche avec l'objectif de Mirau, que l'on trace sur la figure 4.4(a).

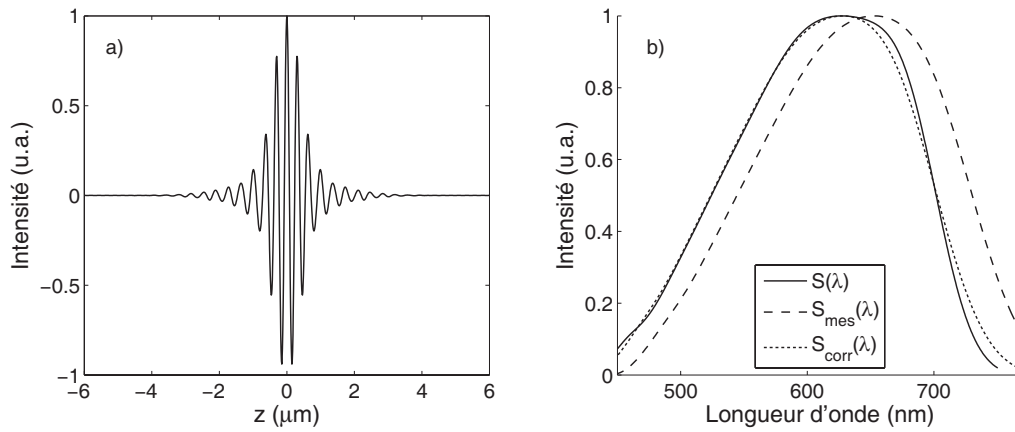


FIGURE 4.4 – Simulation d'une mesure spectrale avec un objectif de Mirau. (a) Interférogramme simulé avec $\theta_{min} = 0.10 \text{ rad}$ et $\theta_{max} = 0.38 \text{ rad}$. (b) Spectre réel de la source $S(\lambda)$, mesure spectrale par transformée de Fourier $S_{mes}(\lambda)$, et mesure corrigée spectralement S_{corr} avec $\beta = 1,0397$.

On calcule ensuite $S_{mes}(\lambda)$ en suivant les étapes de reconstruction spectrale détaillées dans 3.6. Plus particulièrement on utilise une fenêtre de Hanning de taille $L_{OCT} = 12 \mu\text{m}$, ce qui d'après le tableau 3.1 nous donne une résolution spectrale $\delta\lambda = 8 \text{ nm}$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$ et $\delta\lambda = 23 \text{ nm}$ à $\lambda = 750 \text{ nm}$. $S_{mes}(\lambda)$ est tracé sur la figure 4.4.

Comme prévu on observe que le spectre S_{mes} est dilaté par rapport au spectre réel de la source S . En première approximation cette dilatation se traduit par un décalage spectral de l'ordre de 30 nm vers les grandes longueurs d'onde. Au regard de la résolution spectrale la forme générale du spectre est peu modifiée.

- Simulation dans le cas d'une forte ouverture numérique

La même simulation est réalisée dans le cas des fortes ouvertures numériques $ON = 0.7$ et $ON = 0.9$. On utilise alors l'équation 2.5 qui ne fait l'objet d'aucune approximation aux petites angles pour calculer l'interférogramme ($\theta_{min} = 0$ et $\theta_{max} = \arcsin(ON)$). La mesure spectrale $S_{mes}(\lambda)$ est calculée et tracée sur la figure 4.5 dans chacun des cas.

Sans surprise la mesure spectrale est bien plus dilatée que dans le cas d'une faible ouverture numérique. En particulier les spectres mesurés sont davantage décalés vers les hautes longueurs d'onde lorsque l'ouverture numérique augmente. D'autre part le spectre est davantage déformé qu'avec $NA = 0,4$, en particulier pour les points de mesure aux grandes longueurs d'onde.

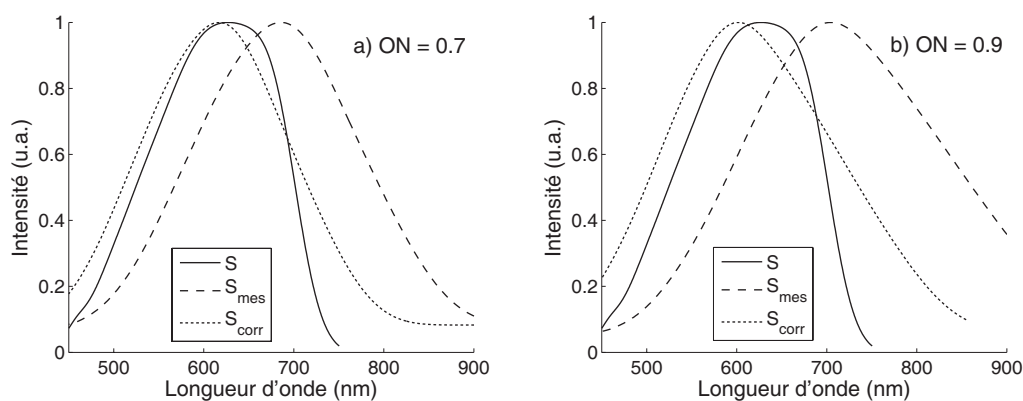


FIGURE 4.5 – Simulation de reconstruction spectrale dans le cas de fortes ouvertures numériques : (a) $ON=0.7$ et (b) $ON=0.9$. On trace à chaque fois le spectre réel de la source $S(\lambda)$, le spectre mesuré $S_{mes}(\lambda)$ et le spectre corrigé $S_{corr}(\lambda)$.

Deux effets doivent être distingués. D'une part on rappelle que la résolution spectrale est fonction décroissante de la longueur d'onde. Donc, plus les effets d'ouverture numérique sont importants, plus la mesure spectrale pâtit de la dégradation de la résolution spectrale à mesure qu'on se décale vers les grandes longueurs d'onde.

D'autre part, lorsque l'ouverture numérique augmente, la cohérence temporelle n'est plus le seul phénomène limitant car la cohérence spatiale intervient et l'approximation de l'équation 4.4 n'est plus valable. On conclut aisément que la mesure spectrale en ressort déformée.

Qu'il s'agisse d'une faible ou d'une forte ouverture numérique la mesure spectrale est altérée d'une manière non négligeable. Dans le cas de notre objectif de Mirau cela se traduit essentiellement par un décalage spectral de l'ordre de 30 nm vers les grandes longueurs d'onde, ce qui introduit un biais dans la mesure spectroscopique.

4.2.3 Effet d'une inclinaison de l'échantillon

Les paragraphes précédents supposaient un échantillon dont la surface est orthogonale à l'axe optique. Or lorsque l'échantillon est incliné d'un angle θ_o cela revient à réduire l'ouverture numérique effective d'illumination. Comme l'illustre la figure 4.6 le dernier rayon limitant le cône d'ouverture incident sera réfléchi par l'échantillon à l'angle $\theta_{max} - \theta_o$. L'ouverture numérique effective s'écrit alors [Creath, 1989] :

$$ON_{eff} = \sin(\theta_{max} - \theta_o)$$

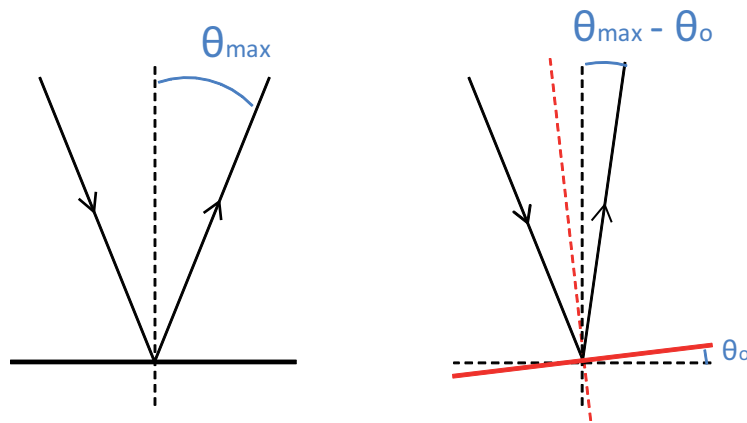


FIGURE 4.6 – Effet d'un tilt de l'échantillon sur l'ouverture numérique effective

Cela revient donc à modifier le facteur d'ouverture β , qui est fonction de l'ouverture numérique, et à le réduire de sa valeur nominale. Il en ressort une mesure spectroscopique biaisée. Cet effet avait déjà été observé expérimentalement avec l'ancienne version de notre dispositif, où il avait été montré que plus l'échantillon était incliné moins le spectre mesuré par OCT était décalé vers les hautes longueurs d'onde [Latour, 2007]. Dans toutes les mesures de cette partie nous considérerons des échantillons non inclinés. Notons que cet effet ne sera pas considéré dans le cas des particules de pigment dans la mesure où un modèle d'interaction purement géométrique n'est pas adapté à leur étude.

4.2.4 Protocole de correction spectrale

L'utilisation d'un objectif interférentiel introduit donc des erreurs spectroscopiques importantes qu'il convient de corriger afin d'effectuer des mesures spectroscopiques exactes.

Nous proposons ici un protocole de correction spectral, simple, à appliquer pour toute mesure spectroscopique réalisée par OCT. Il consiste en une contraction du spectre mesuré $S_{mes}(\lambda)$ par le facteur β en suivant l'équation suivante :

$$S_{corr}(\lambda) = S_{mes}(\beta\lambda) \quad (4.9)$$

On obtient alors le spectre corrigé $S_{corr}(\lambda) = S(\lambda)$ d'après l'équation 4.8. Cette correction suppose donc de connaître le facteur β .

On applique cette correction d'échelle sur les spectres S_{mes} simulés dans la partie 4.2.2 avec la valeur de β déterminée dans la partie 4.1.2 ($\beta \approx 1.040$). On trace les spectres corrigés S_{corr} sur les figures 4.4(b) et 4.5(a,b).

Dans la première simulation (figure 4.4), qui traite notre cas de faible ouverture numérique, le spectre corrigé est très proche du spectre réel de la source : les maxima coïncident et l'allure du spectre source est correctement reconstruite, la correction est donc satisfaisante. On note cependant que les points de mesure au-delà de 600 nm s'écartent légèrement des valeurs du spectre réel, ce qui est attribué au fait que la résolution spectrale du spectre corrigé à la longueur d'onde λ correspond à la résolution spectrale du spectre mesuré à la longueur d'onde $\beta\lambda$, qui est plus grande. Ces variations restent petites compte tenu de la résolution spectrale dans cette partie du spectre ($\delta\lambda \approx 15\text{ nm}$).

Dans le cas des fortes ouvertures numériques (fig.4.5) la correction n'est clairement plus adaptée. Outre le même problème de résolution spectrale qui se reporte sur le spectre corrigé, les pentes de S_{mes} ainsi que son maximum ne correspondent pas. Le protocole de correction spectrale n'est pas adapté à la mesure spectrale dans le cas d'objectifs de forte ouverture numérique.

4.2.5 Conclusion

Les effets de l'ouverture numérique sur l'analyse par spectroscopie de Fourier se traduisent par une dilatation du spectre mesuré d'un facteur β . L'ouverture numérique peut être définie soit par l'objectif lui-même soit par l'échantillon et l'objectif lorsque celui-ci est incliné. En première approximation on peut considérer cette dilatation comme un décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde. Avec les paramètres géométriques de notre objectif de Mirau, déterminés expérimentalement dans la partie 4.1.2, on calcule un décalage spectral de l'ordre de 30 nm .

Pour obtenir une mesure spectrale exacte on établit alors un protocole de correction spectrale, consistant en un changement d'échelle des longueurs d'onde par le facteur β , supposé connu. Il en résulte un spectre corrigé correspondant de manière satisfaisante au spectre réel.

Il est montré ici que le principe de la correction spectrale est adaptée pour les dispositifs de faible ouverture numérique, et donc en particulier le nôtre, mais ne saurait convenir dans le cas contraire.

4.3 Variation dans le champ du facteur d'ouverture effectif

Jusqu'à présent le facteur d'ouverture β a été étudié et déterminé dans le cadre d'une mesure ponctuelle avec une source de lumière monochromatique cohérente spatialement. Or le caractère plein champ de la mesure interférentielle, obtenue maintenant avec une source incohérente spatialement, conduit à considérer un nouveau phénomène : le facteur β , et donc les erreurs spectroscopiques, dépendent du point d'observation dans le champ.

4.3.1 Etude des variations en lumière quasi-monochromatique incohérente spatialement

- Montage expérimental

Dans un premier temps on étudie le phénomène avec une source quasi-monochromatique dont les propriétés de cohérence spatiale sont identiques à celles de la source halogène, cela afin de quantifier ces effets plein champ au plus près de la configuration de mesure du dispositif.

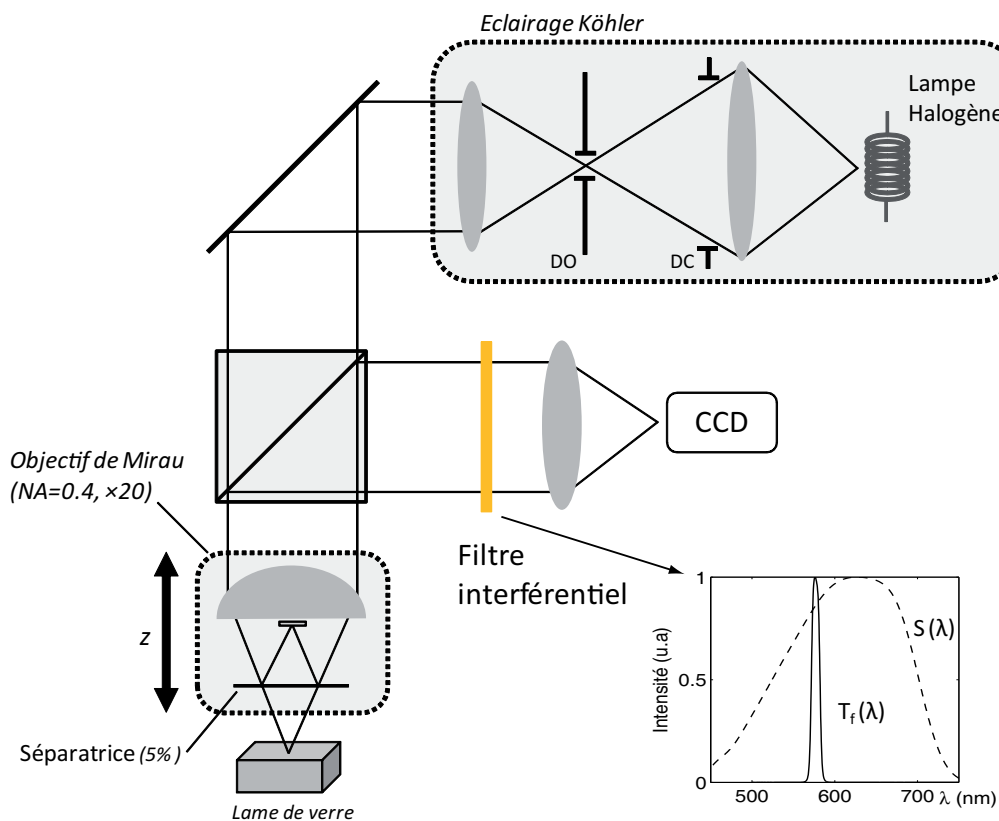


FIGURE 4.7 – Montage d'OCT plein champ en lumière quasi-monochromatique. Le spectre de transmission du filtre est tracé ainsi que le spectre de la source.

La source de lumière est donc la lampe halogène, associée à l'illuminateur Köhler, et un filtre interférentiel est simplement disposé devant la caméra. Son spectre de transmission $T_f(\lambda)$, mesuré avec

un spectromètre (Cary 5000), a une longueur d'onde centrale $\lambda_o = 576 \text{ nm}$ et une largeur à mi hauteur $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$. L'échantillon est une lame de verre, de réflectivité supposée constante dans tout le visible. Le schéma du montage ainsi que le spectre de transmission du filtre et le spectre de la source (déjà mesuré sur la figure 3.3) sont présentés sur la figure 4.7.

Après avoir réalisé l'acquisition plein champ on obtient une pile d'images (xyz). On considère le plan $y = 0$ et on trace les profils d'intensité suivant z des points situés aux abscisses $x = 0$ et $y = 80 \mu\text{m}$ (voir 4.8). L'interférogramme du profil (a) est enregistré au centre du champ et tracé sur la figure 4.9(a). L'interférogramme du profil (b) est mesuré à $80 \mu\text{m}$ du centre et est tracé sur la figure 4.9(b).

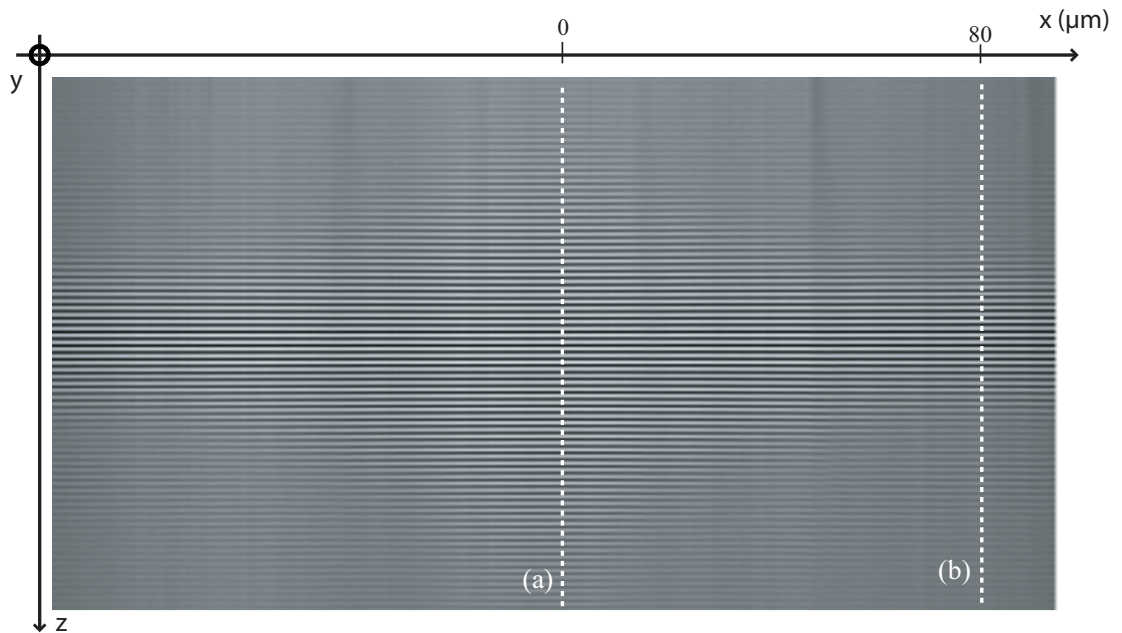


FIGURE 4.8 – Pile d'image OCT visualisée dans le plan $y = 0$. Les profils d'intensité suivant l'axe z , aux abscisses $x = 0$ (profil a) et $x = 80 \mu\text{m}$ (profil b) sont tracés sur la figure 4.9.

• Observation expérimentale

Les deux interférogrammes (en $x = 0$ et $x = 80 \mu\text{m}$), pourtant enregistrés sur le même échantillon avec la même source de lumière, présentent des différences significatives. D'une part on mesure que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'interférogramme au centre du champ est deux fois plus grande que celle de l'interférogramme hors d'axe ; les valeurs mesurées expérimentalement sont regroupées dans le tableau 4.1.

La longueur d'onde apparente $\Lambda_{0\mu\text{m}} = 583 \text{ nm}$ au centre du champ et $\Lambda_{80\mu\text{m}} = 600 \text{ nm}$ à $80 \mu\text{m}$ hors d'axe. Comme prévu par le résultat de la théorie de la partie 4.1.1 la longueur d'onde apparente est plus grande que la longueur d'onde d'illumination, égale à 576 nm dans cette expérience. Cependant

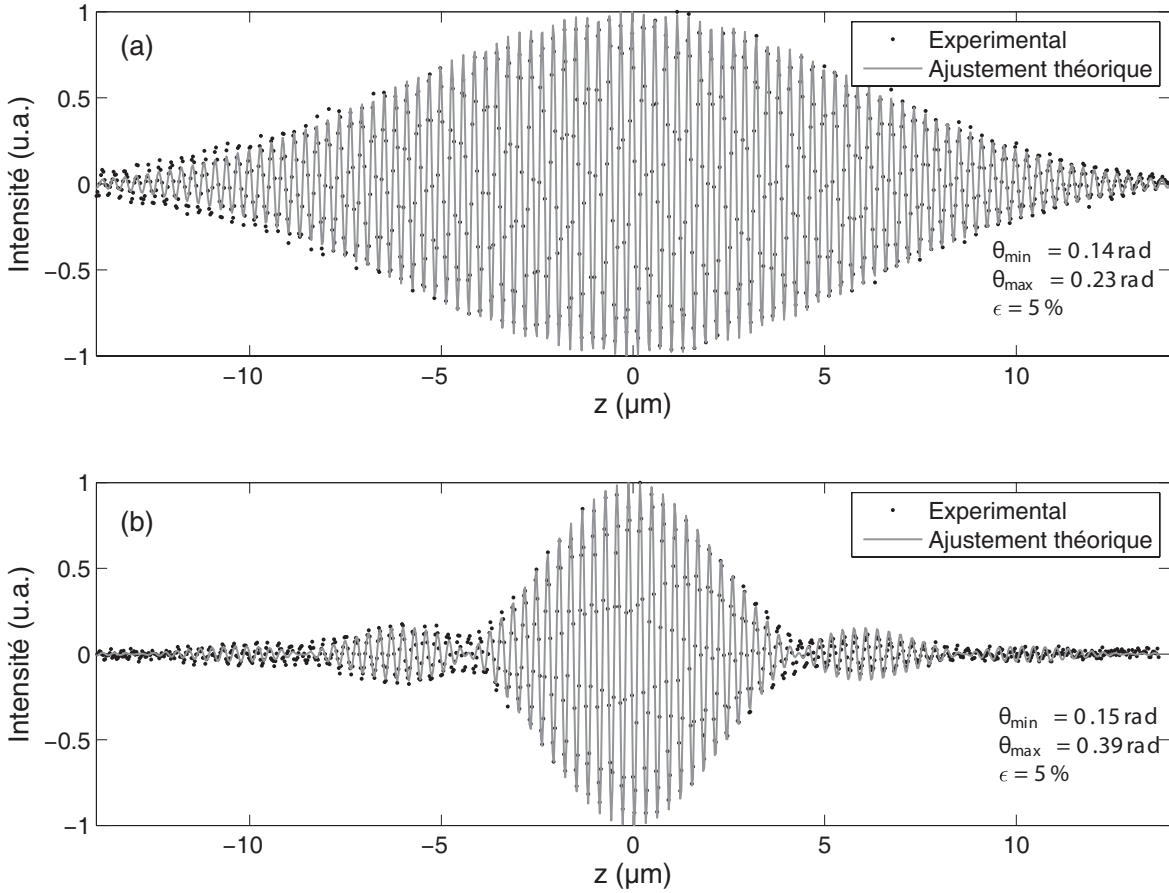


FIGURE 4.9 – (a) Interférogramme en $(x = 0, y = 0)$. (b) Interférogramme en $(x = 80 \mu\text{m}, y = 0)$. Les mesures font l'objet d'un ajustement théorique au sens des moindres carrés. Les paramètres θ_{\min} et θ_{\max} calculés sont indiqués ainsi que l'erreur résiduelle ϵ de l'ajustement.

ces différences de valeurs conduisent à définir deux facteurs $\beta = \frac{\Lambda}{\lambda}$ distincts pour chacun des points d'observation.

• Ajustement par un modèle théorique

Afin d'approfondir l'interprétation de cette observation les deux mesures font l'objet d'un ajustement numérique au sens des moindres carrés avec l'équation 4.10 :

$$\begin{aligned} \Delta I(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} T_f(\sigma) \cos(2\pi\sigma z \cos \theta) \times \cos \theta \sin \theta d\theta d\sigma \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} T_f(\sigma) \frac{\sin[2\pi\sigma z (\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max})]}{2\pi\sigma z (\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max})} \times \cos[2\pi\sigma z (\cos \theta_{\min} + \cos \theta_{\max}) - \phi] d\sigma \end{aligned} \quad (4.10)$$

Puisqu'on travaille en lumière monochromatique on fait ici l'approximation que le spectre de la source est égal au spectre de transmission du filtre, connu : $S(\lambda) \approx T_f(\lambda)$. L'équation 4.10 correspond donc au terme d'interférence obtenu avec un objectif de Mirau avec l'approximation des petits angles

(équation 4.1) et intégré sur tout le spectre lumineux.

Interférogramme	Mesures		Ajustement théorique		
	FWHM	Λ	θ_{min} (rad)	θ_{max} (rad)	β
(a) $x = 0$	$10 \mu m$	$583 nm$	0.14	0.23	1.0184
(b) $x = 80 \mu m$	$5 \mu m$	$600 nm$	0.15	0.39	1.0451

TABLE 4.1 – Mesures et résultats de l'ajustement théorique

De la même manière que pour la mesure réalisée avec le laser dans la partie 4.1.2 le calcul d'ajustement porte sur les paramètres intéressants θ_{min} et θ_{max} mais aussi sur les paramètres ϕ_o et la position à l'origine z_o qui ne font que corriger un défaut de positionnement en $z = 0$. On suppose ϕ_o constant avec la longueur d'onde. Les courbes théoriques sont tracées sur les figures 4.9(a) et (b).

Les modèles théoriques ajustés pour chacune des deux mesures correspondent bien aux courbes expérimentales, avec une erreur résiduelle de 5%, tant au niveau de l'enveloppe que l'interfrange. Les valeurs trouvées pour les paramètres θ_{min} et θ_{max} sont présentées dans le tableau 4.1.

Le paramètre θ_{min} est presque identique pour chacune des courbes. On trouve en effet $\theta_{min} = 0.14$ rad pour la mesure au centre du champ et $\theta_{max} = 0,15$ rad pour la mesure hors d'axe. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la mesure réalisée dans la partie 4.1.2 avec le laser, laquelle avait donné $\theta_{min} = 0.09$ rad.

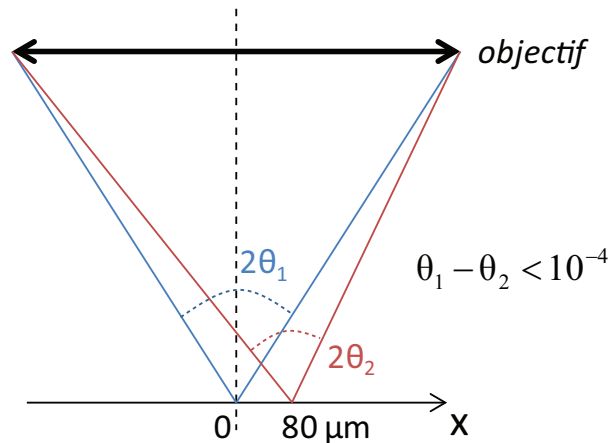


FIGURE 4.10 – Ouverture vue par deux points du champ distants de $80 \mu m$.

Alors que l'angle θ_{min} ne semble pas varier d'un point à l'autre du champ tel n'est pas le cas de l'angle θ_{max} pour lequel on détermine $\theta_{max} = 0.23$ rad au centre du champ et $\theta_{max} = 0.39$ rad à une distance de $80 \mu m$ hors d'axe. Ces valeurs semblent indiquer une variation de l'ouverture numérique dans le champ sont cependant incompatibles avec une telle interprétation puisque l'ouverture numérique varie de moins de 0.001 % pour un point à $80 \mu m$ hors d'axe, comme illustré sur la figure 4.10.

Il ne faut donc pas confondre ici θ_{max} avec l'ouverture numérique de l'objectif, constante dans tout le champ, mais le considérer comme un paramètre de la simulation.

Avec ces paramètres, déterminés par ajustement théorique, on calcule le facteur β dans chacun des cas avec la formule 4.2, déjà employée à plusieurs reprises. On détermine ainsi $\beta \approx 1.018$ au centre du champ et $\beta \approx 1.045$ hors d'axe, c'est-à-dire que ce facteur dépend de la position dans le champ.

4.3.2 Etude sur l'ensemble du champ

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié la variation du facteur β en deux points du champ. Les différences constatées nous conduisent à nous interroger sur la présence de variations de la même nature en tout point du champ de mesure (x, y) . Dans cette partie on cherche donc à tracer la fonction $\beta(x, y)$ et étudier ses variations.

- **Méthode de détermination de $\beta(x, y)$**

Déterminer $\beta(x, y)$ consisterait à mesurer β en chaque point (x, y) du champ, ce qui reviendrait à mesurer β pour chaque pixel de la caméra, soit $380 \times 500 = 190000$ mesures! La méthode de détermination de β jusqu'ici réalisée par ajustement théorique étant très grande consommatrice de temps, elle n'est pas applicable simplement pour autant de points de mesure.

Dans un premier temps on réduit le nombre de points à environ 2000 en n'étudiant qu'un pixel sur dix, ce qui revient à étudier le champ avec une période spatiale d'environ $3 \mu m$. Dans un deuxième temps on simplifie la méthode de mesure de β . La source étant assimilée au spectre de transmission du filtre, qui est quasi-monochromatique, on peut raisonnablement faire l'approximation suivante :

$$S(\lambda) \approx T_f(\lambda) \approx \delta(\lambda - \lambda_o), \quad (4.11)$$

avec λ_o la longueur d'onde centrale du filtre.

Dans ce cas-là d'après l'équation 4.8 il vient, en un point (x, y) du champ :

$$S_{mes}(x, y, \lambda) \approx \delta \left(\frac{\lambda}{\beta(x, y)} - \lambda_o \right) = \delta(\lambda - \beta(x, y)\lambda_o)$$

Avec la mesure de la position du pic de Dirac, situé en $\lambda_{mes}(x, y) = \beta(x, y)\lambda_o$, il est donc possible de déterminer $\beta(x, y)$ par :

$$\boxed{\beta(x, y) = \frac{\lambda_{mes}(x, y)}{\lambda_o}} \quad (4.12)$$

En pratique le spectre de transmission du filtre n'étant pas un pic de Dirac mais un pic de largeur $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$, $\lambda_{mes}(x, y)$ correspond au maximum du spectre mesuré.

- Mesure de $\beta(x, y)$

On mesure ainsi la fonction $\beta(x, y)$ qui est tracée sur la figure 4.11. On obtient alors une courbe de forme concave, ayant une variation quadratique sur tout le champ. La fonction varie d'environ 1.020 au centre jusqu'à 1.05 en bord de champ. Un certain nombre de singularités sont observées sur la courbe, que l'on attribue à des erreurs de mesure.

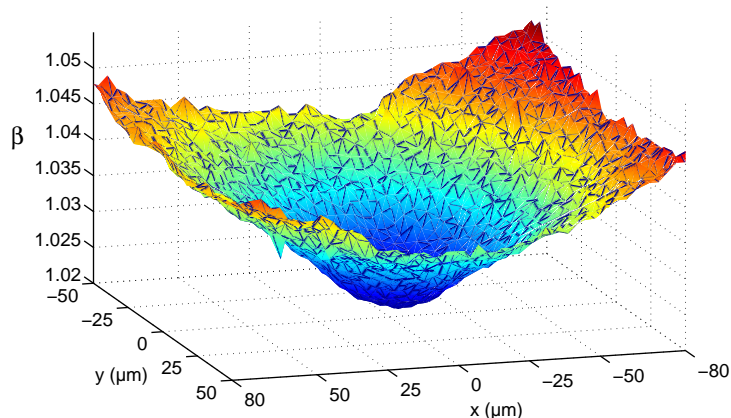


FIGURE 4.11 – Variation dans le champ du facteur β , mesuré à $\lambda = 576 \text{ nm}$.

- Indépendance de $\beta(x, y)$ avec la longueur d'onde

On vérifie d'autre part que la fonction $\beta(x, y)$ est indépendante de la longueur d'onde en réalisant la même expérience à d'autres longueurs d'onde. Pour cela on utilise des filtres interférentiels, dont la largeur à mi-hauteur ne dépasse jamais 10 nm , réparties sur le domaine du visible (532 nm , 576 nm , 616 nm et 636 nm). L'expérience est identique ainsi que la méthode de détermination de β .

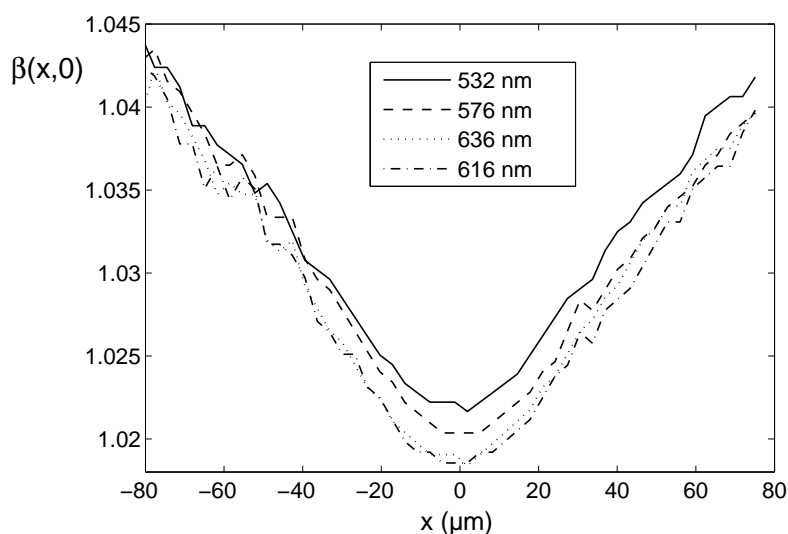


FIGURE 4.12 – Mesure expérimentale de β à différentes longueurs d'onde

On trace sur la figure 4.12 les courbes $\beta(x, 0)$ obtenues pour chaque filtre, qui correspondent à la variation de $\beta(x, y)$ dans le plan $y = 0$. On observe que les variations de β sont presque identiques d'une longueur d'onde à l'autre. On note quelques légères différences suffisamment faibles pour conclure que la fonction $\beta(x, y)$ ne dépend pas de la longueur d'onde, en accord avec l'équation 4.2 qui indique que β ne dépend que de paramètres géométriques. D'autre part, l'approximation consistant à dire que le spectre de la source peut être assimilé au spectre de transmission du filtre trouve ici ses limites (eq. 4.11). En effet, de manière encore plus rigoureuse, il aurait fallu multiplier le spectre de la source halogène par la transmission du filtre pour obtenir le vrai spectre de la source quasi-monochromatique. Le spectre de la source halogène n'étant pas plat il en résulte une erreur de 1 ou 2 nanomètres sur la valeur de λ_0 .

4.3.3 Discussion sur les causes du phénomène observé

A notre connaissance, dans la littérature aucun modèle théorique ne décrit une variation dans le champ du facteur β . Les études qui ont été réalisées, et qui sont présentées dans la partie 4.1.1, ne s'intéressent pas à d'éventuelles variations plein champ et les valeurs sont donc toujours données de manière unique, données vraies pour tout le champ. Plusieurs hypothèses sont ici avancées pour déterminer l'origine de ces variations.

- **Influence de la source**

L'observation expérimentale a montré qu'avec une source incohérente spatialement β était une fonction de (x, y) . Avec une autre source incohérente spatialement et monochromatique (lampe à mercure) un résultat similaire a été trouvé.

En faisant l'expérience avec le laser (4.1.2) la mesure est ponctuelle; cependant en changeant l'angle d'incidence du faisceau sur l'objectif on décale la position de la tache laser et donc le point de mesure dans le champ. En balayant de la sorte tout le champ nous n'avons pas observé de variations significatives de l'interférogramme avec (x, y) , comme illustré sur la figure 4.13 où l'on compare deux interférogrammes obtenus respectivement au centre du champ et $40 \mu m$ hors d'axe et qui sont similaires. En comparant avec la figure 4.9 on observe que l'enveloppe de l'interférogramme ne varie pas d'un point à l'autre du champ.

Cette considération expérimentale laisse donc penser que la cohérence spatiale de la source pourrait jouer un rôle important pour expliquer le phénomène. Comme déjà évoqué en 4.1.1 des travaux théoriques signalent des variations de β avec le degré de cohérence spatiale de la source mais aussi en fonction de la forme de la source [Wan et al., 2004, Abdulhalim, 2006]. Alors qu'il n'est pas fait état de variations de β avec le champ ces résultats confortent l'hypothèse que les propriétés de la source interviennent.

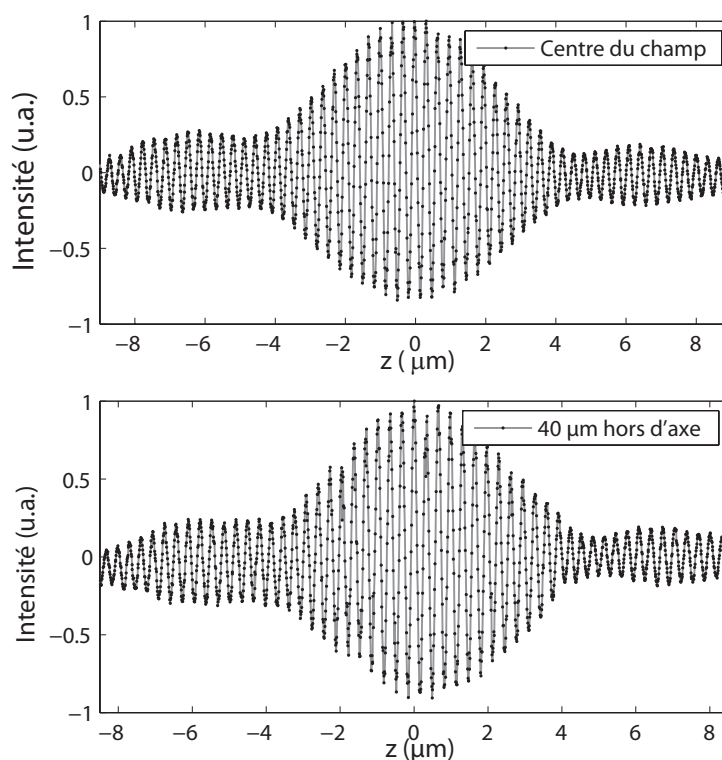


FIGURE 4.13 – Comparaison de deux interférogrammes obtenus avec une source laser He-Ne sur une lame de verre au centre du champ et hors d'axe.

- **Influence de l'objectif**

Alors que l'objectif est corrigé de manière plan achromatique à l'infini on émet l'hypothèse qu'il n'éclaire pas de manière homogène tout le champ, ceci serait dû à sa conception même. Idéalement pour s'en rendre compte il faudrait connaître parfaitement les nombreuses optiques qui le composent et simuler la mesure à l'aide d'un logiciel de conception optique. Malheureusement ces informations sont des secrets de fabrication et cette simulation n'est donc pas réalisable.

En réalité il est probable que ces deux hypothèses interviennent simultanément. Si tel est le cas les variations de $\beta(x, y)$ sont déterminées par un choix de source et un choix d'objectif. Elles sont ici déterminées pour notre dispositif mais sont a priori dépendantes du choix de montage.

4.3.4 Correction spectrale plein champ en lumière blanche

- **Protocole de correction spectrale**

Des considérations du paragraphe précédent il apparaît que le facteur β dépend du point d'observation, il en est donc de même pour le décalage spectral. En effet nous avons vu que le spectre mesuré correspond au spectre réel dilaté du facteur β . Il est nécessaire de calibrer la mesure et d'établir un

protocole de correction spectrale afin de réaliser une mesure spectrale correcte sur tout le champ.

Lors d'une mesure spectroscopique plein champ il faut distinguer les variations de réflectivité $R_s(x, y, \lambda)$ propres à l'échantillon et les variations (x, y) de l'ouverture numérique effective, indépendantes de l'échantillon. On suppose que le spectre de la source noté $S(\lambda)$ ne dépend pas du point d'observation. L'équation 4.7 se réécrit donc :

$$|\text{TF}[\Delta I(x, y, Z)](x, y, \lambda)| \propto S\left(\frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right) \sqrt{R_s\left(x, y, \frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right)} \quad (4.13)$$

Pour plus de lisibilité dans les calculs on appelle $S_{OCT}(x, y, \lambda)$ le calcul spectral issu de la transformée de Fourier du signal enregistré par OCT :

$$S_{OCT}(x, y, \lambda) = |\text{TF}[\Delta I(x, y, Z)](x, y, \lambda)|$$

On a donc avec l'équation 4.13 :

$$S_{OCT}(x, y, \lambda) \propto S\left(\frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right) \sqrt{R_s\left(x, y, \frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right)} \quad (4.14)$$

De manière identique au protocole de correction spectrale établi dans la partie 4.2.4 la correction spectrale consiste ici à corriger localement en (x, y) le spectre mesuré $S_{OCT}(x, y, \lambda)$ à l'aide de la fonction $\beta(x, y)$, mesurée expérimentalement. On obtient alors le spectre corrigé $S_{OCT}(x, y, \lambda)_{corr}$:

$$\boxed{S_{OCT}(x, y, \lambda)_{corr} = S_{OCT}(x, y, \lambda \times \beta(x, y))} \quad (4.15)$$

D'après l'équation 4.14 on a donc :

$$S_{OCT}(x, y, \lambda)_{corr} \propto S(\lambda) \sqrt{R_s(x, y, \lambda)} \quad (4.16)$$

Une fois corrigée la mesure spectrale rend compte uniquement des variations (x, y) de l'objet d'étude, on s'affranchit alors des perturbations (x, y) introduites par les variations de l'ouverture numérique effective.

• Validation expérimentale

Pour valider le protocole de correction spectrale on réalise une mesure spectrale sur un échantillon de verre plan. Le montage utilisé est le montage standard de la figure 3.1, avec une source halogène et sans filtre interférentiel. La réflectivité R_s de l'échantillon ne dépend alors ni de λ ni de x et y et

donc d'après 4.16 le spectre que l'on mesure correspond au spectre de la source uniquement :

$$S_{OCT}(x, y, \lambda) \propto S\left(\frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right)$$

$$S_{OCT}(x, y, \lambda)_{corr} \propto S(\lambda)$$

On mesure en chaque point (x, y) du champ le spectre non corrigé $S_{OCT}(x, y, \lambda)$. Pour chaque mesure spectrale on calcule le centre de masse $\lambda_{cm}(x, y)$ de $S_{OCT}(x, y, \lambda)$, qui servira d'indicateur pour rendre compte des variations dans le champ :

$$\lambda_{cm}(x, y) = \frac{\int_0^{\infty} \lambda S_{OCT}(x, y, \lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S_{OCT}(x, y, \lambda) d\lambda} \quad (4.17)$$

La courbe $\lambda_{cm}(x, y)$ est tracée sur la figure 4.14 (courbe a). Comme attendu et en accord avec les variations de β le centre de masse se décale vers le rouge à mesure que l'on s'écarte de l'axe ; on observe un décalage spectral de l'ordre de 20 nm entre le centre du champ et le bord. Quelques points de mesure sont aberrants et correspondent à des particules de poussière déposées sur la surface de l'échantillon.

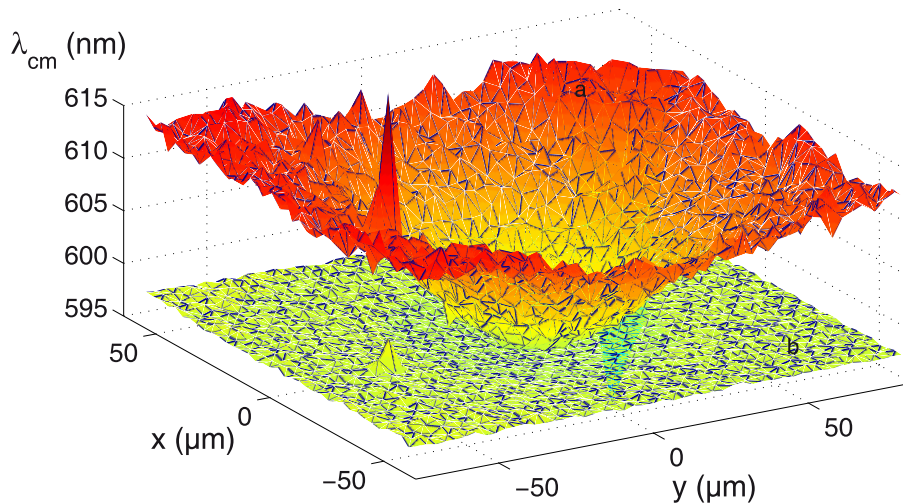


FIGURE 4.14 – Centre de masse λ_{cm} en fonction du point d'observation (x, y) . Courbe (a) : mesure avant correction spectrale. Courbe (b) : mesure après correction spectrale.

En suivant l'opération de correction spectrale de l'équation 4.15 et en utilisant la courbe $\beta(x, y)$ déterminée expérimentalement avec le filtre interférentiel (figure 4.11), on détermine le spectre corrigé $S_{OCT}(x, y, \lambda)_{corr}$ dont on calcule le centre de masse $\lambda_{cm}(x, y)$, tracé sur la figure 4.14 (courbe b). Le centre de masse après correction est quasiment constant sur tout le champ, à 1 nm près, ce qui indique

qu'il n'y a presque plus de variations spectrales dans le champ (on vérifie que l'allure des spectres est bien identique sur tout le champ).

On obtient donc une mesure affranchie des effets de montage. Pour un échantillon homogène, la mesure, une fois corrigée, est reproductible sur tout le champ. Les variations spectrales observées ne sont donc attribuées qu'à l'échantillon lui-même et on évite alors toute ambiguïté avec le biais spectral introduit par le montage.

4.4 Mesure de réflectivité sur un échantillon d'or plan

Dans cette partie on applique le protocole de correction spectrale à la mesure de réflectivité d'un échantillon spatialement homogène, donc avec une réflectivité indépendante de (x, y) mais présentant des variations spectrales dans le visible. Il s'agit donc en particulier de valider le principe de la mesure de réflectivité par OCT, en confrontant le résultat à une mesure indépendante, ainsi que de vérifier l'amélioration des résultats après calibration. Dans un premier temps nous mesurerons la réflectivité en un point du champ avant d'évaluer la reproductibilité de la mesure sur tout le champ.

Pour cela on travaille sur un échantillon d'or plan obtenu par évaporation sur une lame de silice. Son épaisseur est de l'ordre de 300 nm . On peut considérer un métal comme opaque si son épaisseur h vérifie [Born and Wolf, 1999] :

$$h \geq \frac{0.37\lambda}{\kappa}, \text{ où } \kappa \text{ est la partie imaginaire de l'indice complexe}$$

Avec $\lambda = 600 \text{ nm}$ et $\kappa(\lambda) = 3.00$ [Etchegoin et al., 2006] on trouve $h \geq 74 \text{ nm}$, on peut donc considérer l'échantillon d'or comme semi-infini.

4.4.1 Réflectivité de l'or en un point du champ

- **Note sur le déphasage à la réflexion sur des surfaces métalliques**

Jusqu'ici le déphasage à la réflexion ϕ avait été considéré constant avec la longueur d'onde. Or les surfaces métalliques ont un indice complexe particulièrement élevé duquel il en résulte un déphasage à la réflexion significatif. Dans le cas d'une faible ouverture numérique le déphasage est supposé indépendant de l'angle d'incidence θ au deuxième ordre [Doi et al., 1997, Dubois, 2004]. Le déphasage s'exprime en fonction de la partie réelle $n(\lambda)$ et imaginaire $\kappa(\lambda)$ de l'indice complexe \tilde{n} suivant la formule :

$$\phi(\lambda) = \arctan \left(\frac{2\kappa(\lambda)}{1 - (n(\lambda)^2 + \kappa(\lambda)^2)} \right)$$

D'après l'équation 2.1 cela se traduit par un décalage axial de l'interférogramme à la longueur

d'onde λ : $z_o(\lambda) = \frac{\lambda\phi(\lambda)}{4\pi}$. En prenant un modèle d'indice complexe de l'or dans la littérature [Etchegoin et al., 2006] on calcule ce décalage axial en fonction de la longueur d'onde, que l'on trace sur la figure 4.15. On observe que ce décalage varie de 25 à 36 nm dans le domaine spectral du visible et donc on peut raisonnablement considérer ce décalage invariant avec la longueur d'onde. La position $z = 0$ de l'interférogramme est donc décalée d'environ 30 nm, ce qui engendre des erreurs de mesure lorsqu'il s'agit de faire de la profilométrie de surface avec une résolution nanométrique, ce qui n'est pas notre cas.

Enfin, le déphasage créé n'a pas d'incidence sur le calcul spectral puisque la contribution du terme de phase disparaît lorsqu'on calcule le module.

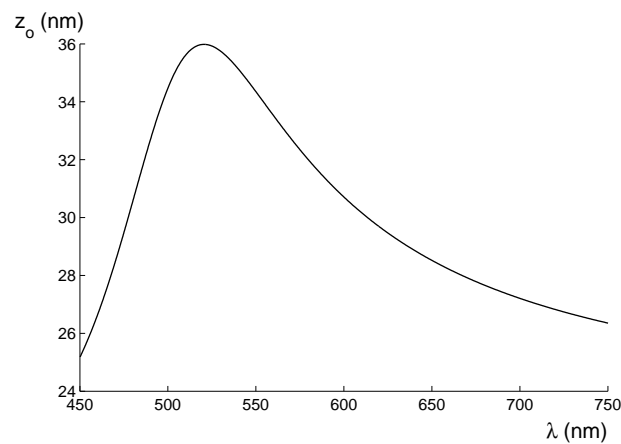


FIGURE 4.15 – Décalage axial en fonction de la longueur d'onde

• Principe de la mesure de réflectivité et montage expérimental

Dans un premier temps on mesure la réflectivité de l'or en un point (x_o, y_o) du champ. D'après l'équation 3.7 la réflectivité s'obtient à partir de deux mesures spectrales : l'une est réalisée à partir de l'interférogramme $\Delta I_S(x_o, y_o, Z)$ de l'échantillon d'étude, l'autre à partir de l'interférogramme $\Delta I_{ref}(x_o, y_o, Z)$ d'un échantillon de référence de réflectivité connue. En utilisant l'équation 3.7 et le protocole de correction spectrale, la réflectivité R_S en (x_o, y_o) s'obtient comme :

$$R_S(x_o, y_o, \lambda) \propto \left(\frac{S_{OCT,S}(x_o, y_o, \lambda)_{corr}}{S_{OCT,ref}(x_o, y_o, \lambda)_{corr}} \right)^2$$

$$\text{avec } S_{OCT,S}(x_o, y_o, \lambda) = |\text{TF}[\Delta I_S(x_o, y_o, Z)](x_o, y_o, \lambda)|$$

$$S_{OCT,ref}(x_o, y_o, \lambda) = |\text{TF}[\Delta I_{ref}(x_o, y_o, Z)](x_o, y_o, \lambda)|$$

La figure 4.16 illustre le principe d'une telle mesure. L'échantillon étant fait d'or ($0.4 \leq R_S \leq 0.85$) on utilise la séparatrice dite "85%" (0.49 – 0.51) afin d'optimiser la répartition des flux dans l'interféromètre. On utilise comme échantillon de référence un miroir d'aluminium dont la réflectivité, mesurée avec un spectromètre, est constante dans le visible ($R_{ref} = 0.92$) tout en étant proche de

la réflectivité de l'or. La séparatrice est donc tout aussi bien indiquée pour l'échantillon de référence que l'échantillon d'or, ce qui permet de garder exactement la même configuration d'une mesure à l'autre.

On utilise de nouveau la courbe $\beta(x, y)$ de la figure 4.11 pour appliquer l'opération de correction spectrale. La mesure spectrale est réalisée avec une fenêtre de transformée de Fourier de taille $L_{OCT} = 12 \mu m$, la résolution spectrale est donc $\delta\lambda = 8 nm$ à $\lambda = 450 nm$ et $\delta\lambda = 23 nm$ à $\lambda = 750 nm$. L'échantillonnage en z est réalisé par la platine de translation piézo-électrique qui se déplace par pas de $30 nm$.

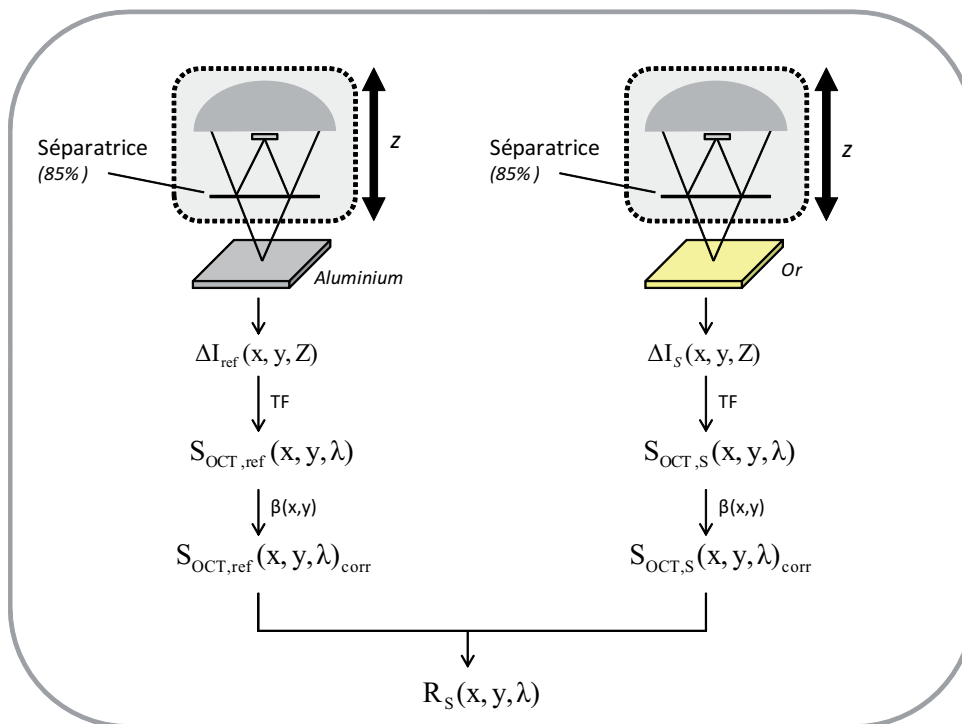


FIGURE 4.16 – Principe de la mesure de réflectivité d'un échantillon d'or en un point (x, y) .

La contrainte expérimentale la plus importante et à laquelle l'utilisateur doit accorder la plus grande vigilance consiste à vérifier que l'objectif ne dérive pas suivant z . Lorsqu'elle existe, cette perturbation d'origine mécanique est due aux contraintes qui s'exercent sur les supports des éléments d'optique. Une dérive d'un micron sur une heure de temps suffit à créer une dérive qui perturbe de manière incontrôlée la mesure spectroscopique et conduit à des résultats absurdes (une mesure standard dure une vingtaine de minutes). Dans notre montage l'objectif est tenu verticalement à l'aide d'une platine de translation type *boy* suffisamment rigide et stable pour satisfaire à notre application.

- **Mesure de réflectivité de l'or en un point du champ**

En suivant cette démarche on mesure les spectres $S_{OCT,S}(\lambda, x_0, y_0)_{corr}$ et $S_{OCT,ref}(x_0, y_0, \lambda)_{corr}$ respectivement sur l'aluminium et l'or au point $(x_0, y_0) = (0, 0)$. Les spectres sont tracés sur la figure

4.17(a). Le spectre mesuré sur l'aluminium est le spectre *effectif* du montage. On observe que les deux mesures sont presque similaires ; le spectre de l'or présente un petit décrochage entre 480 et 550 nm ce qui est cohérent avec le fait que l'or absorbe dans ce domaine spectral.

A partir de ces deux mesures on calcule la réflectivité en (0,0), tracée sur la figure 4.17(b). La mesure OCT est normalisée à 0.885 à $\lambda = 650 \text{ nm}$, ce qui correspond au point de mesure obtenu indépendamment avec un spectromètre (Cary 5000). La réflectivité mesurée avec le spectromètre est aussi tracée sur la figure 4.17(b). L'échelle en longueur d'onde est réduite de telle sorte que les points aberrants, dans les zones de faible signal, soient écartés.

L'allure de la réflectivité mesurée par OCT est cohérente avec celle du spectromètre : on observe un seuil haut de réflectivité entre $\lambda = 580$ et $\lambda = 720 \text{ nm}$, un seuil bas à $\lambda = 500 \text{ nm}$ et une rupture de pente à $\lambda = 540 \text{ nm}$. De manière satisfaisante, la mesure OCT est donc significative de l'or.

On observe cependant quelques différences et notamment sur le seuil bas de réflectivité, à $\lambda = 500 \text{ nm}$, qui est plus faible que la mesure obtenue avec le spectromètre. Il faut noter que la mesure OCT est microscopique alors que la mesure spectromètre est macroscopique (éclairage sur quelques millimètres de surface) et moyenne les réflectivités provenant des différentes cristallites qui composent la surface d'or, ce qui pourrait être à l'origine de ces différences. Enfin, n'oublions pas que la résolution spectrale limite la qualité de la reconstruction spectrale ($\delta\lambda \approx 15 \text{ nm}$).

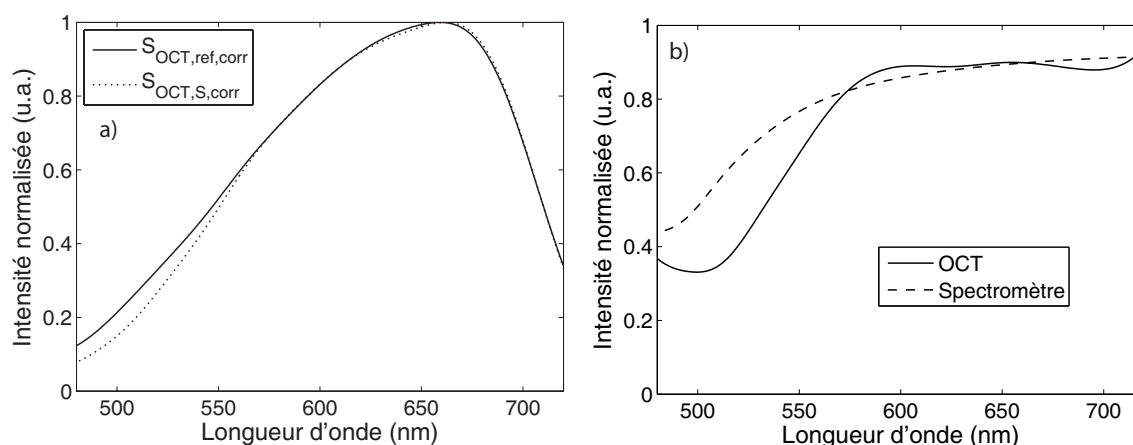


FIGURE 4.17 – Mesure de réflectivité de l'or en un point du champ. (a) Mesures des spectres (corrigés) sur l'or et l'aluminium. (b) Calcul de la réflectivité de l'or et mesure indépendante réalisée avec un spectromètre.

4.4.2 Statistique de mesure sur tout le champ disponible

En suivant le même protocole opératoire on réalise une mesure de réflectivité en tout point (x, y) de la surface d'or dans le champ disponible, soit un point tous les $3 \mu m$ (~ 2000 mesures). On obtient donc la fonction $R_S(\lambda, x, y)$ dont on calcule la valeur moyenne $\overline{R_S}(\lambda)$ sur tout le champ ainsi que l'écart type $\sigma(\lambda)$:

$$\overline{R_S}(\lambda) = \langle R_S(x, y, \lambda) \rangle_{x,y}$$

$$\sigma(\lambda) = \sqrt{\langle [R_S(x, y, \lambda) - \overline{R_S}(\lambda)]^2 \rangle_{x,y}}$$

La réflectivité moyenne *avant* correction est tracée sur la figure 4.18(a) alors que celle *après* correction est tracée sur la figure 4.18(b). Sur les deux figures on trace la réflectivité mesurée avec le spectromètre ainsi que l'écart type à chaque longueur d'onde (en gris).

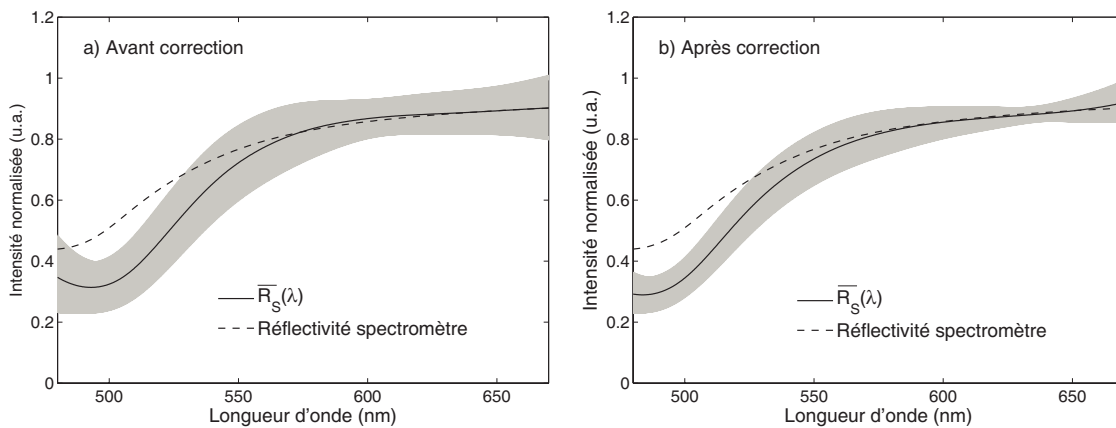


FIGURE 4.18 – (a) Réflectivité moyenne de l'or et écart type (en gris) avant correction. (b) Réflectivité moyenne de l'or et écart type (en gris) après correction.

Dans les deux cas la réflectivité moyenne correspond à celle de l'or et les différences observées avec la mesure réalisée au spectromètre sont de la même nature que la mesure réalisée en un point particulier du champ (4.4.1). Les mêmes commentaires, concernant la différence de nature microscopique/macrosopique des deux mesures OCT/spectromètre, s'appliquent donc également. On observe d'autre part que la réflectivité moyenne *après* correction est plus proche de la mesure spectromètre que la réflectivité *avant* correction. Bien que cette évolution soit légère et peu significative elle s'améliore dans le bon sens.

Mais la différence la plus évidente entre les deux mesures avant et après correction concerne l'écart type, calculé et tracé pour chaque longueur d'onde et sur tout le champ de mesure. On remarque que l'écart type a été divisé par deux *après* correction, ce qui indique que la reproductibilité des mesures sur tout le champ est meilleure d'un facteur 2. On montre donc ici que le protocole de correction

spectral améliore la qualité de la mesure. La dispersion résiduelle des résultats est attribuée à la résolution spectrale, qui limite la reconstruction spectrale.

4.4.3 Conclusion

Pour la première fois avec notre dispositif nous avons réalisé une mesure de réflectivité par OCT, testée dans le cas d'un échantillon d'or plan, spatialement homogène. La mesure OCT a été comparée de manière satisfaisante à une autre mesure réalisée indépendamment avec un spectromètre, ce qui nous a permis de valider le protocole de mesure.

Le protocole de correction spectrale a été utilisé avec succès et a permis d'obtenir une mesure affranchie des effets d'ouverture, ce qui permet maintenant de réaliser une mesure indépendante du point d'observation. Les perturbations spectroscopiques résiduelles sont alors principalement attribuées à la résolution spectrale.

Ce travail sur les effets d'ouverture numérique et leur conséquence sur la mesure spectroscopique plein champ, étudiés théoriquement (4.1, 4.2) et expérimentalement (4.3) ainsi que la mesure de réflectivité de l'or (4.4), a fait l'objet d'une publication présentée dans l'annexe A [Morin and Frigerio, 2012b].

4.5 Discrimination spectrale sur un échantillon d'or plan structuré

Dans la partie précédente nous avons effectué la mesure de réflectivité sur un échantillon plan présentant des variations spectrales dans le visible, mais avec une réflectivité identique en tout point du champ. Toujours dans le cadre d'un échantillon plan, l'objet de cette partie est de vérifier qu'il est alors possible de réaliser une mesure spectroscopique résolue spatialement sur un échantillon dont la réflectivité dépend du point d'observation, donc avec des variations spectrales et spatiales connues. Il s'agit donc de tester la possibilité de caractériser un échantillon en discriminant spectralement les différents éléments qui le composent.

- **Description de l'échantillon d'or et de silicium**

On étudie un échantillon constitué d'or et de silicium. La figure 4.19 montre une image réalisée avec un microscope Olympus BX61 sur laquelle on distingue les zones de silicium, qui forment des carrés de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre espacés de $50\ \mu\text{m}$, des zones d'or qui les entourent. L'échantillon a été réalisé par lithographie à l'Institut des nanosciences de Paris par Laurent Belliard, à partir d'un masque en résine sur un substrat de silicium. La différence de hauteur entre les zones de silicium et d'or est suffisamment faible ($\sim 300\ \text{nm}$) pour pouvoir considérer l'échantillon comme plan.

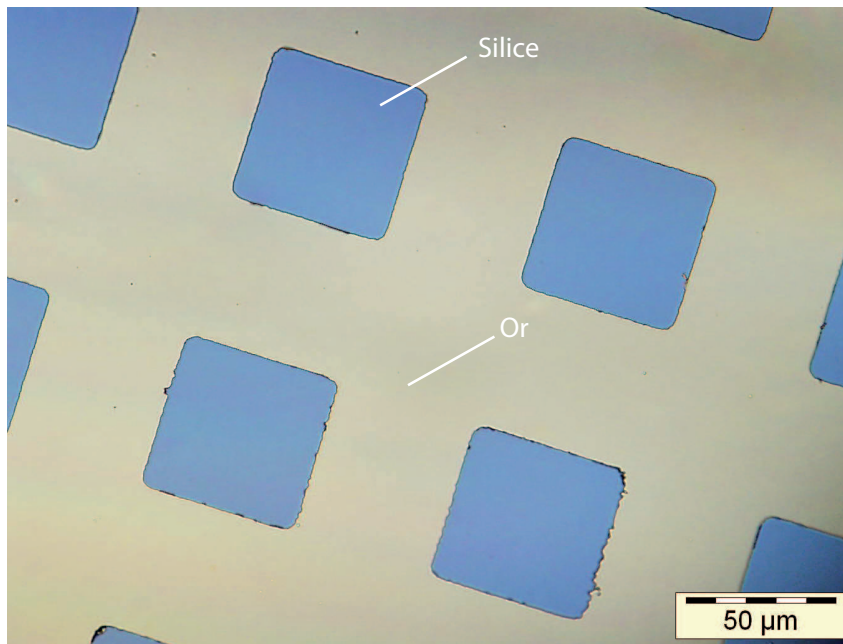


FIGURE 4.19 – Echantillon d'or et de silicium obtenu par lithographie (Microscope Olympus BX61, $\times 50$, $NA = 0.80$)

- **Protocole de la mesure d'identification spectrale**

Le principe général de la reconnaissance spectrale, schématisé sur la figure 4.20, est le suivant. On mesure en chaque point (x, y) du champ une réflectivité $R_S(x, y, \lambda)$, calculée à partir de deux mesures réalisées sur l'échantillon étudié et sur un échantillon de référence (aluminium). La réflectivité $R_S(x, y, \lambda)$ est ensuite comparée à une réflectivité *référence* de l'or $R_{OR}(\lambda)$. On calcule alors l'écart quadratique moyen $\sigma(x, y)$ entre ces deux mesures spectrales, ceci en chaque point du champ :

$$\sigma(x, y) = \sqrt{\left\langle [R_S(x, y, \lambda) - R_{OR}(\lambda)]^2 \right\rangle_\lambda}$$

Si l'écart quadratique moyen en (x, y) est plus faible qu'une valeur de seuil σ_o , définie arbitrairement par l'utilisateur, alors on considère que le point d'observation correspond à de l'or. Si l'écart quadratique moyen est plus élevé que ce même seuil alors le point d'observation n'est pas considéré comme de l'or. On introduit la fonction $G(x, y)$ définie de la manière suivante :

$$G(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{if } \sigma(x, y) > \sigma_o \\ 1 & \text{if } \sigma(x, y) \leq \sigma_o \end{cases}$$

$G(x, y)$ est donc une fonction binaire qui attribue la valeur un aux points du champ reconnus comme étant de l'or, et zéro sinon.

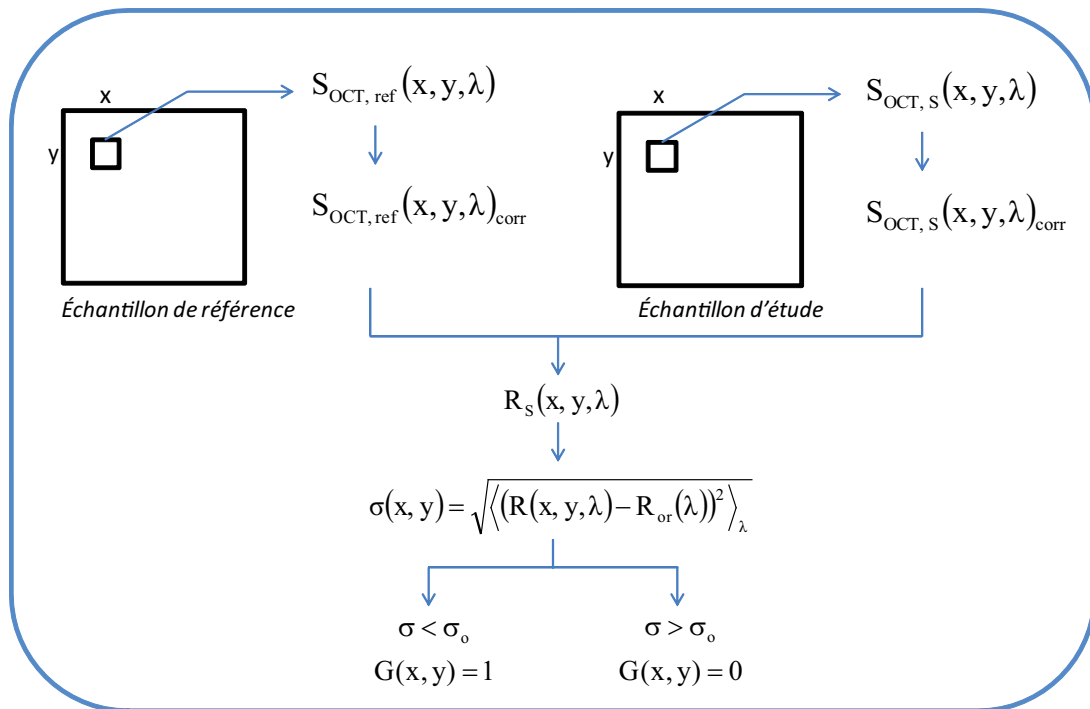


FIGURE 4.20 – Principe de la mesure d'identification spectrale

- **Mesure de la réflectivité référence de l'or**

Dans un premier temps on mesure la réflectivité de l'or qui servira de référence dans le calcul d'identification spectrale. De manière identique au paragraphe 4.4.1 on mesure la réflectivité de l'or en un point du champ, dans une zone sans silicium. L'échantillon de référence est un miroir d'aluminium. La réflectivité est tracée sur la figure 4.21.

On remarque que la mesure sur cet échantillon d'or est légèrement différente de la réflectivité que nous avons mesuré par OCT sur un autre échantillon d'or (figure 4.17b). A titre comparatif on trace la mesure que nous avons obtenue avec un spectromètre sur l'échantillon d'or plan. Le dépôt d'or n'a été réalisé ni au même moment ni par le même utilisateur, ce qui peut expliquer des différences dans la nature de l'or déposé et sur ses caractéristiques spectrales.

- **Résultat de l'identification spectrale de l'or**

On applique le protocole d'identification spectrale sur l'échantillon d'or et de silicium, avec comme échantillon de référence un miroir d'aluminium et $\sigma_o = 10\%$. La figure 4.22(a) montre l'image caméra du dispositif OCT sur lequel on visualise très distinctement les zones de silicium et d'or (le miroir de référence de l'objectif de Mirau est défocalisé pour acquérir cette image).

On détermine ensuite la fonction $G(x, y)$, tracée sur la figure 4.22(b), qui correspond donc à une image de contraste spectroscopique et non à une image d'intensité : les zones blanches correspondent aux points du champ identifiés comme étant de l'or et inversement pour les zones noires. Globalement on retrouve l'image microscope classique de la figure 4.22(a) dans la mesure où l'on différencie sans

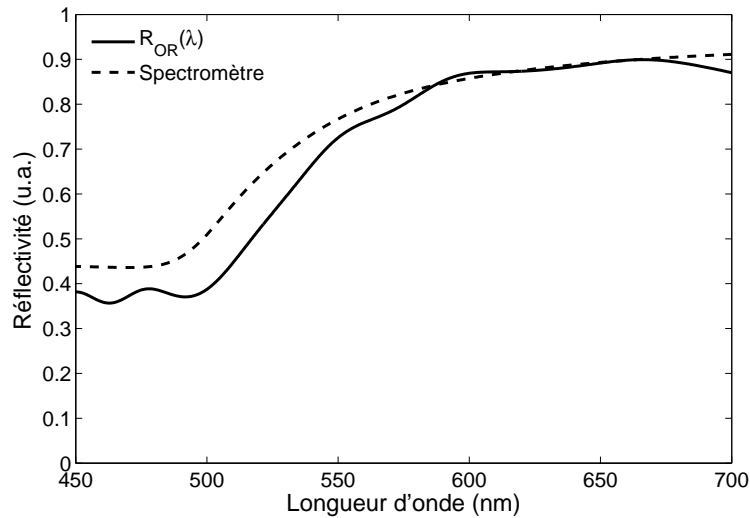


FIGURE 4.21 – Réflectivité référence de l'or mesurée par OCT (traits pleins)

ambiguïté les zones de silicium des zones d'or. Par ailleurs les particules parasites à la surface de l'échantillon et les poussières sur la caméra (flèches blanches sur la figure 4.22(a)) n'ont pas été identifiés comme étant de l'or, ce qui est satisfaisant.

Cependant on observe l'apparition de points aberrants au centre du champ, qui ne correspondent pas à des particules déposées sur l'échantillon et que l'on attribue à l'échantillon de référence, dont la surface n'est pas parfaite. On remarque aussi l'apparition d'effets de bord au niveau de certaines transitions or/silicium (signalés en bleu sur la figure 4.22(b)). Si le cône de lumière incident est plus ouvert hors d'axe, la différence de hauteur entre les deux matériaux ($\approx 300 \text{ nm}$) pourraient former, à la manière d'une ombre, une perturbation dans ces zones. Enfin, on observe que la qualité de l'identification spectrale se dégrade à mesure que l'on s'écarte du centre du champ, ce que nous attribuons à un résidu de correction spectrale. En effet pour établir le protocole de correction spectrale nous avons fait l'hypothèse que les interférogrammes en lumière blanche étaient limités par la cohérence temporelle de la source et non par la cohérence spatiale de l'objectif (équation 4.4). Or nous avons vu dans le paragraphe 4.3 que l'ouverture numérique effective augmente lorsqu'on s'écarte du centre. Le domaine de validité de l'hypothèse est donc réduit pour les points du champ éloignés du centre, ce qui pourrait expliquer que la reconstruction spectrale se dégrade progressivement.

Cette expérience montre qu'il est possible, dans le cas simple d'un échantillon plan, de discriminer spatialement les éléments d'un échantillon par une mesure spectroscopique de réflectivité. En comparant localement la réflectivité avec une mesure de référence on peut alors identifier les matériaux.

Ces travaux ont fait l'objet d'une communication orale et d'une publication dans le cadre du congrès *SPIE Photonics Europe* (Bruxelles, Avril 2012) [Morin and Frigerio, 2012a].

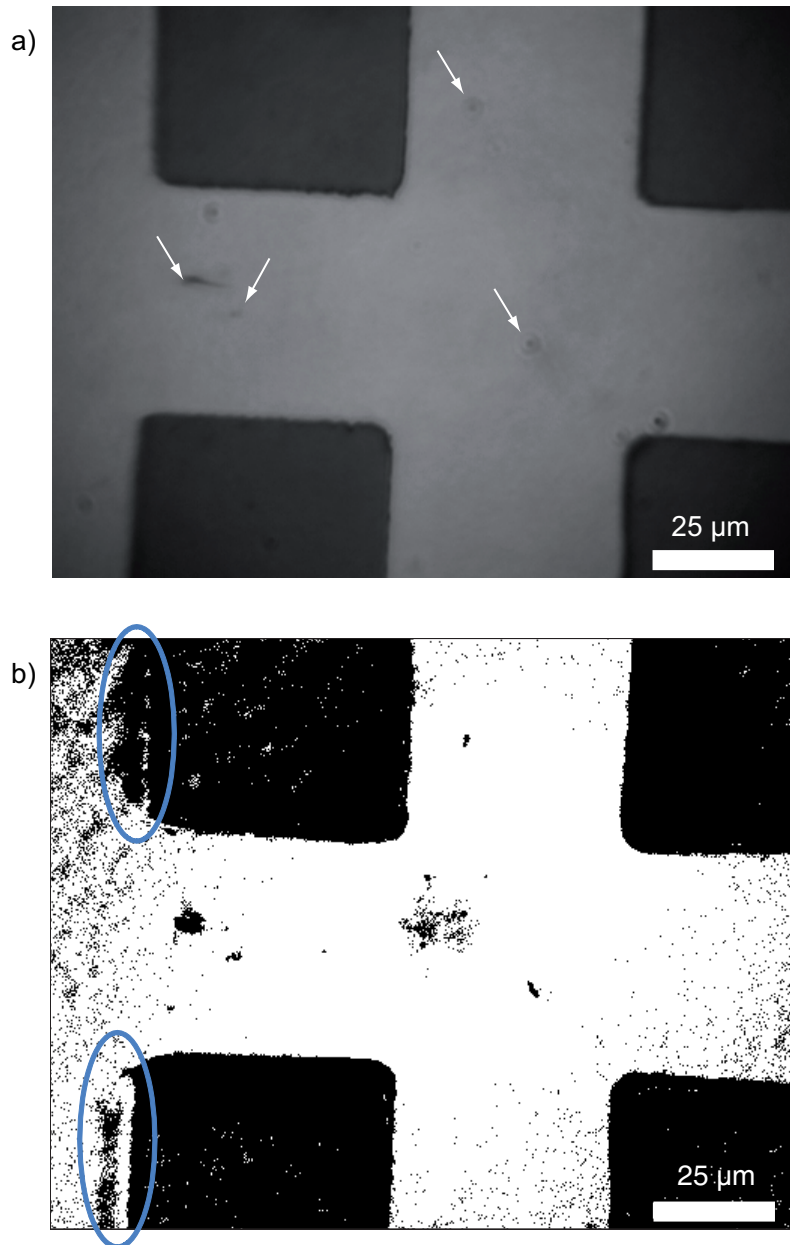


FIGURE 4.22 – Identification spectrale de l'or. (a) Champ de mesure (LEICA, $\times 20$, $NA=0.4$). (b) Fonction $G(x,y)$ où $G=0$ est codé en noir et $G=1$ est codé en blanc, $\sigma_o = 10\%$.

4.6 Conclusion

L'ouverture numérique effective de l'objectif conduit à modifier l'interfrange de l'interférogramme obtenu en lumière blanche. Lors de la reconstruction spectrale il en résulte une dilatation du spectre mesuré par rapport au spectre réel, entraînant des erreurs spectroscopiques. Dans notre cas les spectres sont décalés d'environ 30 nm vers les grandes longueurs d'onde. Expérimentalement avec notre montage on montre de plus que le facteur de dilatation dépend quadratiquement du point d'observation. En effet tout se passe comme si l'ouverture numérique effective variait d'un point à l'autre du champ (de 0.25 à 0.40). Nous avons alors mis en place un protocole de correction spectrale afin d'obtenir une mesure qui ne dépend plus du point d'observation. Le protocole a ensuite été testé sur un échantillon d'or plan, ce qui a conduit à effectuer une mesure de réflectivité comparée de manière satisfaisante à une mesure indépendante. Nous avons montré avoir réduit la dispersion des résultats d'un facteur deux. Nous avons ensuite étudié un échantillon d'or et de silicium à partir duquel nous avons réalisé une image de contraste spectroscopique. Nous avons alors montré qu'il était possible de discriminer spectralement les zones correspondant à chacun des matériaux, ce qui valide dans ce cas simple l'utilisation spectroscopique de l'OCT.

La mesure de réflectivité a été validée ici sur des échantillons avec des variations spatiales à deux dimensions, dans le but d'étudier les effets d'ouverture qui ne varient que de manière transverse. Or la caractéristique essentielle de tout dispositif OCT est de réaliser une mesure résolue *en profondeur*. Les résultats de cette étude devront donc être considérés dans le cas de mesures à trois dimensions, en particulier dans le cas des particules diffusantes, que nous allons étudier dans les parties suivantes.

Chapitre 5

Diffusion de la lumière par des particules sphériques : modélisation et expérience

Dans la partie précédente nous avons vu comment obtenir une mesure spectroscopique indépendante de la position dans le champ dans le cas d'échantillons plans. Cependant l'utilisation de la tomographie par cohérence optique concerne essentiellement les milieux diffusants, constitués d'un milieu transparent, ou *matrice*, au sein desquels se trouvent des particules diffusantes, les *inclusions*, dont la taille est comparable à la longueur d'onde. L'interaction de la lumière avec de telles particules n'est pas triviale et il serait déraisonnable de ne pas considérer les effets de diffusion de la lumière dans le cadre d'une mesure par OCT. Avant de nous rapprocher du cas complexe des pigments des peintures qui sont des particules non sphériques et absorbantes (et qui seront étudiés dans le chapitre 6), nous nous intéressons dans cette partie à la modification de la réponse spectrale due aux effets de diffusion dans le cas de particules sphériques non absorbantes.

Dans un premier temps nous détaillerons l'interaction d'une onde plane avec une particule sphérique, décrite rigoureusement par la théorie de Mie (5.1), puis nous établirons un modèle théorique plus complet adapté à la mesure OCT plein champ (5.2). Nous l'appliquerons à des billes calibrées qui feront l'objet de mesures et nous discuterons des effets d'ouverture dans le cas de particules sphériques. Enfin, par une mesure expérimentale en accord avec le modèle théorique nous verrons que deux billes de matériau identique mais de tailles différentes conduisent à des mesures spectrales différentes (5.3).

5.1 Interaction d'une particule sphérique avec une onde plane : théorie de Mie

5.1.1 Cadre de la simulation

Jusqu'à présent nous avons considéré des échantillons plans pour lesquels l'interaction avec un champ électromagnétique était décrite par un modèle géométrique. La théorie électromagnétique dans ce cas simple permet de déterminer les coefficients de réflexion et de transmission en intensité, rappelés ici dans le cas d'une incidence normale dans un milieu d'indice n_{mil} (indépendants de l'état de polarisation) :

$$\begin{aligned} R(\lambda) &= \frac{(n(\lambda) - n_{mil})^2 + \kappa(\lambda)^2}{(n(\lambda) + n_{mil})^2 + \kappa(\lambda)^2} \\ T(\lambda) &= \frac{4n(\lambda)}{(n(\lambda) + n_{mil})^2 + \kappa(\lambda)^2}. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Ce modèle est valide pour des objets de taille très grande devant la longueur d'onde.

Dans le cas de particules non absorbantes, dont la taille est petite devant la longueur d'onde, le modèle physique classiquement retenu pour décrire l'interaction avec un champ électromagnétique est celui de la **diffusion Rayleigh**, du nom du physicien anglais Lord Rayleigh (1842 – 1919). Dans ce modèle la particule est suffisamment petite pour considérer le champ électrique incident comme uniforme. Celui-ci déforme le nuage électronique des atomes qui se comporte alors comme des dipôles électriques. De manière induite ce dipôle émet un rayonnement électromagnétique dans toutes les directions de l'espace. Le résultat montre que la puissance rayonnée P_{diff} est une fonction décroissante de la longueur d'onde :

$$P_{diff} \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

Les particules de taille petite devant la longueur d'onde rayonnent donc d'avantage les faibles longueurs d'onde que les grandes. C'est notamment pour expliquer la couleur du ciel, bleu en pleine journée et rouge au coucher du Soleil, que Rayleigh avait proposé ce modèle, en considérant les molécules de gaz de l'atmosphère comme des dipôles rayonnants.

Notre dispositif, dont on rappelle que la résolution latérale est de l'ordre du micron, s'adresse à des particules dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde. Dans ce cas intermédiaire entre particule petite devant la longueur d'onde et objet géométrique, le champ électromagnétique ne peut pas être considéré comme uniforme à l'échelle de la particule et le modèle de Rayleigh ne s'applique pas. D'autre part la particule est trop petite pour adopter un modèle purement géométrique.

Il est connu que pour de telles dimensions les particules sont diffusantes. Comme nous l'avons déjà

évoqué c'est le cas des pigments au sein d'une couche de peinture, dont l'aspect visuel est modélisé par un calcul de diffusion de la lumière en faisant appel à la théorie du transfert radiatif. C'est aussi le cas des gouttelettes d'eau composant un nuage et qui explique sa couleur blanche (ou noire si le temps est orageux).

La question est donc de savoir quelle est la nature du signal enregistré par OCT, à partir duquel est réalisée l'analyse spectrale, et dans quelle mesure elle dépend des paramètres morphologiques propre à la particule étudiée (taille, forme). La figure 5.1 illustre la diffusion de la lumière dans un échantillon comprenant des inclusions de taille de l'ordre de la longueur d'onde et qui diffusent la lumière dans toutes les directions. On note que l'interface air/échantillon est plane et que la lumière qui y est réfléchi suit un modèle géométrique pour lequel les considérations de la partie 4 sur les effets d'ouverture s'appliquent.

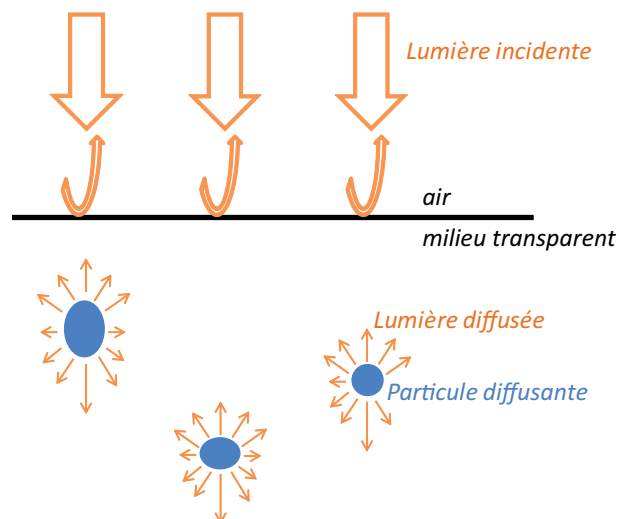


FIGURE 5.1 – Diffusion de la lumière dans un échantillon de particules dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde.

Dans le travail qui suit on s'intéresse au cas particulier des particules sphériques, dont le calcul est encore assez simple pour être étudié théoriquement. Afin de rendre compte uniquement des effets de diffusion on considèrera des particules non absorbantes. Le cas des particules sphériques diffusantes et absorbantes sera étudié théoriquement dans le chapitre 6 et sera étendu à l'étude des particules de forme aléatoire. Les résultats seront alors appliqués aux pigments de peinture.

5.1.2 Théorie de Mie

La solution exacte décrivant l'interaction d'une sphère avec une onde plane monochromatique a été déterminée en 1908 par le physicien allemand Gustav Mie (1869 – 1957 [Mie, 1908] à partir de la théorie de l'électromagnétisme. Bien que ses travaux ne soient pas une théorie mais plutôt une

solution particulière des équations de Maxwell, ils sont généralement désignés sous le nom de *théorie de Mie*. Les principales étapes du calcul sont détaillées dans l'annexe B.

La figure 5.2 représente les différents paramètres et notations du calcul de Mie. Sur le schéma l'axe z est placé horizontalement pour rester cohérent avec le sens de propagation de la lumière en OCT et les notations des parties précédentes. Dans un milieu d'indice n_{mil} on considère une onde plane incidente de vecteur d'onde $\vec{k}_i = n_{mil} \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}_z$, avec λ la longueur d'onde dans le vide. Cette onde interagit avec une sphère de rayon r et d'indice optique complexe $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda)$. Le calcul de Mie permet de déterminer le champ électromagnétique diffusée par la particule avec le vecteur d'onde \vec{k}_d dans toutes les directions (α, ϕ) de l'espace et suivant les deux composantes de polarisation $\vec{E}_{\perp,d}$ (transverse électrique, TE) et $\vec{E}_{\parallel,d}$ (transverse magnétique, TM). L'angle $\alpha = \pi$ correspond à la direction de l'onde incidente.

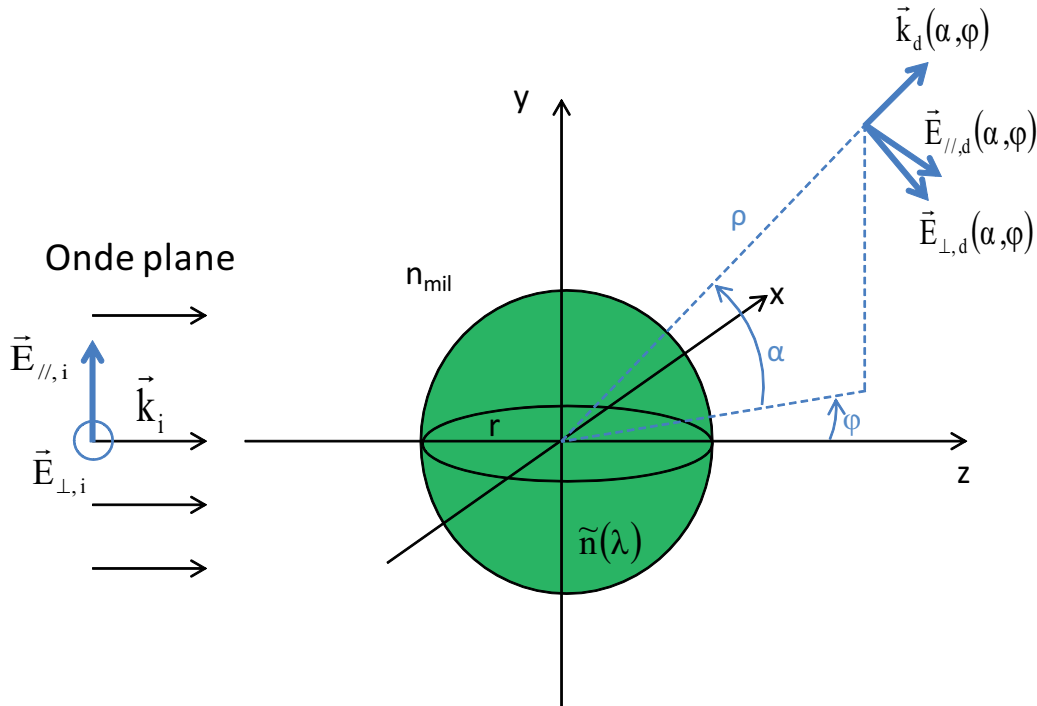


FIGURE 5.2 – Notations pour le calcul de Mie

Le problème est invariant par rotation autour de l'axe z , c'est-à-dire invariant par ϕ , et donc ne dépend que de α . Le calcul de Mie établit une relation entre les deux composantes parallèle et perpendiculaire du champ incident, en champ lointain à une distance ρ du centre de la sphère, à travers la détermination des éléments $S_1(\alpha)$ et $S_2(\alpha)$ de la matrice de diffusion S :

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel,d}(\alpha) \\ E_{\perp,d}(\alpha) \end{pmatrix} = \frac{e^{ik\rho}}{-ik\rho} \begin{pmatrix} S_2(\alpha) & 0 \\ 0 & S_1(\alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel,i} \\ E_{\perp,i} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Etant donné que la lumière émise par la source halogène à filament n'est pas polarisée et que le système de détection n'est pas sensible à l'état de polarisation, l'intensité diffusée dans la direction α est calculée suivant la formule :

$$I(\alpha)_d = \frac{I_{||,d}(\alpha) + I_{\perp,d}(\alpha)}{2},$$

avec $I_{||,d}(\alpha) = |E_{||,d}(\alpha)|^2$ et $I_{\perp,d}(\alpha) = |E_{\perp,d}(\alpha)|^2$

On définit aussi la *fonction de phase* $p(\vec{u}, \vec{u}')$ qui correspond à la probabilité qu'un photon incident suivant la direction \vec{u} soit diffusé suivant la direction \vec{u}' . En d'autres termes il s'agit de la fraction d'énergie qui, lorsqu'elle arrive suivant la direction \vec{u} , est diffusée dans la direction \vec{u}' . La fonction de phase est généralement normalisée suivant l'équation :

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

avec $d\Omega$ l'angle solide élémentaire. Dans le cas où \vec{u} et ϕ sont constants, la fonction de phase n'est dépendante que de la variable α . Lorsque la diffusion est isotrope on a donc $p(\alpha) = 1$ pour tout α .

Nous utilisons un calcul de Mie écrit sous Matlab, développé au sein de l'équipe, et modifié pour convenir au cas précis de cette étude.

5.1.3 Diffusion dans tout l'espace et rétrodiffusion de Mie

Pour un indice optique donné le calcul de Mie est invariant par le rapport $\frac{r}{\lambda}$. Autrement dit le phénomène à la longueur d'onde λ pour la sphère de rayon r se retrouve de manière identique pour une sphère de rayon $2 \times r$ à la longueur d'onde $2 \times \lambda$. On utilise classiquement le *paramètre de taille* x comme variable du problème :

$$x = \frac{2\pi n_{mil} r}{\lambda_o}, \quad (5.3)$$

où λ_o est la longueur d'onde dans le vide et n_{mil} l'indice de la matrice.

Dans le cas de particules absorbantes les propriétés d'absorption ne sont pas les mêmes d'une longueur d'onde à l'autre et ce indépendamment du rayon de la particule. Il ressort que la variation suivant le rapport $\frac{r}{\lambda}$ dépend de l'indice à la longueur d'onde λ . Le paramètre de taille n'est donc pas un paramètre pertinent dans le cas de matériaux absorbants.

On considère une sphère de polystyrène dont l'indice, déterminé dans la littérature [Ma et al., 2003], vaut $n = 1,59$. Celle-ci est immergée dans un milieu d'indice $n_{mil} = 1,47$. La sphère est éclairée par une onde plane à partir de laquelle on calcule l'intensité diffusée dans toutes les directions de l'espace.

Le calcul est réalisé en lumière non polarisée à la longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$ pour des sphères de rayons 50 nm , $0.5 \mu\text{m}$ et $1.5 \mu\text{m}$, soit respectivement un paramètre de taille $x = 0.8$, 8 et 23 . Les fonctions de phases sont tracées en échelle logarithmique sur la figure 5.3 (la lumière arrive de la gauche).

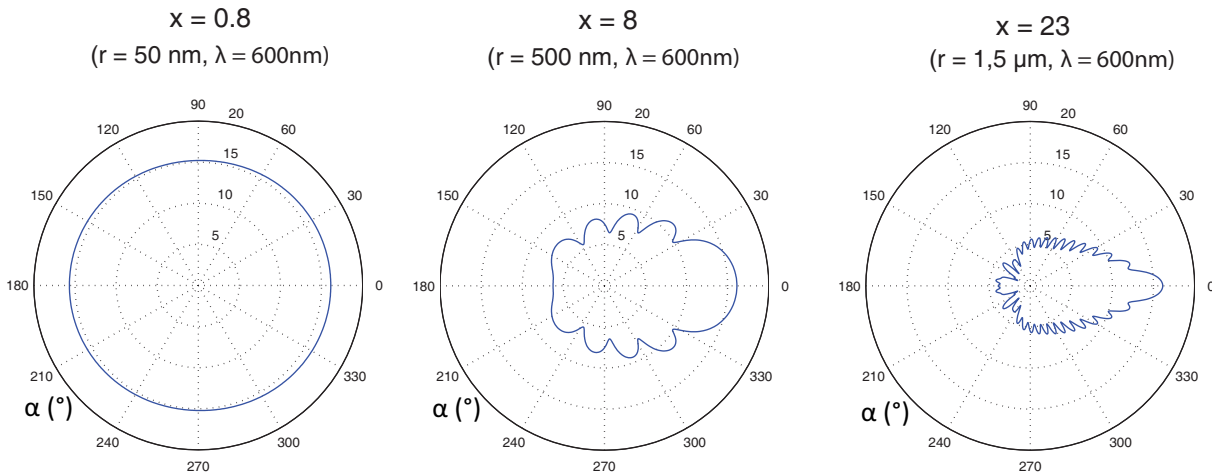


FIGURE 5.3 – Diagramme de diffusion en échelle logarithmique et arbitraire pour des sphères de polystyrène de paramètre de taille $x = 0.8$, $x = 8$ et $x = 23$. Soit des sphères de rayons $r = 50 \text{ nm}$, $r = 0.5 \mu\text{m}$ et $r = 1.5 \mu\text{m}$ (à $\lambda = 600 \text{ nm}$). $\alpha = 180^\circ$ correspond à la direction de l'onde incidente (rétrodiffusion). On trace ici la fonction de phase de la lumière non polarisée.

On remarque que la sphère de rayon $r = 50 \text{ nm}$, de taille très faible devant la longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$, tend à diffuser la lumière de manière isotrope. On se trouve ici dans un cas proche de la diffusion Rayleigh qui n'est rien d'autre qu'un cas particulier du calcul de Mie pour un faible paramètre de taille ($x < 1$). On remarque que lorsque celui-ci augmente la diffusion devient de plus en plus anisotrope et présente un pic d'intensité dirigée vers l'avant.

Lors d'une mesure OCT ce qui nous intéresse n'est pas la lumière diffusée dans tout l'espace mais seulement celle qui est rétrodiffusée *autour* de la direction $\alpha = \pi$, c'est-à-dire celle qui arrive sur le détecteur et qui est susceptible d'interférer avec le signal référence dans un cône de lumière limité par l'ouverture numérique. L'intensité diffusée à $\alpha = \pi$ exactement est appelée *rétrodiffusion de Mie*. Celle-ci est calculée et tracée sur la figure 5.4 dans le cas de sphères de polystyrène de rayon $r = 1.5 \mu\text{m}$ et $r = 2.25 \mu\text{m}$ (particules qui correspondent aux mesures de la partie 5.2). On observe une multitude de pics d'intensité qui correspondent à des pics de résonances de la cavité type *Fabry-Perot* formée par les parois inférieures et supérieures de la sphère. La cavité change d'une particule à l'autre et de fait la position et le nombre des résonances est modifié. Ainsi la sphère de rayon $r = 2.25 \mu\text{m}$ présente d'avantage de pics de résonance que la sphère de rayon $r = 1.5 \mu\text{m}$.

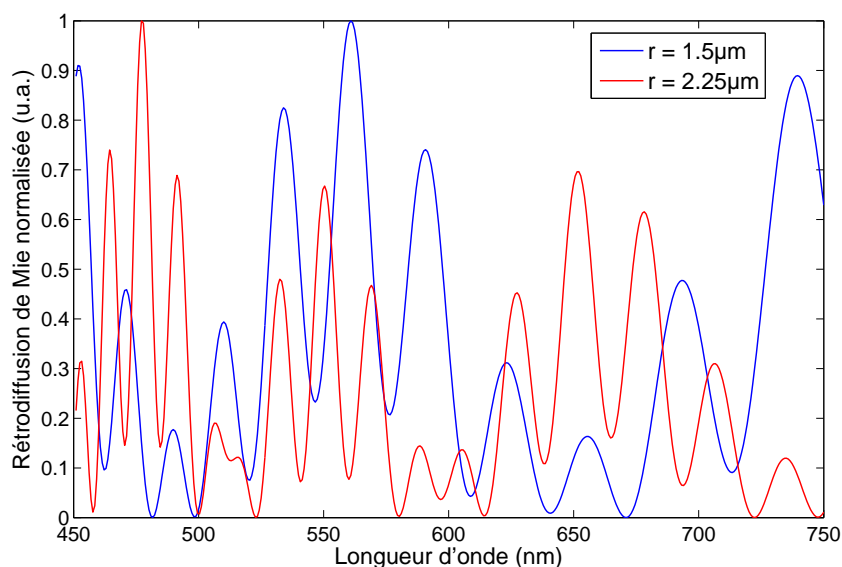


FIGURE 5.4 – Rétrodiffusion de Mie pour deux sphères d'indice $n = 1,59$ de rayon $r = 1,5 \mu\text{m}$ et $r = 2,25 \mu\text{m}$.

Le rapprochement de deux techniques, la spectroscopie de lumière diffusée (LSS²²) et l'OCT traditionnelle, a conduit à l'OCT dite *angle resolved* [Wax et al., 2001] consistant à mesurer la distribution angulaire de la lumière diffusée par une particule dans un demi-espace. L'analyse angulaire de la fonction de phase permet alors, à l'aide du calcul de Mie, de déterminer la taille des particules.

5.2 Mesure OCT sur une bille de polystyrène calibrée : expérience et simulation

La théorie de Mie, que nous avons précédemment explicitée, se limite à l'interaction d'une particule sphérique avec une onde plane, ce qui ne correspond pas à la configuration physique de notre mesure OCT où le faisceau incident n'est pas une onde plane mais un faisceau convergent. On souhaite donc décrire théoriquement le résultat de l'interférence entre la lumière rétrodiffusée par une sphère et le faisceau référence provenant du miroir interne de l'objectif de Mirau. En particulier nous répondrons au problème posé par les effets d'ouverture sur l'analyse spectrale dans le cas de particules sphériques et que nous avons discuté dans la partie 4 pour des échantillons plans.

22. Light Scattering Spectroscopy

5.2.1 Modèle théorique de l'interaction onde/particule en OCT plein champ

Dans ce paragraphe on cherche à établir une formulation théorique décrivant l'interférence obtenue sur une particule sphérique avec notre dispositif OCT.

On rappelle que l'ouverture numérique est définie par :

$$NA = n \sin \theta_{max},$$

où n est l'indice du milieu incident. Une ouverture numérique de 0.4 dans l'air correspond donc à une ouverture numérique de 0.27 rad dans un milieu d'indice 1.47 (on a alors $\theta_{max} = 0.26 \text{ rad}$). Pour simplifier le calcul on choisit pour la suite $\theta_{min} = 0$.

Plusieurs travaux dans la littérature ont cherché à modéliser l'interaction physique d'une particule sphérique avec un dispositif OCT. Le calcul de Mie a été utilisé dans le cas d'un faisceau laser gaussien [Xu et al., 2005] et il a été montré que la réponse spectrale est d'autant plus décalée vers les grandes longueurs d'onde que le *waist* du laser s'élargit. Le calcul a aussi été utilisé pour montrer l'influence d'autres paramètres sur la mesure spectrale comme la position du centre diffuseur dans le *waist* du faisceau mais aussi la concentration et la taille des centres diffuseurs. Outre l'étude de l'influence des propriétés des particules diffusantes sur la mesure spectrale il est mis en avant ici l'influence des propriétés de la source.

Le cas d'un dispositif SOCT plein champ avec une source spatialement incohérente dans le visible a aussi fait l'objet d'une étude à la fois théorique et expérimentale [Yi et al., 2009]. L'étude est réalisée sur un échantillon de billes de polystyrène de diamètre $6 \mu\text{m}$. L'ouverture numérique de l'objectif étant très faible ($NA \approx 0.1$) l'interaction électromagnétique est simplement modélisée par l'illumination de la sphère par une seule onde plane. Le faisceau de référence est lui considéré comme un faisceau gaussien convergent. Le modèle théorique a été validé pour les dispositifs de faible ouverture numérique par des mesures sur des billes absorbantes jaunes-vertes. Les mesures montrent qu'apparaissent des écarts entre le modèle théorique et la rétrodiffusion de Mie. C'est ce modèle que nous avons repris pour notre étude théorique, en l'adaptant à notre application.

Le modèle pourrait être étendu de manière plus complète en tenant compte des paramètres suivants :

- La source étant spatialement incohérente il faudrait considérer que la sphère est illuminée par une multitude d'ondes planes, dont chacune des directions d'incidence est associée à chaque angle du cône d'ouverture. Pour chaque onde plane il faudrait alors sommer les champs rétro-diffusés dans le cône d'ouverture.
- Il faudrait prendre en compte l'angle θ_{min} , supposé nul dans ce modèle théorique.
- Le cône d'ouverture dans l'air (côté référence) n'est pas égal au cône d'ouverture dans un milieu

d'indice n (côté échantillon)). Le modèle que nous avons développé ici ne tient pas compte de cette dissymétrie.

Ces pistes ont été explorées sans apporter de différences significatives avec les résultats de notre premier modèle. Le temps de calcul, important, n'est alors pas du tout optimisé.

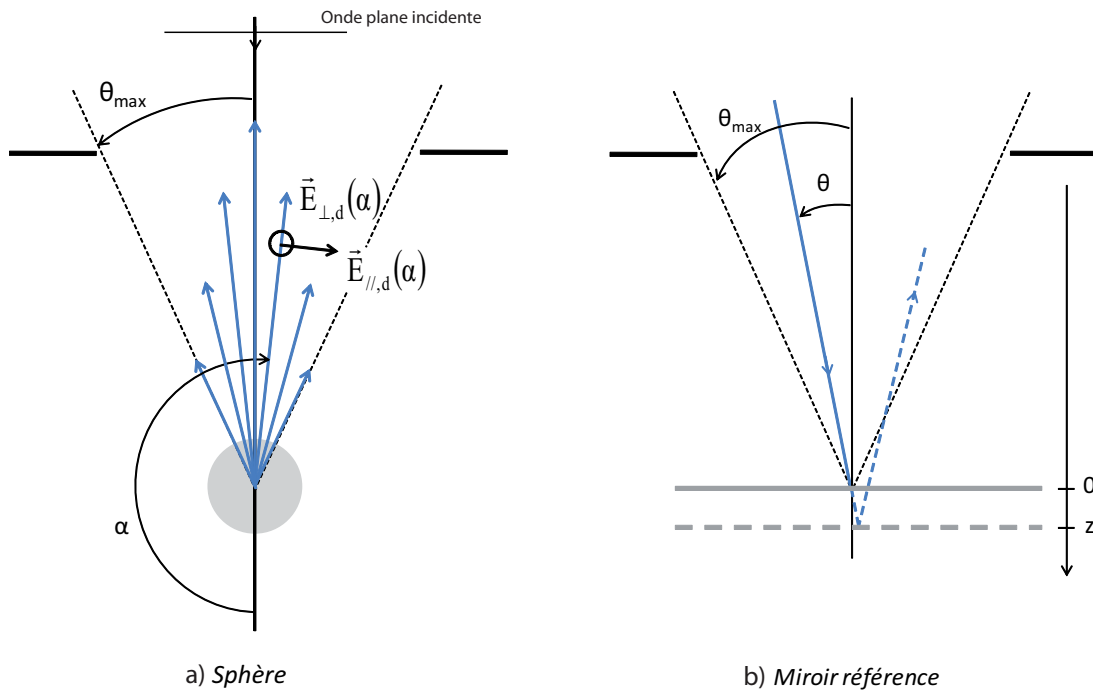


FIGURE 5.5 – Modèle théorique d'interférence onde/particule dans le cas d'un montage OCT plein champ. (a) Amplitude échantillon, on considère que tout se passe comme si la sphère était éclairé par une seule onde plane, on collecte la lumière rétrodiffusée dans un cône d'ouverture. (b) Amplitude référence, on considère le miroir mobile.

- **Amplitude des ondes diffusées**

On considère que ne contribuent à l'interférence que la lumière rétrodiffusée dans un cône d'ouverture limité par l'angle θ_{max} , provenant de l'illumination de la sphère par une seule onde plane d'amplitude dont la direction de propagation est parallèle à l'axe optique ($\theta = 0$), comme illustré sur la figure 5.5(a).

On appelle $U_o(\sigma)$ l'amplitude du champ incident à la longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{\sigma}$. Le spectre de la source n'est rien d'autre que $S(\sigma) = |U_o(\sigma)|^2$. La sphère diffuse un champ électromagnétique dans toutes les directions α de l'espace et on collecte la lumière diffusée uniquement entre $\pi - \theta_{max}$ et $\pi + \theta_{max}$.

Bien que la lumière incidente ne soit pas polarisée le calcul de Mie implique de traiter séparément les contributions des polarisations transverse magnétique et transverse électrique. Le formalisme du

calcul est identique dans les deux cas. Avec l'équation B.10 l'amplitude du champ diffusé en champ lointain dans la direction α suivant la polarisation TE ou TM s'écrit :

$$U_{\perp, //, d}(\alpha, \sigma) = \frac{e^{ik\rho}}{-ik\rho} S_{1,2}(\alpha) U_o(\sigma) \cos \frac{\pi}{4},$$

où $U_o(\sigma) \cos \frac{\pi}{4}$ est l'amplitude du champ incident projeté sur la composante TE ou TM.

Etant donné la faible variation angulaire du domaine considéré ($\theta_{max} = 0.26$ rad) et que l'interférence est observée à une distance ρ bien supérieure à λ , on fait l'approximation que l'onde diffusée en champ lointain est plane. Mathématiquement cela revient à considérer le terme de sphéricité en champ lointain égal à une constante C :

$$\frac{e^{ik\rho}}{-ik\rho} \approx C$$

- **Amplitude de l'onde de référence**

Le faisceau de référence provient du miroir interne de l'objectif de Mirau. Pour plus de simplicité dans les calculs on considère que le déphasage est créé par la translation du miroir de référence ; on repère par $z = 0$ la position du miroir (voir figure 5.5b). En réalité dans l'objectif interférentiel le bras de référence est fixe et c'est la position relative de l'échantillon par rapport à l'objectif qui change. Le miroir est un objet plan sur lequel on reprend de manière similaire la démarche théorique que nous avons établi dans la partie 2.2.2, dans le cas d'un montage OCT plein champ.

Pour une variation z du miroir de référence l'onde incidente avec la direction θ est réfléchiée avec un déphasage de $kz \cos \theta$, on note $U_{\perp, //, ref}$ son amplitude suivant les composantes TE ou TM :

$$U_{\perp, //, ref}(\theta, \sigma) = r_{\perp, //} U_o(\sigma) \cos \frac{\pi}{4} e^{ikz \cos \theta},$$

où $r_{\perp, //}$ est le coefficient de réflexion en amplitude pour la polarisation transverse électrique ou magnétique. D'après les hypothèses de la partie 2.2.2 on peut considérer $r_{\perp, //}$ comme indépendant de θ . On l'introduit ici pour tenir compte du déphasage à la réflexion des polarisations TE et TM.

- **Terme d'interférence**

Ne contribuent à l'interférence que les champs qui sont diffusés et interceptés dans un angle solide défini par le cône d'ouverture. Par symétrie le calcul est indépendant de ϕ . Après projection suivant l'axe z et en ajoutant de plus les différentes contributions du spectre de la source, on calcule l'intensité donnée indépendamment par chaque polarisation, avec $\alpha = \pi - \theta$:

$$I_{\perp, //}(z) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} |U_{\perp, //, d}(\pi - \theta, \sigma) + U_{\perp, //, ref}(\theta, \sigma)|^2 \cos \theta \sin \theta d\theta d\sigma \quad (5.4)$$

Après développement l'équation 5.4 devient :

$$I_{\perp, //}(z) \propto 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\theta_{max}}^{\theta_{max}} S(\sigma) \left| S_{1,2}(\pi - \theta) + r_{\perp, //} e^{i2\pi\sigma z \cos \theta} \right|^2 \cos \theta \sin \theta d\theta d\sigma \quad (5.5)$$

Enfin, l'intensité résultante $I(z)$ est la demi somme des intensités données indépendamment par chacune des polarisations TE et TM :

$$I(z) = \frac{I_{\perp}(z) + I_{//}(z)}{2}$$

5.2.2 Interférogramme donné par une bille de polystyrène

On simule l'obtention d'un interférogramme dans le cas d'une bille de polystyrène ($n = 1.59$) de rayon $r = 1.5 \mu\text{m}$ éclairée sous une ouverture donnée par $\theta_{max} = 0.26 \text{ rad}$ dans un milieu d'indice $n_{mil} = 1.47$. On prend pour spectre de source celui mesuré expérimentalement et tracé sur la figure 3.3. L'interférogramme résultant est calculé avec l'équation 5.5 puis tracé sur la figure 5.6. Le centre de la bille est en $z = 0$ et la lumière vient des z négatifs.

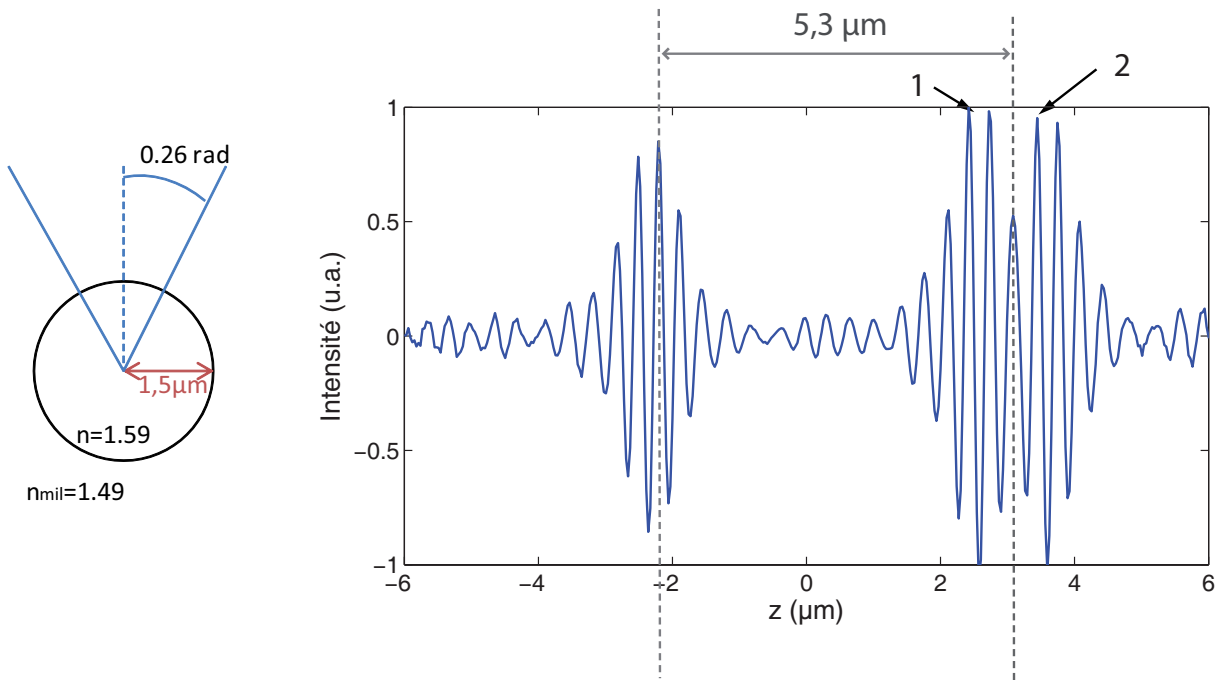


FIGURE 5.6 – Interférogramme théorique d'une bille de polystyrène de rayon $1,5 \mu\text{m}$ sous une ouverture de $0,26 \text{ rad}$ dans un milieu d'indice $n_{mil} = 1,47$.

La présence d'une particule sphérique conduit à l'apparition d'un interférogramme en deux parties. Dans le cas précis de la simulation les deux interférogrammes sont distants de $5,3 \mu\text{m}$, de l'ordre de grandeur de l'épaisseur optique de la sphère $e = n \times 2r = 4,4 \mu\text{m}$. La partie de l'interférogramme

pour les $z > 0$ est d'ailleurs plus large et plus intense que la partie des $z < 0$, ce qui s'interprète physiquement comme un effet lentille formée par la cavité sphérique de la particule. Tout se passe comme si le premier pic d'interférence était donné par la lumière réfléchiée sur l'interface supérieure de la bille et le deuxième par la lumière réfléchiée sur l'interface inférieure.

Cela implique que lors de l'application d'un algorithme de reconstruction d'enveloppe, dans notre cas l'algorithme de Larkin, deux pics d'intensité correspondront à la présence d'une seule particule. Notons d'autre part que la partie de l'interférogramme correspondant aux $z > 0$ semble elle-même être composée de deux maxima (notés 1 et 2 sur la figure 5.6), comme si l'objet était composé de deux interfaces séparées de $1 \mu\text{m}$ environ. Après reconstruction d'enveloppe cela conduirait à des pics *fantômes* qui ne traduisent aucune information tomographique pertinente.

Nous avons réalisé un échantillon contenant des billes de polystyrène mono disperses *Polyscience Inc.* de rayon calibré à $1.5 \mu\text{m}$. Celles-ci sont mélangées de manière très diluée dans un gel transparent à base de glycérol et de gélatine Bloom 300 conçu en collaboration avec l'équipe *Mécanique multi-échelles des solides faibles* de l'Institut des nanosciences de Paris. On considère que l'indice optique du gel correspond à celui du glycérol liquide, c'est-à-dire $n_{gel} \approx 1.47$.

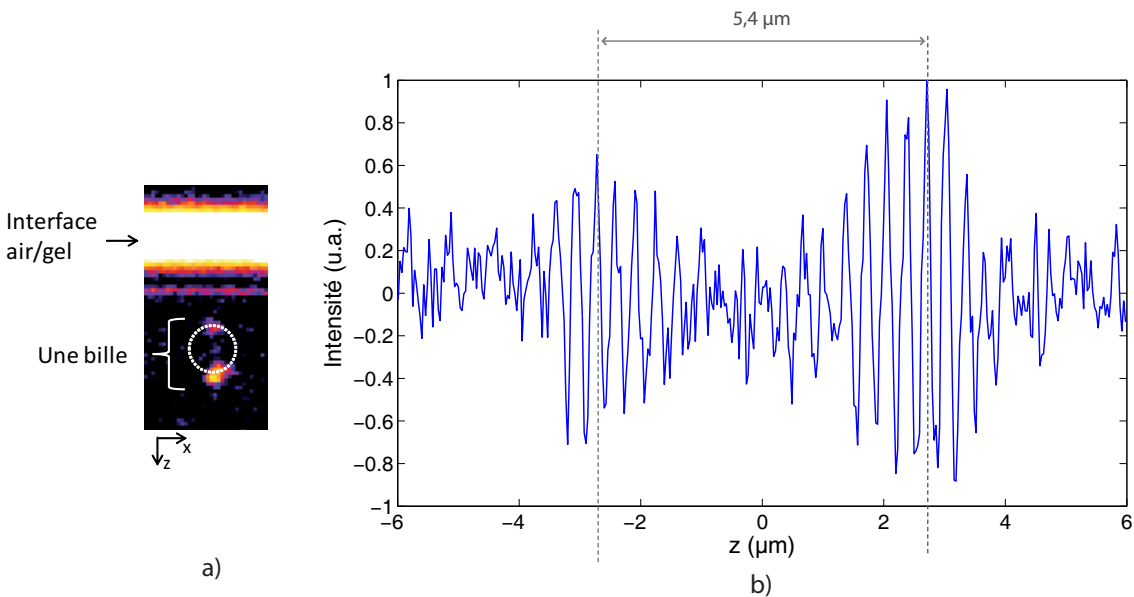


FIGURE 5.7 – (a) Image OCT d'une bille de polystyrène de rayon $1,5 \mu\text{m}$ dans un gel à base de glycérol. (b) Interférogramme enregistré par OCT sur cette même bille

On réalise une mesure OCT sur cet échantillon. On s'intéresse en particulier à une bille dont l'image OCT est présentée sur la figure 5.7(a). La bande brillante correspond à l'interface entre l'air et le gel et les deux pics d'intensité indiquent la présence de la bille. On trace sur la figure 5.7(b) l'interférogramme OCT de cette bille. La position $z = 0$ est arbitraire et indique la position présumée du centre de la bille. On remarque plusieurs points :

- En accord avec la théorie on observe un interférogramme double dont les deux parties sont distantes de $5.4 \mu\text{m}$, en bon accord avec la valeur théorique déterminée à $5.3 \mu\text{m}$. Outre l'incertitude de mesure sur la position des maxima d'intensité il est possible que la bille n'ait pas rigoureusement un rayon de $1.5 \mu\text{m}$, le fabricant indiquant un écart type de $0.1 \mu\text{m}$ dans la distribution de billes, ce qui peut expliquer les écarts.
- L'amplitude de l'interférogramme pour les $z > 0$ est plus grande que celle pour les $z < 0$, ce qui est cohérent avec l'interférogramme théorique.
- Le bruit de mesure est relativement important, on estime $RSB = 3$, ce qui nous empêche de visualiser clairement les deux maxima de l'interférogramme pour les $z > 0$. En effet le contraste d'indice entre la bille ($n = 1.59$) et le gel ($n = 1.47$) est faible et donc conduit à un faible niveau de signal.

5.2.3 Effets d'ouverture sur la réponse spectrale d'une particule sphérique

Nous avons vu dans le chapitre 4 que pour des échantillons plans les effets d'ouverture introduisent un biais dans la mesure spectrale. On s'intéresse ici aux modifications spectrales que peuvent entraîner les effets d'ouverture dans le cas des particules sphériques.

Avec différents angles d'ouverture ($\theta_{max} = 0.16 \text{ rad}$ et 0.26 rad) on calcule la réponse spectrale en appliquant une fenêtre d'apodisation de longueur $L_{oct} = 12 \mu\text{m}$ centrée en $z = 0$ sur l'interférogramme obtenu théoriquement sur une bille de polystyrène dans un milieu d'indice 1.47. Dans le calcul on prend $S(\sigma) = 1$ pour tout σ afin d'ignorer toute influence de la source. Les réponses spectrales sont tracées sur la figure 5.8 et sont comparées à la rétrodiffusion de Mie, servant de référence.

D'une ouverture numérique à l'autre la réponse spectrale est modifiée. On observe que les pics de résonances ne sont pas positionnés aux mêmes longueurs d'onde et qu'il ne s'agit pas d'une simple translation comme c'était le cas sur des échantillons plans et il est délicat de conclure sur la nature de la transformation. Deux montages OCT avec deux ouvertures numériques différentes ne donneraient donc pas la même mesure. Etant donné les variations plein champ de l'interfrange, décrites par une variation du paramètre θ_{max} (4), on peut s'attendre à une mesure sur les sphères qui dépende du point d'observation.

D'autre part, le spectre obtenu avec $\theta_{max} = 0.16 \text{ rad}$ se rapproche fortement du spectre de rétrodiffusion de Mie alors que la réponse spectrale à $\theta_{max} = 0.16 \text{ rad}$ s'en écarte, ce qui est cohérent avec le fait que plus l'ouverture se réduit plus la contribution principale de l'intensité provient de la rétrodiffusion uniquement. Certaines résonances sont plus intenses que d'autres mais ces écarts sont moins marqués dans le cas où l'ouverture numérique est non nulle.

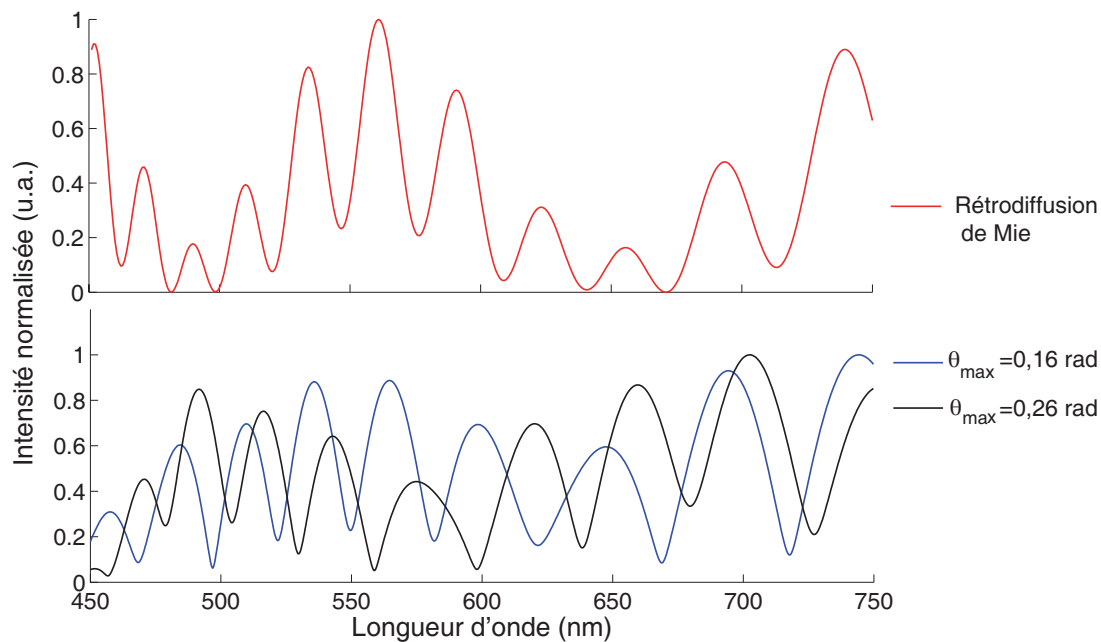


FIGURE 5.8 – Réponse spectrale calculée pour une sphère de polystyrène de rayon $r = 1,5 \mu\text{m}$ en fonction de l'ouverture numérique ($n_{\text{mil}} = 1,47$).

5.2.4 Mesure spectrale sur une bille calibrée

On réalise une analyse spectroscopique de l'interférogramme OCT que nous avons enregistré sur une bille calibrée de polystyrène de rayon $1,5 \mu\text{m}$ (voir figure 5.8). On applique une fenêtre d'apodisation de taille $L_{\text{OCT}} = 12 \mu\text{m}$. Le spectre ainsi calculé et non normalisé par la source est tracé sur la figure 5.9.

La courbe expérimentale est comparée à une courbe théorique calculée avec une bille de polystyrène de rayon $r = 1,5 \mu\text{m}$ avec un angle d'ouverture $\theta_{\max} = 0,16 \text{ rad}$. On utilise le spectre de source déterminé expérimentalement et tracé sur la figure 5.9.

Alors que les pics de résonances ne se correspondent pas rigoureusement d'une courbe à l'autre la comparaison du nombre de pics donne satisfaction. Les différences peuvent être imputées :

- Aux erreurs de caractérisation en taille des billes qui, comme nous l'avons dit lors de la comparaison des interférogrammes expérimentaux et théoriques, peuvent s'écarter des valeurs standards. Sur la même figure est tracée la réponse spectrale d'une bille dont le rayon est de $1,55 \mu\text{m}$, ce qui constitue une valeur typiquement possible compte tenu de l'incertitude indiquée par le fabricant. On observe que la position des pics de résonance varie alors d'une dizaine voire d'une vingtaine de nanomètres par rapport au spectre de la bille de rayon $r = 1,5 \mu\text{m}$. Il s'agit donc d'un paramètre particulièrement sensible.

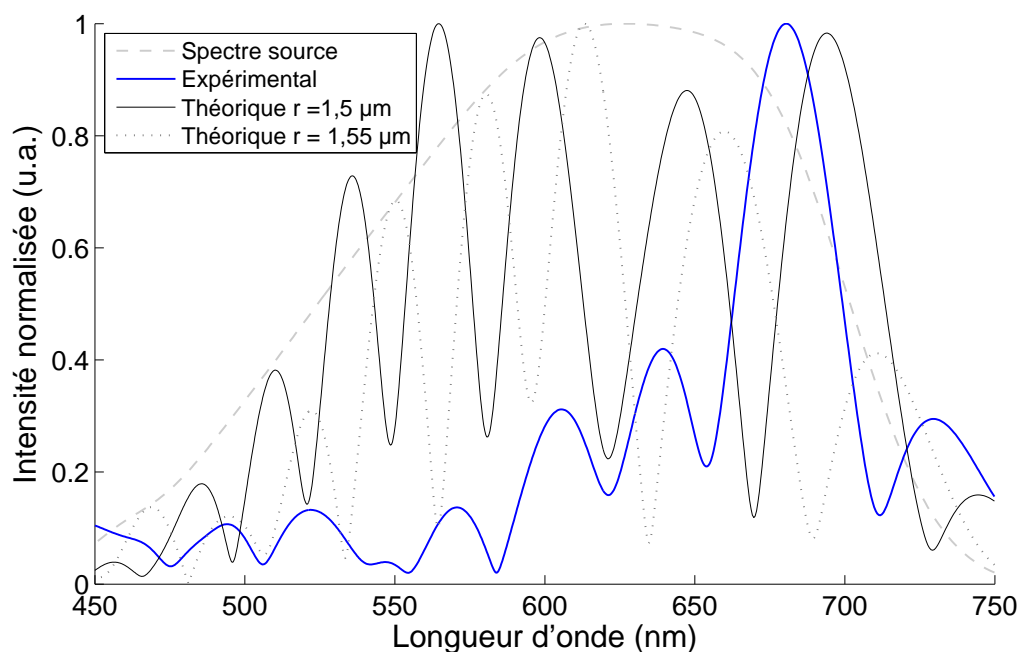


FIGURE 5.9 – Réponse spectrale mesurée expérimentalement sur une bille calibrée comparée au spectre théorique ($n = 1,59$, $r = 1,5 \mu\text{m}$ et $r = 1,55 \mu\text{m}$, $n_{\text{mil}} = 1,47$, $\theta_{\text{max}} = 0,16 \text{ rad}$).

- A l'incertitude de mesure due au bruit et aux erreurs de calibration.
- Aux limites de notre modèle théorique pour lequel nous avons vu qu'il pouvait être étendu de manière plus complète.

On observe une chute du signal pour les longueurs d'onde inférieures à 550 nm pour lesquelles il ne devient plus possible de comparer les courbes expérimentales et théoriques.

Le rapport signal sur bruit étant faible, la mesure serait certainement améliorée avec l'utilisation d'un objectif à immersion. En effet la réflexion inévitable de la lumière à la première interface air/gel empêche de collecter trop de signal venant de l'échantillon, au risque de saturer le détecteur. Cependant un objectif à immersion, par l'utilisation d'un liquide d'indice, implique de réaliser une mesure *en contact* avec l'objet d'étude, ce qui ne convient pas à notre application aux couches picturales.

Nous avons donc ici réalisé une analyse spectroscopique sur une particule sphérique dont la taille est à la limite de résolution du dispositif.

5.3 Discrimination spectrale de billes suivant leur taille

Une analyse spectroscopique intéressante consiste à comparer les réponses spectrales de particules sphériques de rayons différents pour les discriminer selon leur taille [Xu et al., 2005, Dyer et al., 2006]. On s'intéresse donc ici à faire varier le rayon pour évaluer les modifications spectrales que cela entraîne. Nous avons vu lors de l'étude de la rétrodiffusion de Mie 5.1.3 que la position et le nombre des pics de résonance changeaient d'une bille à l'autre (voir figure 5.4).

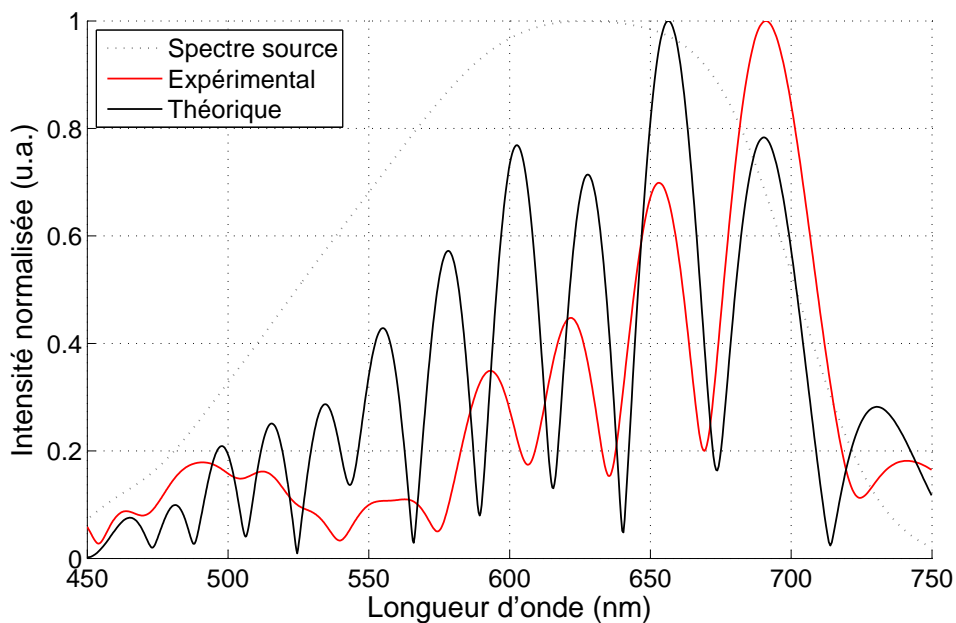


FIGURE 5.10 – Réponse spectrale mesurée expérimentalement sur une bille de polystyrène de rayon $r = 2,25 \mu\text{m}$ et comparée au spectre théorique

On considère un échantillon contenant des billes de polystyrène mono dispersées de rayon $r = 2.25 \mu\text{m}$. De manière identique à l'échantillon contenant des billes de rayon $1.5 \mu\text{m}$, les billes sont dispersées en très faible concentration dans le gel transparent à base de glycérol.

On repère par imagerie une bille au centre du champ et on enregistre un interférogramme OCT sur lequel on réalise une analyse spectroscopique similaire à celle faite sur la bille de $1.5 \mu\text{m}$. Le spectre, non normalisé par la source, est tracé sur la figure 5.10. On le compare au spectre obtenu avec notre modèle théorique pour une bille avec les mêmes caractéristiques, avec un angle d'ouverture $\theta_{max} = 0.16 \text{ rad}$ et le spectre de source tracé sur la figure 5.10.

La corrélation entre les spectres expérimental et théorique est satisfaisante pour les pics à $\lambda = 690 \text{ nm}$ et $\lambda = 653 \text{ nm}$. La position des pics de résonance n'est cependant pas satisfaisante pour les autres : on observe des écarts que l'on impute une nouvelle fois à l'incertitude de mesure due

au bruit de mesure ainsi qu'aux limites du modèle théorique. Néanmoins on obtient le même nombre de pics de résonances entre $\lambda = 590 \text{ nm}$ et $\lambda = 700 \text{ nm}$. En dessous de $\lambda = 590 \text{ nm}$ le signal est trop faible pour être significatif.

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur deux billes de rayon $1.5 \mu\text{m}$ (figure 5.9) et $2.25 \mu\text{m}$ montre des différences significatives d'une bille à l'autre. Notamment, le nombre de résonances entre $\lambda = 575 \text{ nm}$ et $\lambda = 750 \text{ nm}$ varie d'une particule à l'autre : trois pics pour la bille de rayon $1.5 \mu\text{m}$ et quatre pics pour la bille de rayon $2.25 \mu\text{m}$, ce qui est cohérent avec les pics de résonance des spectres de la rétrodiffusion de Mie que nous avons tracés sur la figure 5.4.

Par une analyse spectrale OCT nous montrons donc qu'il est possible de discriminer suivant leur taille deux particules sphériques constituées du même matériau, indépendamment de tout phénomène d'absorption, ce qui sera abordé dans le chapitre 6.

5.4 Conclusion

Nous avons établi un modèle théorique à l'aide de la théorie de Mie rendant compte de notre mesure avec un objectif de microscope. Nous avons conclu que l'ouverture numérique modifie les résonances de Mie dans la cavité sphérique et donc modifie la réponse spectrale.

Nous avons appliqué notre modèle à l'étude de billes de polystyrène, non absorbantes, et de différents rayons. Nous avons alors soulevé l'importance des phénomènes de diffusion qui apparaissent lors de la mesure OCT sur des particules de taille de l'ordre de la longueur d'onde. En particulier nous avons montré que la signature spectrale dépend de la taille des particules. En comparant des mesures obtenues sur plusieurs billes de matériau identique mais de tailles différentes, à la limite de résolution du dispositif, on montre qu'il est possible de les discriminer par une analyse spectrale. La mesure spectroscopique par OCT sur des particules sphériques dépend des caractéristiques morphologiques des objets étudiés.

Ces résultats ont été déterminés dans le cadre de particules non absorbantes afin de n'étudier que la composante de diffusion. Or les pigments des peintures sont des matériaux dont les propriétés d'absorption varient sur le domaine du visible. Nous allons donc maintenant voir le comportement spectral des pigments de peinture, qui sont des particules à la fois diffusantes et absorbantes, à travers le dispositif OCT.

Chapitre 6

Particules non sphériques et absorbantes : les pigments de peinture

Deux mécanismes sont susceptibles de modifier le spectre de la lumière dans les milieux complexes : la diffusion et l'absorption. Dans la partie précédente nous avons vu que la diffusion de la lumière par une particule sphérique conduit à mesurer une réponse spectrale OCT qui est fonction de sa taille. Or, idéalement, la mesure que l'on souhaite réaliser sur une particule inconnue est une mesure spectrale qui ne dépende intrinsèquement que du matériau constituant le pigment et non de la morphologie de la particule. Une telle mesure permettrait alors de différencier entre elles plusieurs particules (ou plusieurs classes de particules) issues de différents matériaux, indétermination laissée par l'image tomographique OCT. La question est donc de savoir si, pour des particules de forme et de taille aléatoire comme le sont les pigments des peintures, il est possible d'effectuer une mesure spectroscopique pertinente par OCT, c'est à dire permettant l'identification de la particule, et si oui sous quelles conditions ?

Dans un premier temps, nous ferons quelques rappels sur les mécanismes d'absorption qui sont à l'origine de la couleur d'un matériau (6.1). Nous caractériserons ensuite quelques échantillons de pigments (6.2), dont certains feront l'objet de mesures à la fin du chapitre. Les paramètres alors précisés, et notamment la détermination des distributions de taille, seront utilisés au sein d'une vaste étude théorique dans laquelle on modélisera la mesure spectroscopique par OCT (6.3). Nous décrirons l'influence de la taille et de la forme des particules sur la mesure de réflectivité et nous discuterons des paramètres apportés par le montage expérimental comme le bruit de mesure, la résolution spectrale et l'ouverture numérique. Ces résultats de simulation nous permettront alors d'interpréter les mesures réalisées individuellement sur des particules (6.4) et de manière statistique sur un ensemble de particules (6.5). Enfin, nous concluons sur les possibilités d'analyse spectrale sur des particules diffusantes et absorbantes avec notre dispositif OCT (6.6).

6.1 La couleur par absorption

La couleur d'un matériau résulte principalement de l'**absorption** d'une partie du spectre lumineux par celui-ci. Dans un modèle de théorie des bandes ce sont les transitions entre bande de *valence* et de *conduction* qui sont à l'origine de l'absorption de la lumière [Elias and Lafait, 2006]. Un photon à la fréquence optique ν est absorbé par un matériau lorsqu'un électron, peuplant la bande de valence à un niveau d'énergie E_i , effectue une transition vers un niveau d'énergie plus élevée E_f dans la bande de conduction (voir figure 6.1). La conservation de l'énergie implique la relation suivante, avec h la constante de Planck :

$$h\nu = E_f - E_i$$

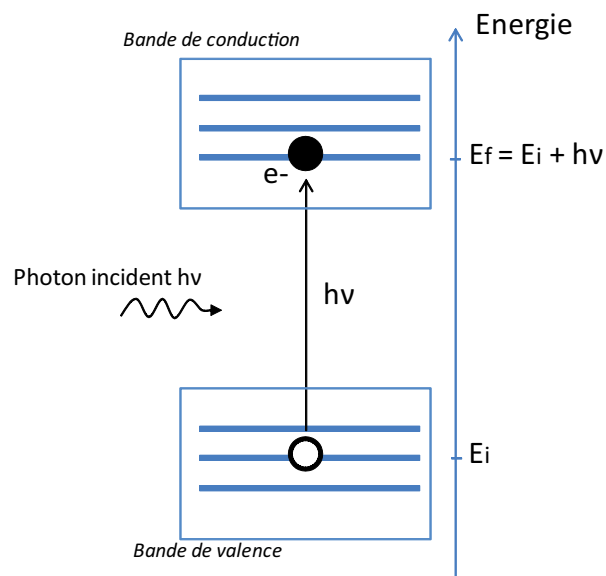


FIGURE 6.1 – Transition interbande : absorption d'un photon incident et création d'une paire électron-trou

On distingue basiquement trois catégories de matériaux :

- Les *conducteurs*, dont la bande de conduction est partiellement remplie. Les électrons qui la peuplent sont libres de circuler dans le solide et participent à la conduction électrique. Les métaux sont fortement absorbants dans le visible et l'infrarouge à l'exception notable de l'or, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, et du cuivre.
- Les *diélectriques*, dont la bande de conduction est vide. Aucun électron n'est susceptible de circuler dans le matériau et donc le matériau est dit *isolant*. Les photons trop peu énergétiques ne peuvent donc pas être absorbés par le matériau car les électrons ne peuvent franchir le *gap* d'énergie entre les bandes de conduction et de valence, appelé *bande interdite*. Le matériau est alors *transparent* pour ce domaine d'énergie.

- Les *semi-conducteurs*, dont la bande de conduction peut être peuplée en augmentant la température. La bande interdite est suffisamment petite pour que les électrons puissent passer facilement d'une bande à l'autre. Il s'agit donc d'un cas intermédiaire entre conducteur et isolant.

Les pigments de peinture sont dans leur grande majorité des matériaux diélectriques. Certains sont des semi-conducteurs comme c'est le cas des seleno-sulfides de cadmium CdS_xSe_{1-x} , que l'on trouve aussi bien dans le commerce comme pigment de peinture ou utilisés comme matériau actif de photo-résistances. D'autres sont des isolants transparents purs où l'ajout d'impuretés apporte des propriétés absorbantes.

Le domaine spectral d'absorption est donc régi par l'ensemble des transitions interbandes possibles, qui sont définies par la structure des bandes de conduction et de valence du matériau. Celles-ci sont déterminées lors de la formation du solide au niveau atomique et résultent de l'arrangement des orbitales moléculaires à une échelle cristalline. En reprenant l'exemple des pigments de seleno-sulfides la figure 6.2 illustre la modification des propriétés d'absorption suivant la composition atomique, qui se traduit visuellement par une modification de la teinte : le pigment de CdS pur est jaune et vire à l'orange (CdS_xSe_{1-x}) puis au rouge ($CdSe$) lorsque la proportion sélénium/soufre augmente.

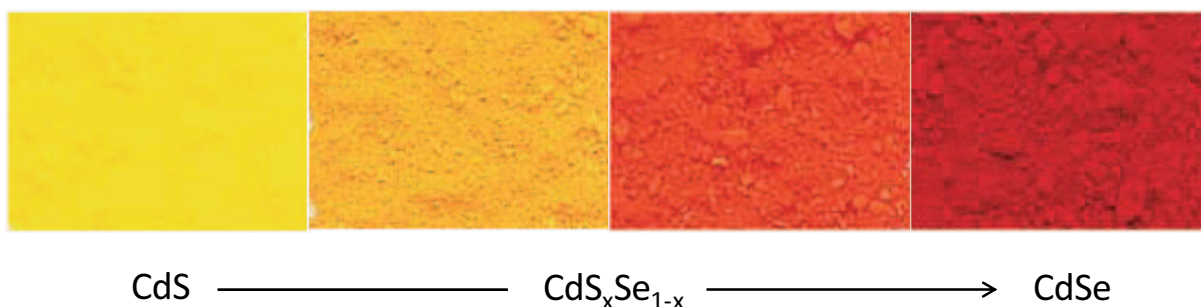


FIGURE 6.2 – Modification de l'absorption suivant la proportion relative de soufre et de sélénium dans les seleno-sulfides de cadmium. Les photographies sont issues du nuancier du pigmentier Sennelier ([http : //www.magasinsennelier.com/couleur/Pigments/pigments_s.html](http://www.magasinsennelier.com/couleur/Pigments/pigments_s.html)).

Les propriétés d'absorption d'un matériau sont classiquement exprimées par la partie imaginaire de son indice optique complexe $\tilde{n}(\lambda)$:

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i \times \kappa(\lambda),$$

avec n la partie réelle et κ la partie imaginaire de \tilde{n} .

Dans le cas d'échantillons plans l'interaction électromagnétique est calculée avec les équations de Maxwell et conduit à déterminer les coefficients de réflexion et de transmission en intensité, qui dépendent des parties réelles et imaginaires de l'indice complexe. Ce sont ici les propriétés d'absorption qui signent la réponse spectrale du matériau. Les mesures spectroscopiques que nous avons réalisé

sur des échantillons d'or dans le chapitre 4 relevaient de ce cadre d'étude.

Pour des particules de petite taille non absorbantes nous avons vu dans la partie précédente que la diffusion modifie la réponse spectrale selon la taille des particules. Pour des particules de petites tailles et absorbantes (sur tout le domaine spectral considéré), l'absorption domine généralement tout phénomène de diffusion. Le calcul de Mie montre en effet que la puissance lumineuse absorbée est alors proportionnelle au volume et varie comme l'inverse de la longueur d'onde alors que la lumière diffusée varie comme le carré du volume.

C'est par exemple le cas de l'encre de Chine. Celle-ci est constituée de nanoparticules de carbone en suspension dans un milieu non siccatif (gomme laque ou colle) et du fait de leur petite taille ces nanoparticules absorbent la lumière d'avantage qu'elles la diffusent. Il n'y a donc presque pas de lumière qui atteint l'œil de l'observateur ce qui confère à l'encre sa couleur d'un noir de grande qualité.

Dans le cas des pigments ceux-ci présentent un *bord d'absorption* dans le visible et ne peuvent donc être considérés ni comme totalement absorbants ni comme totalement diffusants. Sur la figure 6.3 on trace la réflectance d'un échantillon de vermillon (Kremer) sur lequel on visualise un bord d'absorption caractéristique à $\lambda = 600 \text{ nm}$. De manière qualitative on peut donc considérer le vermillon comme fortement absorbant pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm et très peu absorbant, et donc a priori diffusant, pour les longueurs d'onde supérieures.

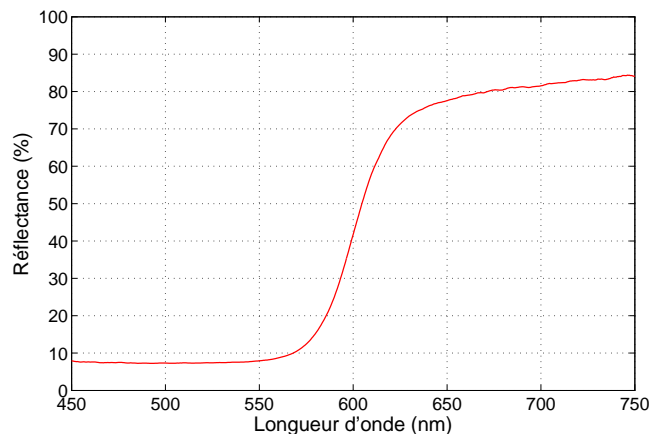


FIGURE 6.3 – Reflectance d'un échantillon de Vermillon (origine Kremer) mesurée avec un spectromètre

Tant l'indice complexe du matériau que la morphologie de la particule contribuent à modifier les caractéristiques spectrales de la lumière réfléchie par une particule de pigment.

Lors d'une mesure OCT les deux phénomènes sont donc en compétition. Ces considérations ne sont pas propres au cas des pigments et s'étendent aux tissus biologiques présentant des centres diffuseurs.

De manière générale on distingue deux applications de la spectroscopie par OCT [Xu et al., 2004] :

- La mesure du *spectre d'absorption*. Elle correspond à la signature du matériau et c'est elle qui nous intéresse.
- La mesure du *spectre de diffusion*. Dans ce cas c'est la taille, la morphologie voire la concentration des particules qui jouent sur la mesure et qui sont susceptibles de la modifier. Dans le cadre de notre étude on considère cette contribution comme une perturbation.

L'enjeu de cette partie est donc d'estimer la contribution de ces deux phénomènes dans le cadre d'une mesure OCT appliquée aux pigments des peintures.

6.2 Caractérisation des échantillons de pigment

6.2.1 Morphologie

Bien que sa structure soit mal connue, on fait l'hypothèse qu'un grain de pigment se présente comme sa version massive mais à une échelle réduite. On le décrit alors comme un polycristal désorganisé dont le cristal de base n'est généralement pas isotrope.

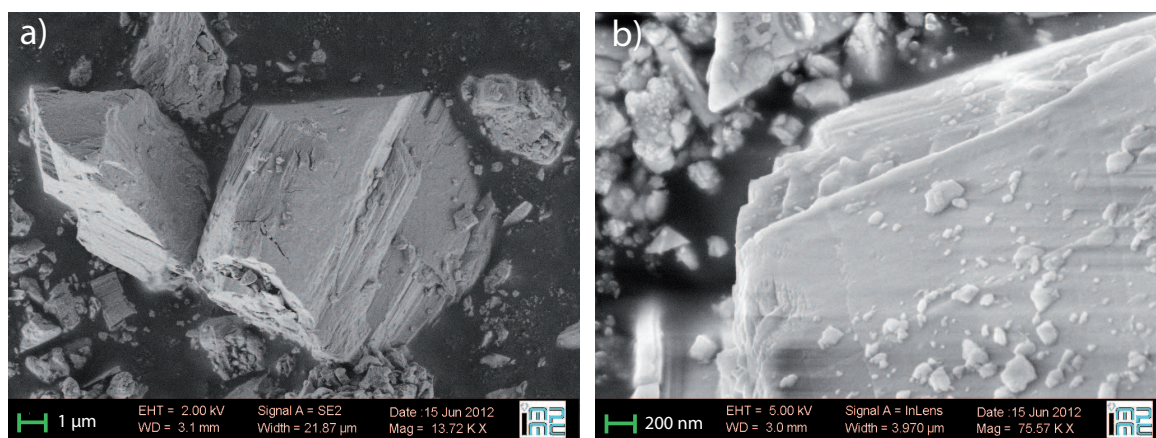


FIGURE 6.4 – (a) Pigment de vermillon (Kremer). (b) Pigment de malachite (Kremer). Les images ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) par Dominique Demaille et Raphaëlle Jarrige.

Il en résulte une structure complexe et des particules non sphériques comme l'illustre la figure 6.4. Les images présentées ont été réalisées au microscope électronique à balayage sur des grains de vermillon (a) et de malachite (b). Au sein d'un même échantillon on observe des grains de dimensions très différentes et des structures géométriques, en forme de successions de facettes planes. Néanmoins les structures sont très irrégulières. Sur la figure 6.4(b) on visualise la surface d'un grain de malachite sur laquelle on observe le dépôt d'un grand nombre de particules de taille nanométrique. Il n'est donc

pas exclu que lors d'une mesure OCT ce qui nous apparaît comme une seule particule corresponde en fait à un petit amas de particules.

6.2.2 Indices optiques pour la simulation

On souhaite intégrer dans le modèle théorique de mesure OCT sur des particules absorbantes un modèle d'indice optique caractéristique des pigments considérés.

Nous avons décrit un pigment comme un polycristal désorganisé, et qui donc annihile a priori tout effet de polarisation dans la mesure où les axes optiques de chaque cristal ont des directions aléatoires sur l'ensemble de la particule. A l'échelle d'une particule parler de biréfringence a donc peu de sens et donc on néglige tout effet de polarisation.

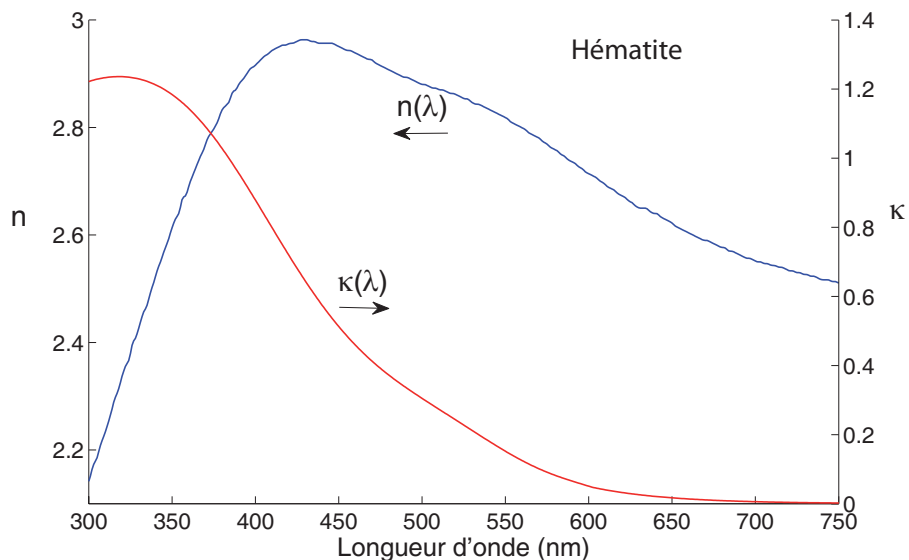


FIGURE 6.5 – Indice complexe de l'hématite utilisé dans la simulation [Goossens et al., 2006].

D'autre part, définir un indice optique pour des particules de l'ordre de la longueur d'onde est délicat dans la mesure où l'indice est généralement défini pour le matériau pris dans son état massif et non dans sa forme particulaire. Lorsqu'il sera possible nous prendrons comme modèle l'indice optique déterminé sur le matériau massif, ce qui dans notre cas constitue une approximation raisonnable pour l'étude des particules.

Dans la littérature très peu d'indices optiques de pigments ont été déterminés, principalement à cause des raisons explicitées ci-dessus. En effet très peu de pigments se présentent dans un état massif sur lequel une mesure d'indice complexe est possible, par méthode d'ellipsométrie par exemple. Le choix est donc très restreint.

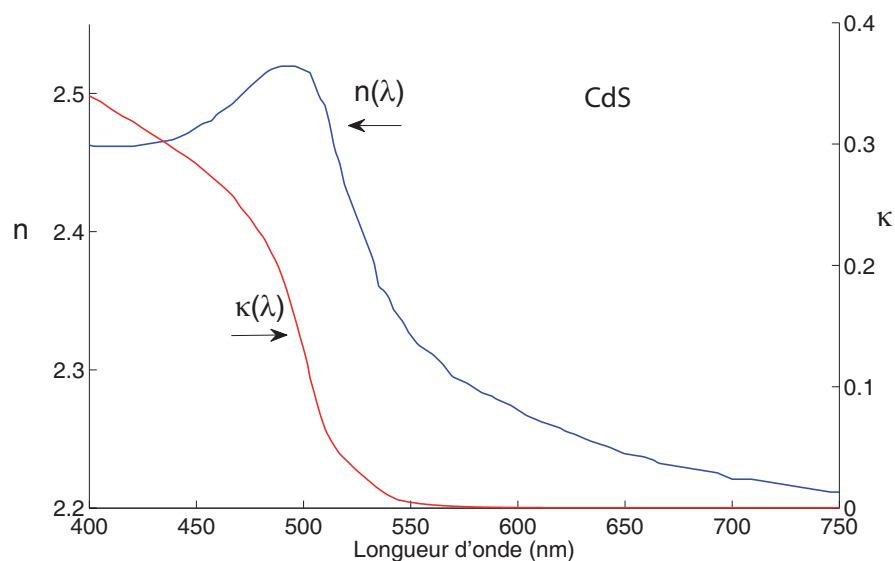


FIGURE 6.6 – Indice complexe du sulfure de cadmium utilisé dans la simulation [Khawaja and Tomlin, 1975].

Nous retenons néanmoins deux modèles d'indices optiques :

- L'hématite, ou ocre rouge [Goossens et al., 2006]. Il s'agit d'un oxyde de fer rouge, voire violet, de formule chimique Fe_2O_3 . L'indice complexe a été déterminé par ellipsométrie et ses parties réelles et imaginaires sont tracées sur la figure 6.5.
- Le sulfure de cadmium (CdS) [Khawaja and Tomlin, 1975]. Nous l'avons déjà évoqué comme pigment jaune mais aussi comme semi-conducteur. C'est pour cette raison que ses propriétés optiques ont largement été étudiées dans la littérature. Son indice est tracé sur la figure 6.6. Il a été déterminé par ajustement théorique de mesures de réflectance et de transmittance en incidence normale.

On note que les indices de réfraction se situent entre 2 et 3. La partie imaginaire de l'indice de l'hématite atteint des valeurs jusqu'à deux fois plus fortes dans le domaine du visible, c'est donc un matériau relativement plus absorbant que le sulfure de cadmium. Enfin nous remarquons que le bord d'absorption de l'hématite est d'avantage décalé vers les grandes longueurs d'onde que le sulfure de cadmium, cohérent avec la couleur de ces pigments.

6.2.3 Réalisation des échantillons

De la même manière que nous avons conçu les échantillons contenant des billes de polystyrène, la poudre des pigments est dispersée dans un gel solide à base de glycérol et de gélatine Bloom 300.

Les différentes étapes sont explicitées ci-dessous et résumées sur la figure 6.7.

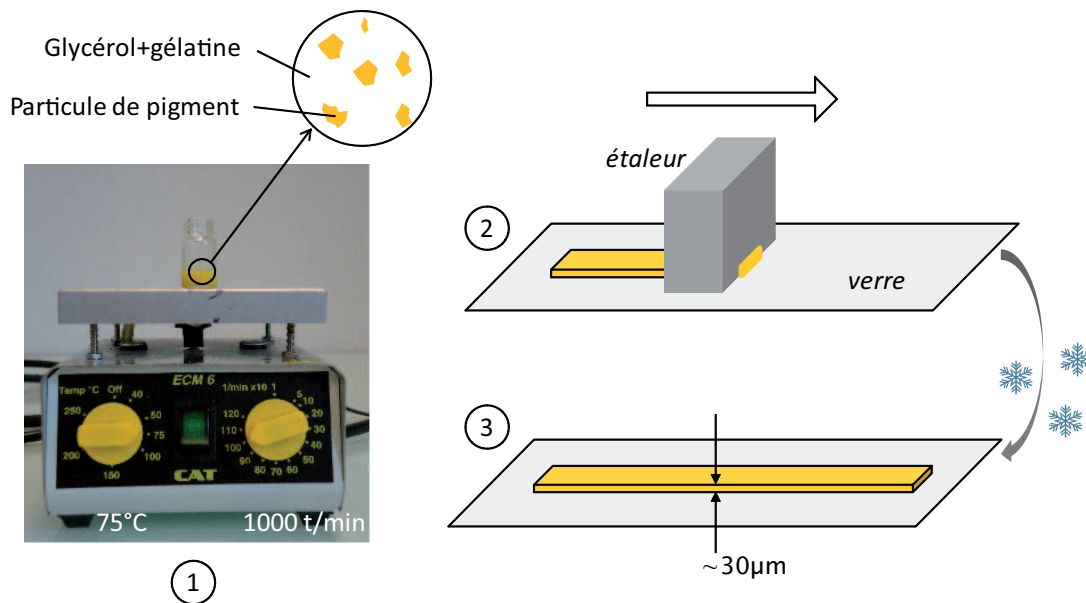


FIGURE 6.7 – Etapes de conception d'un échantillon de pigment. (1) La poudre est dispersée à chaud dans un gel à base de glycérol à l'aide d'un agitateur magnétique. (2) Une goutte de la solution est déposée puis étalée sur plaque de verre. (3) En refroidissant l'échantillon se solidifie.

A chaud (75°C) le gel est sous forme liquide. La poudre est donc mélangée dans la solution avec un agitateur magnétique, le tout disposé sous une plaque chauffante. Cette étape est importante car les grains de pigment ont tendance à former des agglomérats, ce qu'on cherche à éviter pour pouvoir étudier les particules indépendamment les unes des autres, et il est apparu que l'agitation manuelle est insuffisante. Au bout d'une heure la solution est homogène à l'œil et l'on considère que les pigments ont été suffisamment dispersés, ce qui sera vérifié dans une étape ultérieure.

On prélève quelques microlitres de la solution encore chaude que l'on dispose ensuite sur une plaque de verre. On utilise alors un étaleur pour obtenir un échantillon dont la surface est quasi-plane et l'épaisseur, de l'ordre de $30\ \mu\text{m}$, très peu variable d'un point à l'autre. A température ambiante le gel est solide mais on accélère le processus par réfrigération afin de figer rapidement la position des particules et éviter une ségrégation en taille au sein même de l'échantillon (les plus grosses particules se déposant plus vite au fond).

Les échantillons sont ensuite imagés avec un microscope Olympus BX61 ($\times 50$, $NA = 0.80$). La figure 6.8 montre ainsi les images obtenues sur des échantillons d'ocre jaune et de vermillon. On vérifie sur chacune des images que les grains sont suffisamment dispersés, c'est-à-dire que chaque particule est distante de ses voisines d'au moins $5\text{--}10\ \mu\text{m}$, et qu'ils ne forment pas d'agglomérats visibles à l'œil.

Les poudres de pigment vendues dans le commerce sont rarement pures. Par exemple, les pigments

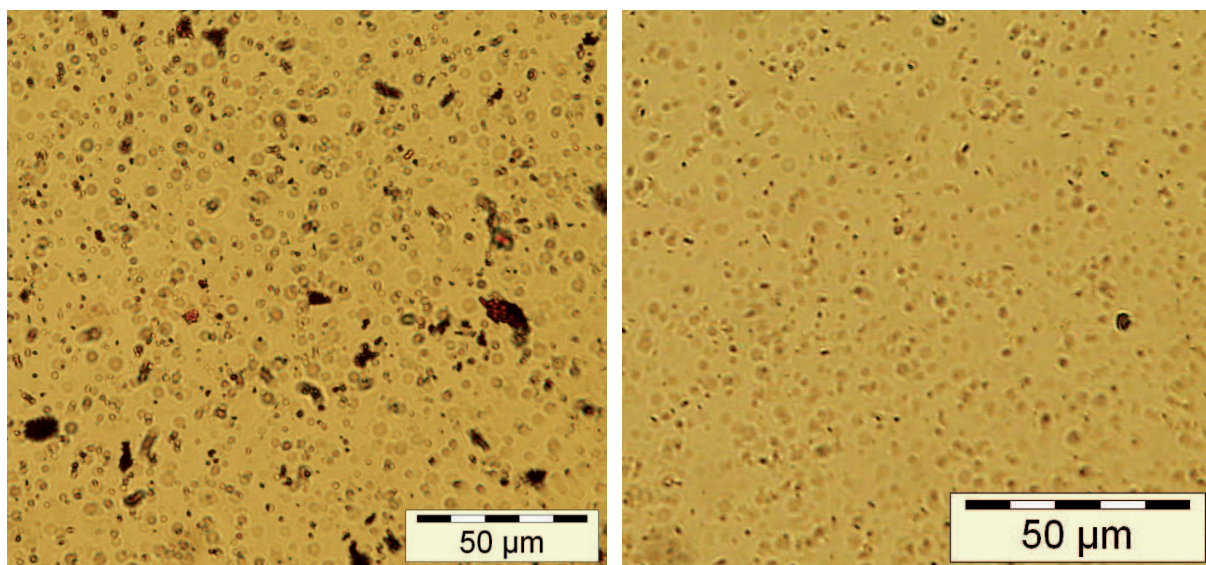


FIGURE 6.8 – Echantillons de vermillon (à gauche) et d'ocre jaune (à droite) réalisés au microscope Olympus BX61 ($\times 50$, $NA = 0.80$).

prélevés dans les carrières naturelles présentent des impuretés (sable...) et pour cette raison nous nous limiterons aux pigments synthétiques. Mais souvent les poudres synthétiques sont mélangées à d'autres afin d'en changer la teinte. La constitution exacte d'une poudre est rarement indiquée et il est donc très difficile d'être certain de sa pureté. C'est le cas des pigments de sulfure de cadmium CdS que nous n'avons jamais trouvé pur à 100% puisqu'il est toujours mélangé à des composés du type CdS_xSe_{1-x} dans des proportions inconnues. Pour cette raison ce pigment ne sera pas étudié expérimentalement. Seul le pigment d'hématite a été trouvé pur dans le commerce tout en ayant un modèle d'indice déterminé dans la littérature.

Comme déjà supposé, on considère que l'indice du gel correspond à celui du glycérol, soit $n_{gel} = 1.47$. A l'œil, sur une épaisseur de quelques centimètres le gel apparaît translucide avec une couleur jaune, ce qui signifie qu'il absorbe légèrement dans le bleu. Nous avons vérifié que le gel peut être considéré comme non absorbant en réalisant à l'aide d'un spectromètre une mesure de transmittance sur une couche de gel d'épaisseur $30 \mu m$. La mesure montre que la transmittance varie de 0,5% sur le domaine du visible. Un gel absorbant conduirait à des variations spectrales selon la profondeur de la particule, qu'il faudrait alors considérer dans le modèle théorique.

Nous avons vérifié d'autre part que le gel est bien homogène en vérifiant par une mesure d'imagerie OCT qu'il ne présente pas d'inclusions parasites (bulles d'air par exemple).

Note sur l'influence de la dispersion du gel sur la mesure spectrale :

Tout milieu est a priori *dispersif*. Dans la partie 2.3.1 nous avons vu qu'un milieu dispersif conduit

à élargir l'enveloppe de l'interférogramme en lumière blanche et donc à détériorer la résolution axiale. Cela revient à introduire un déphasage $\phi(\lambda)$ fonction de l'indice optique $n_{mil}(\lambda)$ du milieu :

$$\phi(\lambda) = 2\pi \frac{n_{mil}(\lambda)z_o}{\lambda},$$

avec z_o la profondeur de la particule dans le milieu dispersif. La présence d'un terme de phase n'a aucune influence sur l'analyse spectroscopique puisqu'elle apparaît dans un terme d'exponentielle complexe dont on calcule le module :

$$\begin{aligned} |\text{TF}[\Delta I(Z)](\sigma)| &= \left| \frac{1}{2} \sqrt{R_M} e^{-i\phi(\lambda)} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \right| \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{R_M} S(\sigma) \sqrt{R_S(\sigma)} \end{aligned}$$

La nature dispersive du milieu n'a donc théoriquement aucune incidence sur l'analyse spectrale. Cependant plus la dispersion est forte plus le signal sera étalé et donc plus il sera noyé dans le bruit de mesure. C'est donc plutôt sur la qualité de détection du signal que la dispersion joue un rôle.

Notons que la présence du terme de phase conduit à modifier la vitesse de groupe et donc à modifier la position z de déphasage nul, ce qui implique que les particules sont repérées avec des distances *optiques* et non des distances *réelles*.

6.2.4 Granulométrie

A plusieurs reprises nous avons indiqué que la taille des pigments était de l'ordre du micron. Dans la simulation que nous développerons dans la partie 6.3 nous chercherons à étudier l'influence de la taille des particules sur leur réponse spectrale. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une idée précise du domaine sur lequel ce paramètre est susceptible de varier et estimer dans quelle mesure la granulométrie change d'une poudre à l'autre.

Pour cela nous avons établi un protocole opératoire basé sur une méthode optique afin de déterminer les distributions granulométriques de différentes poudres de pigment disponibles dans le commerce. Les différentes étapes de ce protocole sont les suivantes :

1- On réalise un échantillon contenant la poudre dispersée, suivant le protocole décrit dans la partie précédente 6.2.3.

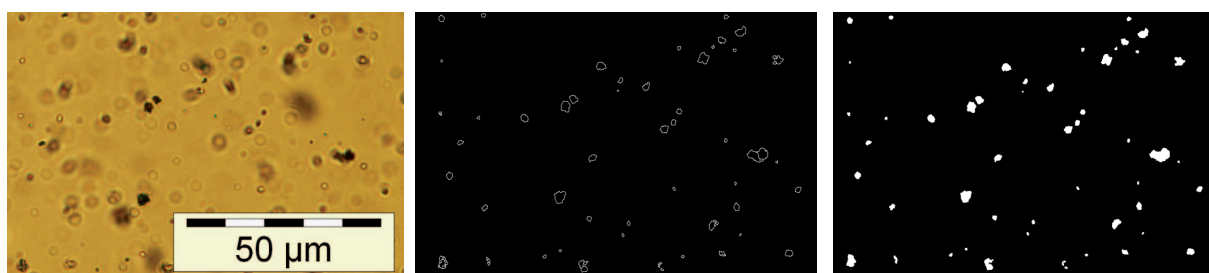
2- On enregistre une dizaine d'images obtenues en transmission avec un microscope Olympus BX61 ($\times 50$, $NA = 0.80$), en différents points de la surface de l'échantillon et en focalisant à diffé-

rentes profondeurs (voir figure 6.9). Le microscope étant déjà étalonné nous connaissons la relation liant un pixel de l'image avec la taille réelle du champ qu'il image. La résolution spatiale est définie par l'ouverture numérique, on détermine : $\delta r = 0.50\mu m$. Une cinquantaine de particules sont visualisées sur chaque image, ce qui fait qu'au total on en image environ 500.

3- Pour chaque image enregistrée on définit les contours des particules en appliquant un filtre de seuil de contraste (programme de traitement d'image du microscope Olympus). On obtient une image binaire où la valeur 1 est attribuée aux contours des particules (voir figure 6.9).

4- On applique la valeur 1 aux points correspondant à l'intérieur des particules. On obtient donc une image binaire dans laquelle les points de l'image détectés comme étant des particules valent l'unité (voir figure 6.9).

5- Avec un programme disponible sous Matlab on réalise une analyse morphologique, ce qui nous conduit à obtenir la densité de probabilité en fonction du rayon de la particule. On obtient de cette manière une estimation de la distribution de taille des particules de l'échantillon.



étape 2- Microscope Olympus BX61

3- Seuil de contraste

4- Détection des particules

FIGURE 6.9 – Etapes 2,3 et 4 du protocole d'estimation de la granulométrie dans le cas d'un échantillon d'oxyde de chrome. A partir d'une image au microscope et par la définition d'un seuil de contraste on détecte les particules de l'image.

Nous avons testé ce protocole sur un échantillon de billes de latex calibrées, dont la taille moyenne et l'écart type ($r = 1.5\mu m$, $\sigma = 0,1\mu m$) sont indiqués par le fabricant. Nous avons vérifié que nous obtenons bien les mêmes résultats ce qui nous a permis de valider le protocole de mesure granulométrique.

Nous avons appliqué ce protocole à un échantillon de jaune de chrome (origine Sennelier) dont la poudre a été broyée manuellement avec un mortier. La distribution de taille mesurée avant et après broyage sont représentées sur la figure 6.10. On regroupe dans le tableau de cette même figure le rayon moyen et l'écart type obtenu pour chaque distribution. Après broyage la distribution est plus fine et plus homogène (moyenne et écart type plus faibles). Cette observation illustre le fait que n'importe quel utilisateur est susceptible de modifier les propriétés optiques de la poudre en changeant

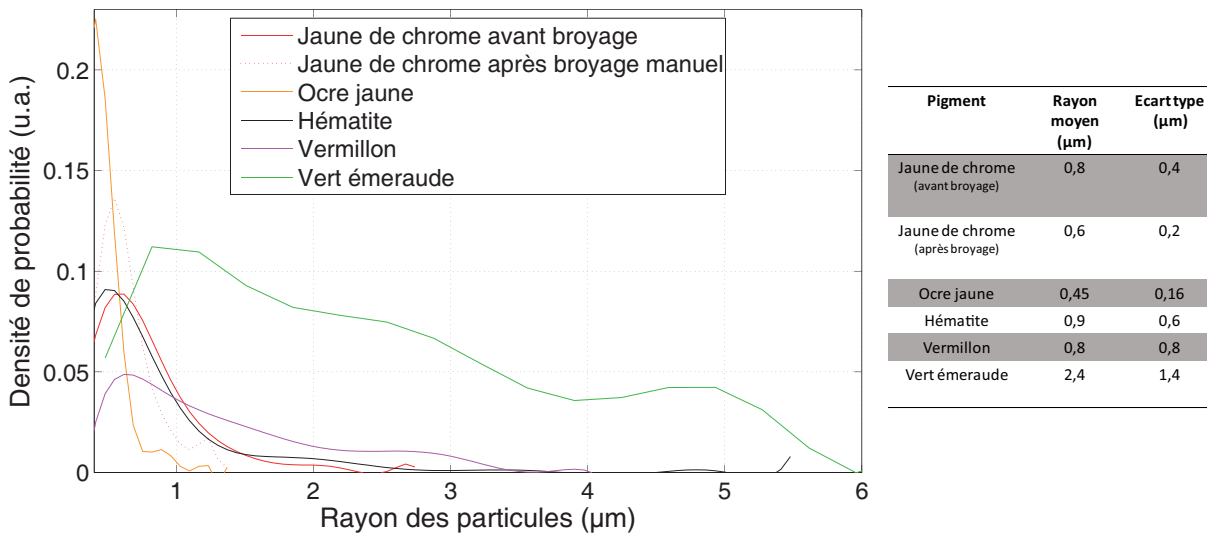


FIGURE 6.10 – Distributions de taille de quelques pigments de peinture choisis dans le commerce (origine Sennelier et Kremer). On regroupe dans un tableau le rayon moyen et l'écart type obtenus pour chaque distribution.

la granulométrie.

Dans l'histoire de l'art les artistes ont su profiter de ce paramètre afin de modifier les couleurs en peinture [Delamare and Guineau, 1999]. A la fin de l'époque médiévale au début du $XV^{ème}$ siècle est réalisé le *livre d'heures du Maréchal de Boucicault*, du nom de son commanditaire Jean de Boucicault alors maréchal de France. Il s'agit d'un luxueux recueil de prières liées aux heures de la journée et au calendrier liturgique dont les enluminures font l'emploi de lapis-lazuli (voir figure 6.11). A partir de ce même pigment broyé en poudre suivant trois distributions distinctes de taille le maître enlumineur a pu obtenir des bleus de teintes différentes.

Nous avons aussi analysé de l'ocre jaune, de l'hématite, du vermillon et enfin du vert émeraude (origine Kremer) dont chacune des distributions de taille est tracée sur la figure 6.10. Les distributions ne sont pas homogènes d'une poudre à l'autre. Aussi le pigment vert émeraude présente-t-il des particules de tailles très hétérogènes pouvant aller jusqu'à $10 \mu m$ alors que l'ocre jaune est relativement homogène avec un rayon moyen de $0.6 \mu m$. Le vermillon et l'hématite apparaissent comme des cas intermédiaires avec un rayon moyen de l'ordre de $1 \mu m$ ainsi qu'une distribution plus étalée que l'ocre jaune.

Du fait de la résolution spatiale du microscope ($\delta r = 0.5 \mu m$) les distributions de taille ne sont pas tracées en dessous de $r = 0.5 \mu m$. En effet les petites particules de rayon inférieur à cette taille ne sont pas résolues et donc l'information physique n'est pas juste dans cette zone. Cependant de telles particules ne sont pas non plus résolues par OCT ce qui signifie qu'expérimentalement elles sont ignorées.



FIGURE 6.11 – Enluminure extraite du livre d'heures du maréchal de Boucicault.

La distribution de taille est propre à chaque échantillon et ne peut être reconduite de l'un à l'autre. On observe un rayon moyen qui varie typiquement entre 0.5 et $2 \mu m$, soit en terme de diamètre entre 1 et $4 \mu m$. Certains échantillons sont relativement homogènes en termes de taille alors que d'autres sont très disparates.

6.3 Mesure de réflectivité spectrale sur des pigments : simulation

6.3.1 Définition des paramètres

Parmi les paramètres susceptibles d'influer sur la mesure spectrale on distingue les **paramètres expérimentaux**, qui sont introduits par le dispositif, les **paramètres particuliers**, qui sont propres aux particules étudiées et sont indépendants du dispositif d'analyse, et les **paramètres du milieu** dans lequel les particules sont suspendues.

Parmi les **paramètres du milieu** il y a a priori le coefficient d'absorption et l'indice optique réel. Or nous avons vu dans le paragraphe 6.2.3 que l'on peut raisonnablement considérer le gel comme non absorbant. De plus pour simplifier le problème nous ne travaillerons qu'avec le même gel, nous ne ferons donc pas varier l'indice du milieu.

Les **paramètres expérimentaux** sont :

- La *résolution spectrale*, due à la méthode d'analyse de Fourier et en particulier à la taille de la fenêtre d'apodisation appliquée au signal.
- L'*ouverture numérique*. Nous avons vu dans la partie 5.2.3 que ce paramètre modifie la réponse spectrale d'une sphère.
- Le *bruit de mesure*. Dans le cas des pigments on observe classiquement un rapport signal sur bruit de l'ordre de 3 ou 4, on cherchera à définir la contribution du bruit de mesure dans l'analyse spectrale.

Nous supposons que les échantillons sont suffisamment peu concentrés pour négliger tout phénomène de diffusion multiple cohérente entre les particules. Les **paramètres propres à la particule** sont :

- La *taille* de la particule, puisqu'au sein d'un même échantillon la distribution en taille n'est pas homogène.
- L'*indice complexe*, qui caractérise l'absorption de la lumière selon la nature du pigment. Nous comparerons les résultats dans le cas de l'hématite et du CdS.
- La *forme* des particules, nous avons vu que les particules ne sont pas sphériques et que la forme est aléatoire.

On dénombre au total six paramètres susceptibles d'intervenir et qui a priori dépendent les uns des autres. Dans la mesure du possible nous nous efforcerons d'étudier séparément leur influence sur la réponse spectrale.

6.3.2 Simplification du modèle théorique

- Application du modèle théorique de l'OCT

Nous utilisons le modèle théorique développé dans la partie 5.2.1 et nous l'appliquons à une particule sphérique dont l'indice optique correspond à celui de l'hématite (figure 6.5), avec un angle d'ouverture $\theta_{max} = 0,26$ rad et $\theta_{max} = 0,16$ rad, qui correspondent aux ouvertures numériques effectives typiques avec notre dispositif dans un milieu d'indice 1.47, et avec un spectre de source unitaire.

On applique sur l'interférogramme une fenêtre d'apodisation de longueur $L_{OCT} = 6 \mu m$. Expérimentalement c'est typiquement la taille des fenêtres que nous utiliserons, l'intégration du bruit de mesure dans l'analyse de Fourier nous empêchant d'appliquer un fenêtre trop grande. Une grande fenêtre d'analyse conduit aussi à une mesure moins résolue spatialement, ce qui implique un échantillon très peu concentré en particules pour éviter tout recouvrement de signal.

La réponse spectrale de la particule ainsi calculée est tracée sur la figure 6.12. La faible résolution spectrale, de 17 nm à 450 nm et de 47 nm à 750 nm , n'est pas suffisante pour observer des pics de résonance, ce qu'on observait avec les billes de polystyrène pour lesquelles la résolution était deux fois plus grande. Néanmoins on observe un **bord d'absorption** à $\lambda = 640 \text{ nm}$ caractéristique du matériau, ici l'hématite.

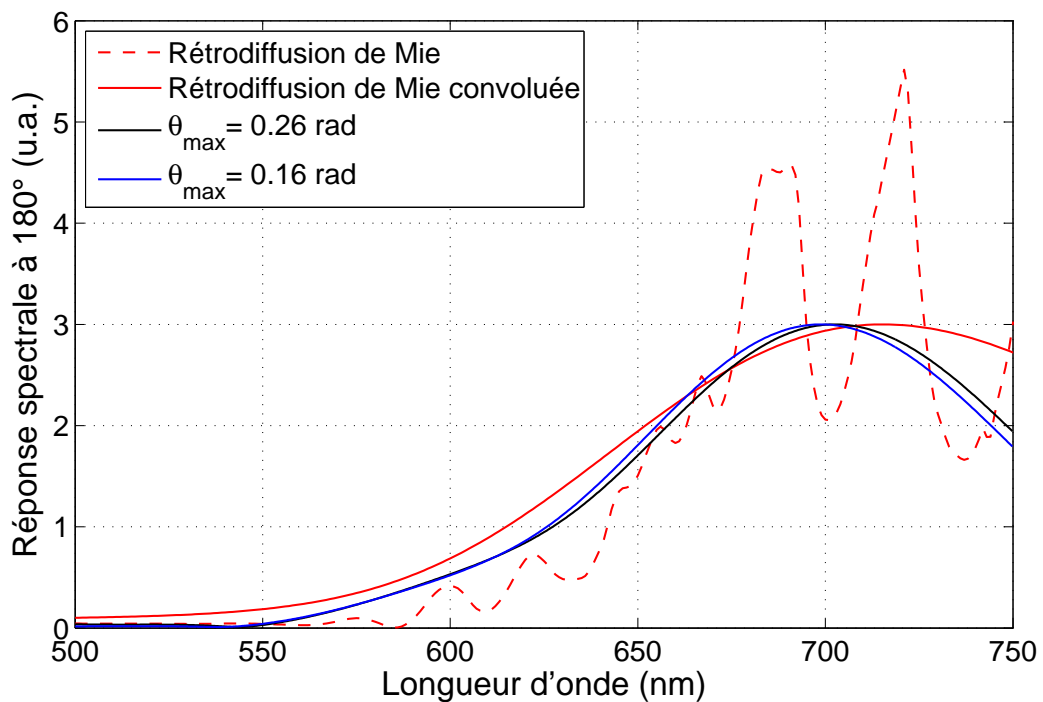


FIGURE 6.12 – Réponse spectrale obtenue théoriquement sur une sphère d'hématite ($r = 1 \mu m$, $\theta_{max} = 0.16$ rad et $\theta_{max} = 0.26$ rad) et rétrodiffusion de Mie avant et après convolution spectrale.

On remarque d'autre part que le spectre ne dépend presque pas de l'ouverture numérique, celui-ci n'étant décalé vers les grandes longueurs d'onde que de quelques nanomètres quand on passe de $\theta_{max} = 0,16$ rad à $\theta_{max} = 0,26$ rad. Pour des mesures requérant une grande finesse spectrale, comme la mesure de pics de résonance, nous avons vu que l'ouverture numérique modifie de manière marquée la mesure spectrale (5.2.3). Son effet n'est pas significatif dans le cas de mesures aussi peu résolues.

- **Rétrodiffusion de Mie**

Sur la figure 6.12 on trace le spectre de rétrodiffusion de Mie calculé pour la même particule. De la même façon que l'on avait visualisé des pics de résonances dans le cas de particules non absorbantes, celles-ci sont également observées dans le cas d'une sphère absorbante. Néanmoins on observe une répartition des pics nettement moins régulière. Tout comme les spectres obtenus avec la simulation OCT, on visualise un bord d'absorption à $\lambda = 640$ nm.

- **Simplification du modèle**

Nous avons vu mathématiquement avec l'équation 3.11 qu'appliquer une fenêtre de transformée de Fourier au signal interférométrique revient à convoluer la réponse spectrale réelle par un sinus cardinal. Soit $R_{réel}(\sigma)$ la réponse spectrale réelle d'une particule. On obtient la réponse spectrale effectivement mesurée $R_{mes}(\sigma)$ par l'opération de convolution suivante (avec $L = 2L_{OCT}$) :

$$R_{mes}(\sigma) = R_{réel}(\sigma) * \frac{\sin(\pi\sigma L)}{\pi\sigma L}$$

Avec $L_{OCT} = 6 \mu m$ on applique cette opération au spectre de rétrodiffusion de Mie pour la particule d'hématite. On obtient un spectre que l'on trace sur la figure 6.12. A quelques écarts près non significatifs il apparaît de manière évidente que la réponse spectrale d'une particule sphérique dans le cadre du modèle de mesure OCT correspond au spectre de rétrodiffusion de Mie convolué par la résolution spectrale.

Comme nous le verrons plus tard, les écarts entre ces deux courbes sont négligeables par rapport aux variations données par les autres paramètres. Par la suite nous adopterons donc le modèle suivant : la réponse spectrale d'une particule sphérique $R_{OCT}(\sigma)$ mesurée par OCT correspond au spectre de l'intensité de Mie en rétrodiffusion $I_{Mie}(\pi, \sigma)$ convolué par la résolution spectrale suivant l'équation 6.1.

$$R_{OCT}(\sigma) = I_{Mie}(\pi, \sigma) * \frac{\sin(\pi\sigma L)}{\pi\sigma L} \quad (6.1)$$

Ce nouveau modèle, nettement simplifié, simple à la mise en œuvre et rapide en temps de calcul, est dès lors adapté à notre étude nécessitant un grand nombre d'exécutions.

6.3.3 Bruit de mesure

Le bruit de mesure est relativement important et on s'intéresse ici à son effet sur l'analyse spectrale en estimant les erreurs spectroscopiques qu'il entraîne.

On définit le rapport signal sur bruit RSB comme le rapport entre l'amplitude de la frange centrale de l'interférogramme A_{int} et l'amplitude de bruit de mesure A_{bruit} :

$$RSB = \frac{A_{int}}{A_{bruit}}$$

Le rapport signal sur bruit pour des particules de pigments varie classiquement de 2 à 5. Sur un échantillon d'or nous avons obtenu typiquement un RSB similaire à celui obtenu sur du verre, c'est-à-dire d'environ 200. La figure 6.13 montre un interférogramme mesuré avec notre dispositif d'OCT sur une particule d'hématite pour lequel on mesure un rapport signal sur bruit de 4.5.

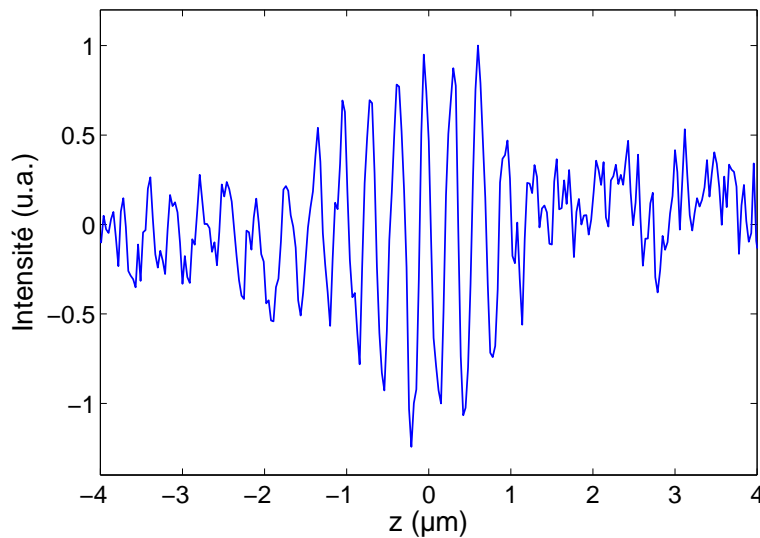


FIGURE 6.13 – Interférogramme enregistré par OCT sur un pigment d'hématite ; $RSB = 4.5$.

Pour étudier l'influence du bruit de mesure on simule l'analyse spectrale à partir d'un interférogramme bruité $\Delta I_{bruité}(Z)$ qui serait obtenu sur une sphère de réponse spectrale $R_{réel}(\sigma)$ éclairée par une source lumineuse de spectre $S(\sigma)$.

$$\Delta I_{bruité}(Z) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\sigma) \sqrt{R_{réel}(\sigma)} \cos(2\pi\sigma Z) d\sigma + \frac{b(Z)}{RSB},$$

où $b(Z)$ est le bruit de mesure lorsque le rapport signal à bruit vaut 1.

En OCT le bruit est principalement limité par le bruit de grenaille que l'on modélise par un bruit blanc dans la simulation. C'est-à-dire $TF[b(Z)](\sigma) = 1$ pour tout σ . On considère une sphère

d'hématite de rayon $r = 1 \mu\text{m}$ et $R_{th}(\lambda)$ est calculé avec la théorie de Mie. On considère un spectre d'éclairement $S(\sigma)$, tracé en fonction de la longueur d'onde sur les figures 6.14 (a) et (b) (trait en pointillés).

On calcule et on trace la réponse spectrale obtenue en présence de bruit $R_{bruit}(\lambda)$ (voir figure 6.14a) et ce pour différents rapports signal sur bruit allant de 2, 3 et 4. La mesure est comparée avec le résultat obtenu sans bruit. Le bord d'absorption à $\lambda = 650 \text{ nm}$, situé dans le domaine spectral de fort signal, est à chaque fois correctement reconstruit. Au delà de $\lambda = 700 \text{ nm}$ et en dessous de $\lambda = 530 \text{ nm}$ le signal est faible et la mesure, plus sensible au bruit, diverge.

La même simulation est réalisée avec une sphère dont l'indice est celui du sulfure de cadmium. A l'inverse de l'hématite son bord d'absorption est situé dans une zone spectral de faible éclairement, la reconstruction du bord d'absorption est alors bien plus sensible à l'effet du bruit. Comme pour l'hématite les mesures divergent au delà de $\lambda = 700 \text{ nm}$.

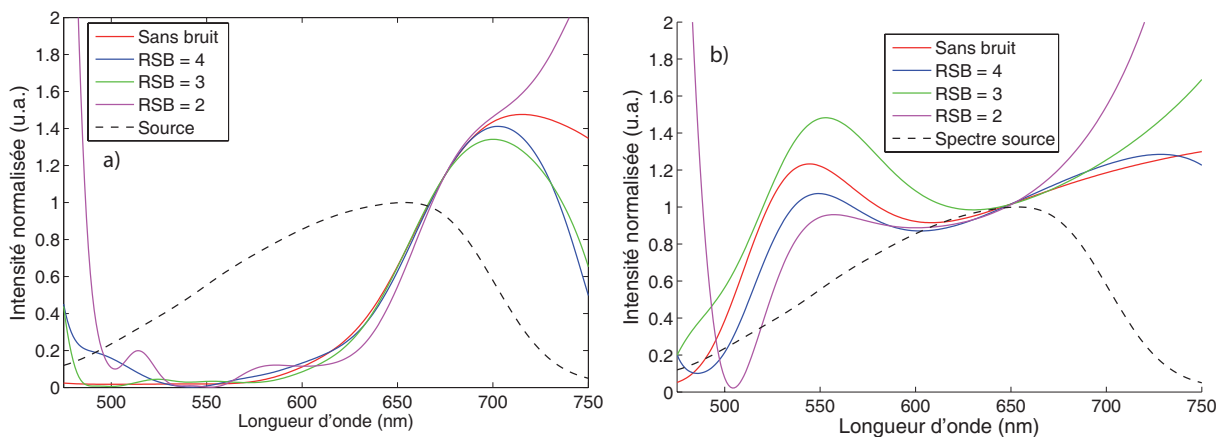


FIGURE 6.14 – Effet du bruit de mesure sur l'analyse spectrale. (a) Simulation sur une sphère d'hématite de rayon $r = 1 \mu\text{m}$. (b) Simulation sur une sphère de CdS de rayon $r = 1 \mu\text{m}$.

▷ Les particules qui présentent des variations spectrales dans les zones de faible signal ($> 30\%$ de la puissance lumineuse maximale) sont délicates à étudier du fait du bruit de mesure, relativement important. C'est le cas des pigments verts ou vert-jaunes, dont les variations spectrales se situent autour de $\lambda = 500 \text{ nm}$. Les pigments bleus, dont le bord d'absorption se situe autour de 450 nm sont exclus du domaine spectral et ne pourront pas faire l'objet d'études expérimentales, à moins de changer de source lumineuse. Cependant dans la zone de fort signal le bruit est suffisamment faible pour ne pas perturber l'analyse spectroscopique de manière significative. Notre dispositif est donc particulièrement adapté à l'étude des pigments jaunes et rouges.

6.3.4 Dispersion en taille : variation du bord d'absorption

Nous avons vu lors de l'étude de granulométrie (paragraphe 6.2.4) qu'un échantillon contenant des particules de même nature pigmentaire n'est pas homogène en termes de taille. L'objet de cette partie est donc d'étudier les variations de la réponse spectrale avec le rayon, pour des particules sphériques.

- **Particules sphériques d'hématite**

Dans le cas d'une sphère dont l'indice complexe correspond à celui de l'hématite, on calcule la réponse spectrale pour différents rayons : $r = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 3 - 4 - 10 \mu m$. Les courbes sont tracées sur la figure 6.15.

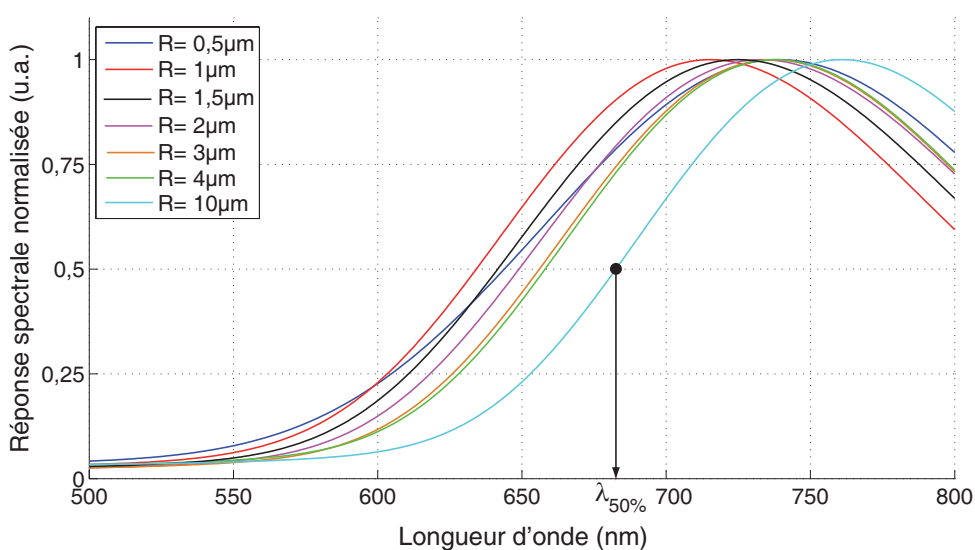


FIGURE 6.15 – Réponses spectrales obtenues sur des billes d'hématite de différents rayons.

On observe de manière évidente que la réponse spectrale dépend du rayon de la particule. En première approximation on peut considérer, dans le cas de l'hématite, qu'il s'agit d'un simple décalage en longueur d'onde et que la forme du spectre est conservée. En particulier le bord d'absorption se décale d'environ 10 nm entre $r = 0,5 \mu m$ et $r = 2 \mu m$. On observe qualitativement que ce décalage est d'autant plus grand que le rayon est élevé. Ainsi, pour une particule dont le rayon est de $10 \mu m$, ce qui constitue un cas limite de taille compte tenu des distributions granulométriques que nous avons mesurées, on obtient que le bord d'absorption est décalé d'environ 50 nm par rapport à la bille de rayon $1 \mu m$.

De manière plus quantitative on mesure pour chaque rayon de particule la longueur d'onde à 50% du signal, notée $\lambda_{50\%}$ comme indiqué sur la figure 6.15. On obtient une courbe tracée sur la figure 6.16. L'évolution du bord d'absorption en fonction du rayon n'est pas linéaire mais tend globalement à se décaler vers les grandes longueurs d'onde à mesure que le rayon augmente. D'autre part on observe que les variations sont particulièrement fortes entre $0,5$ et $2 \mu m$, domaine typique correspondant à

nos échantillons. Sorti de ce domaine l'évolution est plus douce jusqu'à un palier de transition à $r = 5.5 \mu\text{m}$. Suivant la distribution de taille au sein de l'échantillon la réponse spectrale est donc susceptible de fortement varier ou d'être reproductible d'une particule à l'autre.

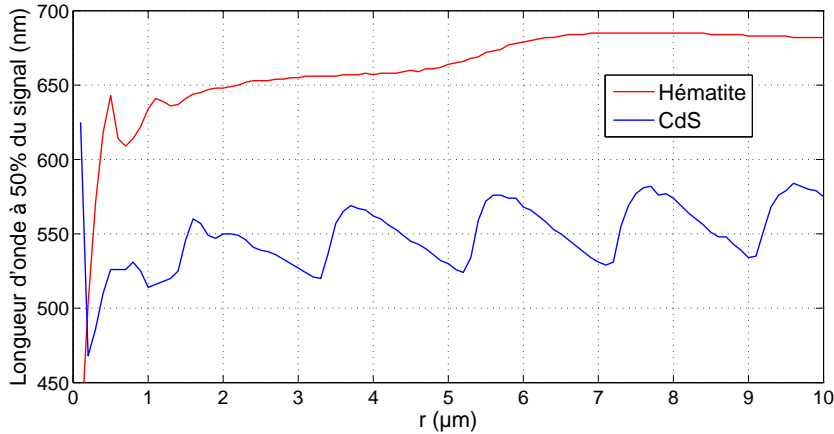


FIGURE 6.16 – Evolution du bord d'absorption en fonction du rayon de la particule

• Particules sphériques de CdS

Le même calcul est réalisé avec des billes dont l'indice est celui du sulfure de cadmium. La réponse spectrale obtenue pour différents rayons est tracée sur la figure 6.17. De nouveau on observe une dépendance avec le rayon de la particule mais on remarque deux différences par rapport à l'hématite :

- La forme n'est pas conservée d'un spectre à l'autre. On observe toujours un bord d'absorption dont la position change avec le rayon, mais les pentes sont également modifiées ainsi que l'allure du spectre pour les grandes longueurs d'onde. Notons que dans le cas de l'hématite le bord d'absorption moyen se situe dans limite haute du domaine spectral, au delà duquel les variations spectrales ne sont pas significatives vis à vis de notre dispositif.
- Les variations du bord d'absorption semblent plus fortes et atteignent presque 50 nm entre $r = 0.5 \mu\text{m}$ et $r = 2 \mu\text{m}$.

On trace sur la figure 6.16 la longueur d'onde à 50% du signal en fonction du rayon, que l'on compare à la même courbe obtenue dans le cas de l'hématite. Les variations sont différentes d'un modèle d'indice à l'autre même si l'on retrouve des variations fortes pour les petits rayon ($r < 2 \mu\text{m}$) ainsi qu'une évolution par paliers pour les plus grands rayons. Globalement la mesure avec le CdS est plus fluctuante et plus sensible aux changements de rayon.

• Conclusion

Pour deux classes de particules de forme sphériques, l'hématite et le sulfure de cadmium, on montre que la réponse spectrale et en particulier la position du bord d'absorption est fonction du rayon. On observe deux modes de fluctuation, ce qui indique que les variations sont aussi fonctions du matériau.

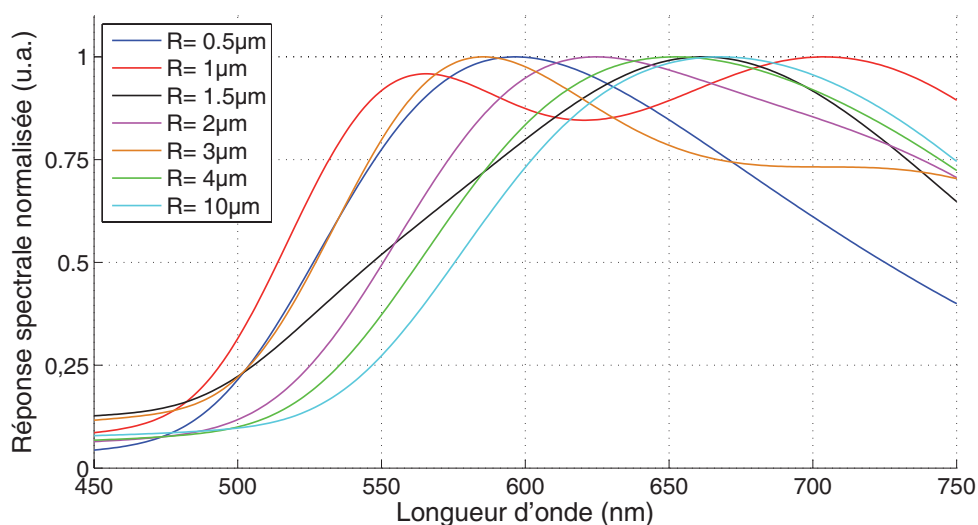


FIGURE 6.17 – Réponses spectrales obtenues sur des billes de CdS de différents rayons.

Il est délicat de généraliser à tout autre type de matériau les résultats obtenus, la dispersion des réponses spectrales dépendant du modèle d'indice. En résumé il apparaît néanmoins que :

- la dispersion des mesures dépend de la nature du matériau
- le bord d'absorption peut se décaler de 10 nm à 50 nm suivant le rayon et le matériau
- il existe potentiellement un intervalle de rayon entre $0,5$ et $2\text{ }\mu\text{m}$ où les variations sont plus fortes.
- il existe potentiellement des intervalles de rayon pour lesquels le bord d'absorption varie peu.

On rend compte ici des perturbations apportées par la diffusion sur la mesure de réflectivité. En effet nous avons vu dans le chapitre 5 que la diffusion, modulée par les propriétés morphologiques de la particule, modifie les caractéristiques de la réponse spectrale.

6.3.5 Intensité rétrodiffusée en fonction de la taille

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié des variations du bord d'absorption en fonction du rayon sans considérer les variations de la puissance lumineuse rétrodiffusée, qui varie d'une taille de sphère à l'autre.

Sur la figure 6.18 nous avons tracé l'intensité rétrodiffusée en fonction du rayon, à différentes longueurs d'onde, dans le cas de l'hématite et du sulfure de cadmium. On remarque que dans les deux cas l'intensité présente des résonances qui, en première approximation, dépendent peu de la longueur d'onde. Ainsi pour l'hématite les particules de rayon $2\text{ }\mu\text{m}$ et $8\text{ }\mu\text{m}$ rétrodiffusent-elles deux fois plus de lumière qu'une sphère de rayon $5\text{ }\mu\text{m}$. Pour le CdS les résonances sont plus nombreuses et ce sont les sphères de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ qui rétrodiffusent le plus.

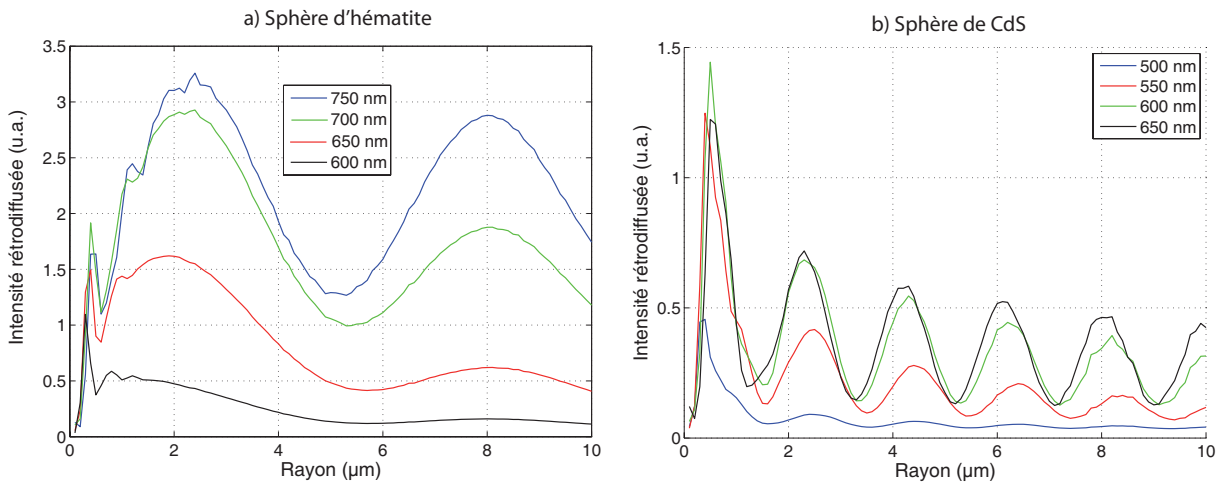


FIGURE 6.18 – Intensité de la lumière rétrodiffusée en fonction du rayon à différentes longueurs d'onde pour (a) une sphère d'hématite et (b) du sulfure de cadmium.

Ce résultat de simulation montre que certaines sphères seront mieux détectées que d'autres car le niveau de signal dépassera le bruit de mesure. Cela signifie donc que lors d'une mesure sur un échantillon de particules sphériques hétérogène en taille, certaines billes *fantômes* ne seront pas considérées car noyées dans le bruit. En termes d'imagerie cela signifie donc que certaines particules seront ignorées dans la reconstruction tomographique de l'échantillon.

6.3.6 Dispersion en forme : cas des particules non sphériques

Nous l'avons vu sur les images obtenues avec le microscope électronique à balayage (figure 6.4), les grains de pigments ne sont pas des particules sphériques et leur forme varie aléatoirement de l'un à l'autre. Dans les modèles théoriques traitant de la diffusion de la lumière par un *ensemble* de particules de pigments, celles-ci sont généralement assimilées à des sphères. Puisqu'il s'agit de calculs réalisant des moyennes sur un grand nombre de particules ceci constitue un modèle largement satisfaisant [Latour et al., 2007]. Mais dans le cadre d'une mesure OCT l'analyse est réalisée à une échelle microscopique, chaque particule étant étudiée *individuellement*. La mesure ne résulte pas d'une moyenne sur un ensemble de particules et donc assimiler les particules à des sphères n'est a priori pas un modèle valide. Les considérations théoriques développées jusqu'ici faisaient état de particules sphériques et en toute rigueur le modèle devrait être étendu au cas des particules non sphériques.

Le calcul, déjà lourd dans le cas de la théorie de Mie, se complexifie considérablement pour les particules non sphériques. Dans la nature de nombreuses particules ne sont pas sphériques : c'est le cas des particules d'aérosols ou les cristaux de glace de l'atmosphère (venant par exemple des cirrus, nuages de la troposphère). D'autres solutions aux équations de Maxwell ont ainsi été calculées pour des particules présentant des axes de symétrie comme les sphéroïdes (oblates, prolates) [Asano, 1979],

les particules cylindriques mais aussi les particules dites de Tchebycheff [Mishchenko et al., 2002]. Dans le cas de particules présentant des facettes planes (polyèdres réguliers et irréguliers, fractales) des modèles ont été proposés à partir de calculs d'optique géométrique et de diffraction en champ lointain [Macke et al., 1996]. Les différents types de particules précédemment citées sont tracés sur la figure 6.19.

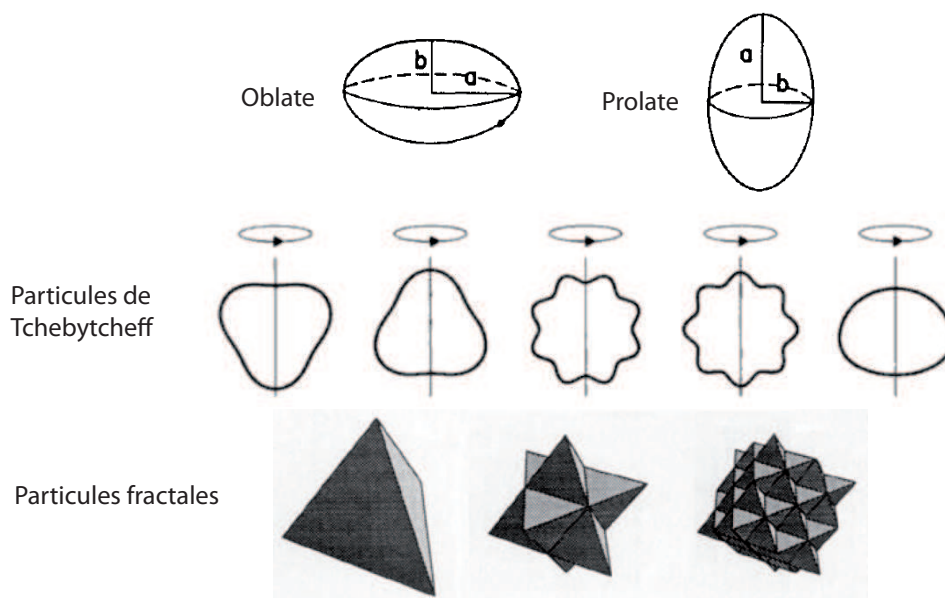


FIGURE 6.19 – Quelques cas de particules non sphériques traités dans la littérature [Asano, 1979, Mishchenko et al., 2002, Macke et al., 1996].

Nous retenons ici le travail de Shoji Asano [Asano, 1979] qui a étudié en lumière non polarisée la lumière rétrodiffusée dans le cas des oblates et prolates avec des paramètres du calcul proches de notre domaine d'étude, à savoir un rapport d'indice de l'ordre de 1,33 et 1,50, un paramètre de taille entre 0 et 30. Les particules sont non absorbantes et donc on ne regarde ici que les effets de diffusion. Nous ne détaillerons ici que les résultats obtenus sur les prolates et nous invitons le lecteur intéressé à se référer aux travaux précédemment cités pour prolonger sa réflexion aux cas des oblates, pour lesquelles les résultats sont similaires.

La fonction de phase en rétrodiffusion, notée $i(180^\circ)$, est calculée pour différentes prolates variant par leur rapport $\frac{a}{b}$, où a et b sont les demi-axes du sphéroïde (voir figure 6.19). Dans le cas particulier où $\frac{a}{b} = 1$ la prolate est une sphère. Les courbes sont présentées en fonction du paramètre de taille avec comme rayon de la particule le demi-axe a .

La fonction $i(180^\circ)$ est tracée sur la figure 6.20(a) avec le rapport $\frac{a}{b} \approx 1$, c'est-à-dire un cas où l'on s'écarte légèrement de la sphère, pour un rapport d'indice entre le milieu et la particule $m = 1,50$ et en incidence normale. La figure montre que dès qu'on s'écarte du cas sphérique les fluctuations données par les résonances de la sphère sont lissées et on ne les observe plus. L'intensité rétrodiffusée est

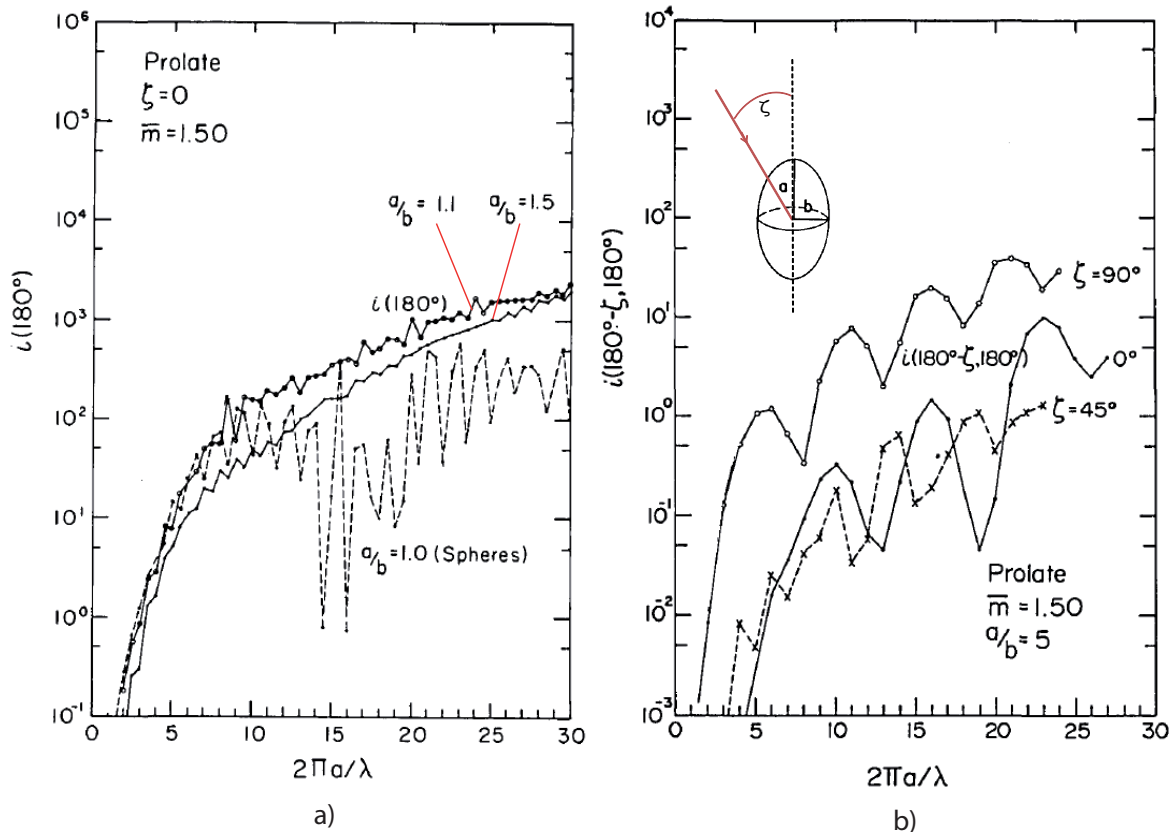


FIGURE 6.20 – Fonction de phase en rétrodiffusion dans le cas des prolates. (a) Incidence normale ($\zeta = 0^\circ$), le rapport $\frac{a}{b} < 2$. (b) Prolate de rapport $\frac{a}{b} = 5$ sous différentes incidences ζ [Asano, 1979].

supérieure à celle donnée par la sphère de rayon a . Cependant pour une prolates bien plus étirée (voir figure 6.20, $\frac{a}{b} = 5$, courbe $\zeta = 0^\circ$) on remarque que l'intensité est de deux ordres de grandeur plus faible que le cas sphérique. On remarque qu'alors des résonances apparaissent de manière périodique.

Par symétrie, la fonction de phase d'une particule sphérique ne dépend pas de l'angle d'incidence, ce qui n'est a priori pas le cas des sphéroïdes. Le cas des prolates a été traité sous plusieurs angles d'incidences ζ et les fonctions de phase en rétrodiffusion sont présentées sur la figure 6.20(b). On observe sans ambiguïté l'influence significative de l'angle d'incidence sur la rétrodiffusion. La position des pics de résonances change ainsi que leur amplitude.

Dans le cas d'un sphéroïde, ces résultats montrent que le paramètre *forme* module lui aussi la diffusion de la lumière et donc a priori modifie la réponse spectrale. Outre la forme, l'*orientation* de la particule dans l'espace joue aussi un rôle mais remarquons que le problème d'orientation dans l'espace est intégré dans le problème de forme dans la mesure où l'on peut considérer qu'une particule non sphérique désorientée correspond à une nouvelle particule non sphérique. Bien que la fonction de phase en rétrodiffusion semble rester proche de celle d'une sphère il est particulièrement difficile d'estimer précisément la transformation de la réponse spectrale, sa détermination dépendant d'un calcul

complexe. Toujours est-il que la composante de diffusion change et que toute analyse spectroscopique avec une suffisamment haute résolution spectrale est donc a priori sensible aux changements de forme des particules.

Dans la littérature une approche généralement suivie est de comparer ou d'approximer la fonction de phase d'un sphéroïde par la fonction de phase donnée par une sphère de surface, de section géométrique ou de volume équivalent. Ainsi dans le cas de prolates respectant la condition $1 < \frac{a}{b} < 4$ il a été montré qu'il est toujours possible de trouver une sphère dont la fonction de phase est proche de celle du sphéroïde [Itjoko, 2008].

Etant donné la faible résolution spectrale de notre analyse par OCT et compte tenu des variations spectrales déjà entraînées par les autres paramètres (bruit de mesure, taille), nous faisons l'hypothèse que chaque particule de pigment se comporte comme une sphère de même indice et de rayon équivalent. Le problème de *dispersion en forme* des pigments est donc relégué à un problème de *dispersion en taille*, ce qui implique que la position du bord d'absorption fluctue en fonction de la forme de la particule.

6.3.7 Conclusion

Nous n'avons testé que deux modèles d'indice complexe et a priori tous les pigments ne se comportent pas de la même manière. Cependant de l'ensemble de ces simulations il ressort que la mesure par OCT de la réflectivité spectrale n'est pas reproductible d'une particule de pigment à l'autre. En effet nous avons vu que la taille et la forme des particules conduisent à des variations spectrales et que la dispersion des mesures est plus ou moins importante selon la nature du pigment.

Ces variations spectrales sont dues à la diffusion de la lumière par la particule. Idéalement il faudrait séparer les contributions de l'absorption et de la diffusion pour n'analyser que la première. Dans le cas de particules de tailles très inférieures devant la résolution spatiale du dispositif OCT, un traitement numérique a été proposé dans la littérature afin de réaliser cette opération, mais son utilisation requiert d'intégrer dans l'échantillon même des microbilles absorbantes parfaitement caractérisées [Xu et al., 2004]. Expérimentalement il faudrait corriger chaque mesure en fonction de la taille et la forme de la particule étudiée, mais la détermination de ces paramètres est impossible à réaliser en pratique.

Des paramètres expérimentaux il apparaît que le bruit de mesure perturbe significativement la mesure dans les zones spectrales en dessous de 30% du signal source. Outre l'apparition de points aberrants dans la mesure spectrale, notre domaine d'étude se limite aux pigments jaunes et rouges. La résolution spectrale résulte du compromis résolution spatiale/résolution spectrale inhérent à tout système de SOCT (voir 3.6.2), elle est définie par la taille de la fenêtre de transformée de Fourier et

Paramètres	Effet
Indice optique Taille Forme	Bord d'absorption Décalage du bord d'absorption Décalage du bord d'absorption
Fenêtrage Bruit de mesure Ouverture numérique	Résolution spectrale $\delta\lambda = 17nm - > 47nm$ Points aberrants en dessous de 30% du signal Négligeable

TABLE 6.1 – Influence des paramètres expérimentaux et particuliers sur la mesure spectrale

conduit à lisser les spectres et à faire apparaître d'éventuels points aberrants. Dans le cadre d'une mesure de réflectivité, on peut voir comme un avantage de lisser de la sorte les spectres puisque nous avons vu dans le chapitre précédent que les résonances spectrales variaient fortement avec la taille du diffuseur. Enfin, l'ouverture numérique a ici une influence négligeable sur la mesure spectrale. L'effet de chacun des paramètres, que nous avons identifiés au début de cette partie, est résumé dans le tableau 6.1.

6.4 Mesure de réflectivités sur un échantillon homogène

Dans cette partie, expérimentale, nous allons analyser spectralement les particules de plusieurs échantillons de pigments. Nous montrerons alors dans quelles conditions l'analyse spectrale, perturbée par tous les effets discutés théoriquement dans la partie précédente, est pertinente.

6.4.1 Protocole expérimental

On rappelle que la mesure d'une réponse spectrale $R(\lambda)$ repose sur deux mesures, une obtenue sur un échantillon de référence et l'autre sur la particule :

$$R(\lambda) = \left| \frac{S_{par}(\lambda)}{S_{ref}(\lambda)} \right|^2,$$

où $S_{par}(\lambda)$ est le spectre obtenu à partir de l'interférogramme enregistré sur une particule et $S_{ref}(\lambda)$ est le spectre de la source.

- **Echantillon**

Les échantillons sont préparés suivant le protocole indiqué dans la partie 6.2.3. On réalise une mesure OCT avec un pas d'échantillonnage en z de 30 nm . La figure 6.21 montre une image stratigraphique réalisée par OCT sur un échantillon d'ocre jaune. On identifie l'interface air/gel ainsi que la position des différentes particules dans l'échantillon. On vérifie par la même occasion que les

particules sont suffisamment dispersées dans le gel.

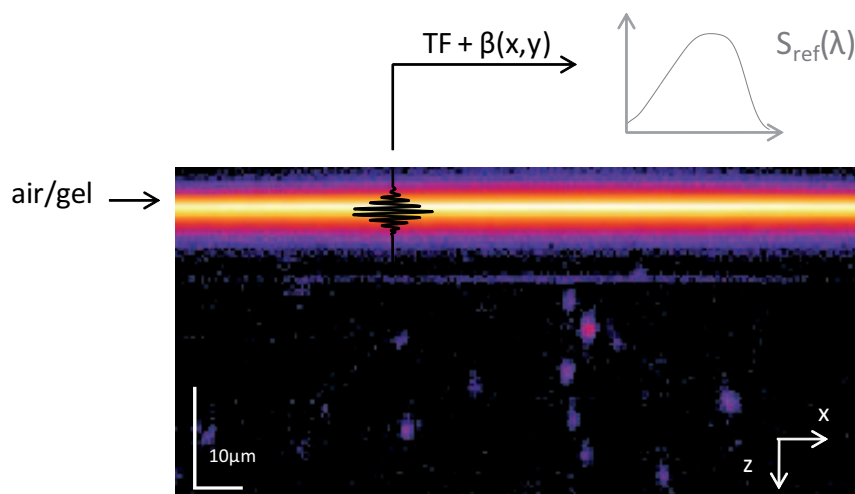


FIGURE 6.21 – Stratigraphie OCT d'un échantillon d'ocre jaune et mesure du spectre référence sur l'interface air/gel de l'échantillon (fausses couleurs).

- **Spectre référence**

Pour une raison pratique le spectre de la source est directement mesuré sur l'échantillon de pigments, à partir de l'interférogramme obtenu sur l'interface air/gel (voir figure 6.21). Il n'y a donc pas besoin de changer d'échantillon et la configuration expérimentale est conservée. On suppose le gel de réflectivité constante dans le visible. Connaissant l'ouverture numérique effective en un point du champ (x, y) on connaît le facteur d'ouverture numérique $\beta(x, y)$. On corrige alors le spectre source suivant le protocole de la partie 4.3.4.

- **Spectre particule**

Un programme de traitement du signal a été développé sous Matlab spécialement pour l'analyse des échantillons de pigments. L'ensemble de la pile d'images OCT (x, y, z) est traitée, soit un volume de données d'environ 400 Mo sur lequel on relève une centaine d'interférogrammes intéressants.

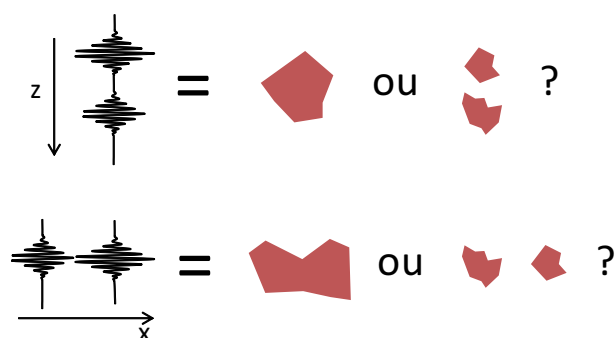


FIGURE 6.22 – Ambiguïté axiale et transverse de la mesure interférométrique.

Lors de l'analyse deux ambiguïtés apparaissent, illustrées sur la figure 6.22. Comme nous l'avons vu théoriquement, une particule sphérique produit deux interférogrammes. Dans le cas des pigments et du fait de leur forme il n'est pas possible de savoir si deux interférogrammes enregistrés suivant z et très rapprochés proviennent de la même particule ou s'il s'agit de deux particules géographiquement proches. D'autre part une particule n'est pas un objet ponctuel et sa taille peut dépasser la limite de résolution du dispositif. Une particule peut donc a priori produire plusieurs interférogrammes sur plusieurs pixels x et y voisins. Cependant deux interférogrammes peu distants suivant les axes transverses x et y correspondent-ils à deux pigments géographiquement proches ou proviennent-ils d'une même grosse particule qui aurait donné deux signaux d'interférence en deux points de sa surface? Malgré les précautions que nous avons prises pour limiter le phénomène il est possible que certaines particules forment des agrégats. On supposera par la suite que des interférogrammes enregistrés sur des pixels (x, y) suffisamment proches (quelques pixels) proviennent de la même particule. Nous avons fait un compromis entre avoir un échantillon suffisamment dilué et acquérir suffisamment de points de mesure.

Tenant compte de ces considérations, un interférogramme est analysé spectralement et permet de calculer $S_{par}(\lambda)$ s'il vérifie deux conditions (voir figure 6.23) :

- Le signal interférométrique dépasse un seuil d'intensité correspondant à un niveau de bruit tel que $RSB = 3$.
- Deux interférogrammes ne se recouvrent pas : c'est-à-dire que la distance les séparant est supérieure à une distance minimale $d_{min} = L_{OCT}$. En deçà de cette distance on considère qu'un interférogramme est susceptible de perturber l'analyse spectrale de son voisin et donc on ne réalise pas de mesure.

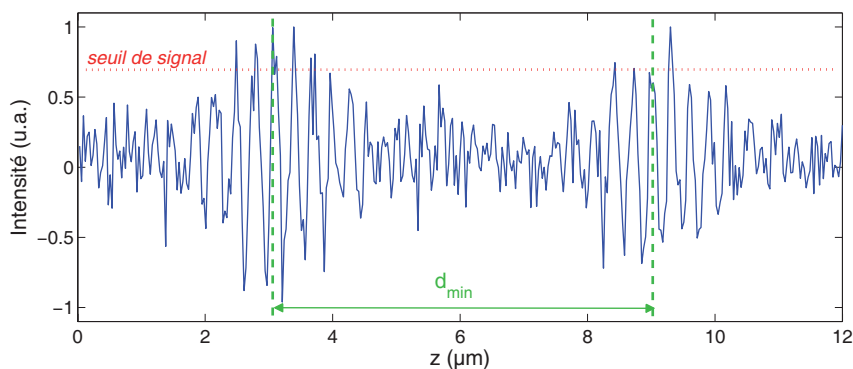


FIGURE 6.23 – Sélection des interférogrammes intéressants par un seuil de mesure et par une distance d'éloignement minimale. La position $z = 0$ est définie arbitrairement.

D'après les résultats théoriques concernant les variations de l'ouverture numérique (paragraphe 6.3.2), nous excluons toute correction spectroscopique sur les mesures réalisées sur les particules.

6.4.2 Comparaison de plusieurs particules d'un même échantillon

En suivant ce protocole nous avons réalisé des mesures sur plusieurs échantillons contenant chacun un unique type de pigment. C'est-à-dire que chaque échantillon contient un ensemble de particules constituant une même classe de pigment.

Pour un échantillon d'hématite (rouge-violet) et un autre d'ocre jaune nous avons mesuré la réponse spectrale $R(\lambda)$ d'une quarantaine de particules. Cela représente environ 50 voire 150 mesures spectrales, considérant qu'une particule produit plusieurs interférogrammes sur plusieurs pixels voisins. Nous présentons les résultats de mesure de six particules, trois d'hématite (appelées H1, H2 et H3) et trois d'ocre jaune (OJ1, OJ2 et OJ3), et qui sont présentées sur les figures 6.24 et 6.25 respectivement. Pour chaque mesure nous traçons les spectres normalisés $S_{par}(\lambda)$ et $S_{ref}(\lambda)$ ainsi qu'une image stratigraphique OCT sur laquelle on visualise l'interface air/gel et une tache lumineuse indiquant la présence de la particule étudiée. On limite le domaine spectral de $\lambda = 500 \text{ nm}$ à $\lambda = 700 \text{ nm}$ pour qu'il corresponde à au moins 30% du signal. Comme nous l'avons fait dans la simulation, on repère un bord d'absorption par la longueur d'onde à 50% du signal.

Pour chaque particule on observe que le spectre $S_{par}(\lambda)$ est toujours plus faible que le spectre référence entre $\lambda = 500 \text{ nm}$ et $\lambda = 580 \text{ nm}$ environ, ce qui est cohérent avec le fait que ces particules, provenant de pigments de couleur jaune et rouge, absorbent les longueurs d'ondes bleues et vertes. Cependant, comme c'est le cas pour les particules H1 et OJ1, certaines mesures sont *aberrantes*. Nous entendons par là des spectres dont les points de mesure divergent et sur lesquels aucun bord d'absorption n'est mesurable. Cela concerne environ 70% des mesures réalisées, ce qui s'explique par la faible résolution spectrale, de 20 nm à $\lambda = 500 \text{ nm}$ et de 40 nm à $\lambda = 700 \text{ nm}$. Nous remarquons qu'il n'y a aucune corrélation entre la qualité du rapport signal sur bruit et les spectres aberrants.

Pour les mesures *non aberrantes* (particules H2, H3, OJ2 et OJ3) on observe un bord d'absorption, c'est-à-dire une réponse spectrale nulle pour les faibles longueurs d'onde et un saut de valeur aux grandes longueurs d'onde. Comme attendu la mesure n'est pas reproductible d'une particule à l'autre. Par exemple dans le cas des particules OJ2 et OJ3 les deux bords d'absorption sont décalés d'environ 40 nm . Le décalage, plus faible, est de l'ordre de 10 nm entre les réponses spectrales des particules d'hématite H2 et H3. Nous avons expliqué théoriquement cette observation par la dispersion en taille et en forme des particules mais aussi par la résolution spectrale. Le problème est qu'il n'est alors pas toujours possible de discriminer deux particules de matériaux différents, comme c'est le cas de la particule OJ3 dont la réponse spectrale est similaire à celui de la particule H3 (bord d'absorption à $\lambda = 600 \text{ nm}$). Il ne s'agit pas d'un cas isolé et nous l'avons observé plusieurs fois.

D'autres comparaisons sont plus claires, comme c'est le cas de la réponse spectrale de la particule d'ocre jaune OJ2, nettement décalée vers les basses longueurs d'onde puisque l'on mesure un bord d'absorption à $\lambda = 565 \text{ nm}$. Elle se distingue donc des particules d'hématite H2 et H3 dont le bord

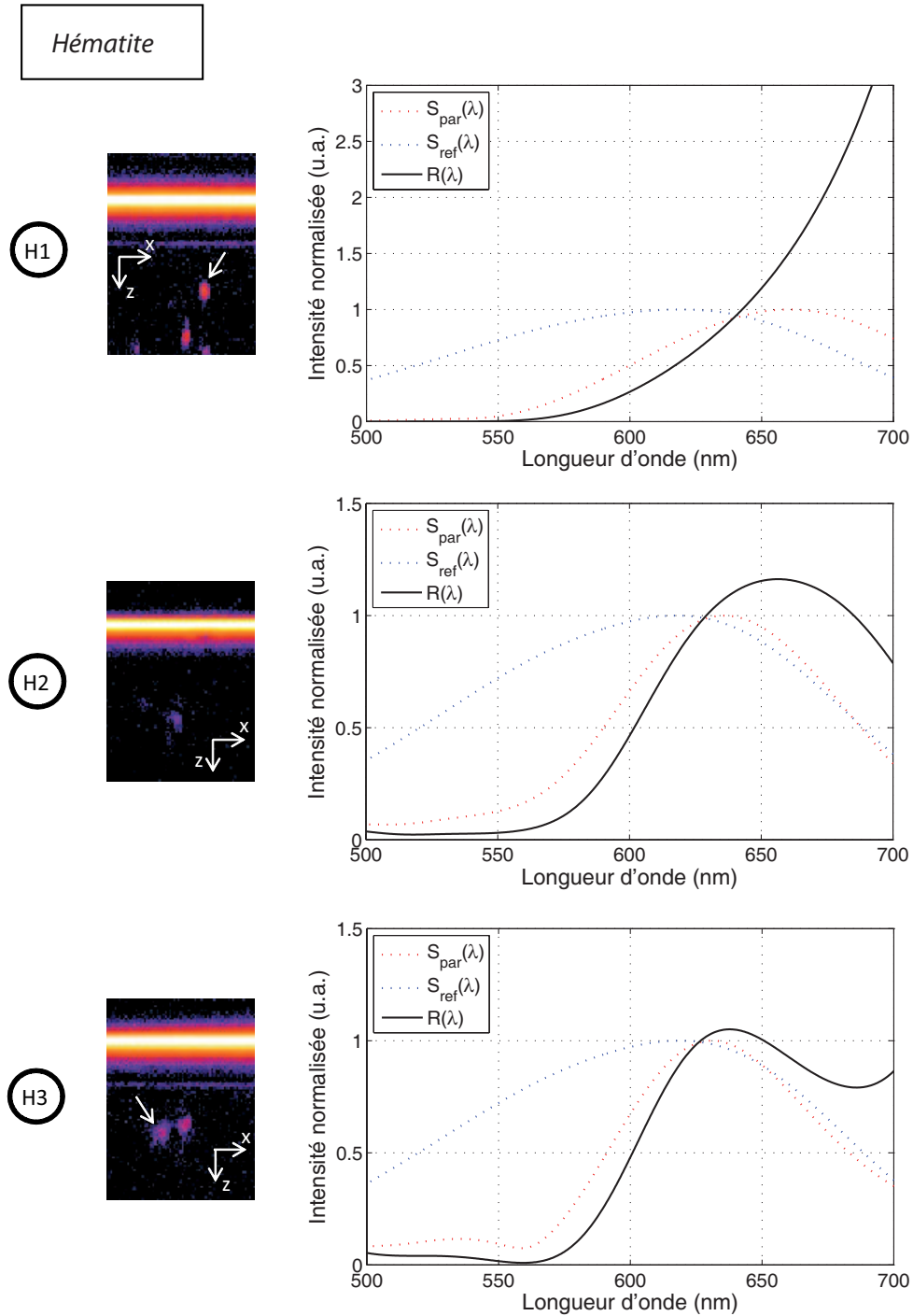


FIGURE 6.24 – Réponse spectrale mesurée sur des particules d'hématite. Pour chaque particule on présente son image stratigraphique OCT.

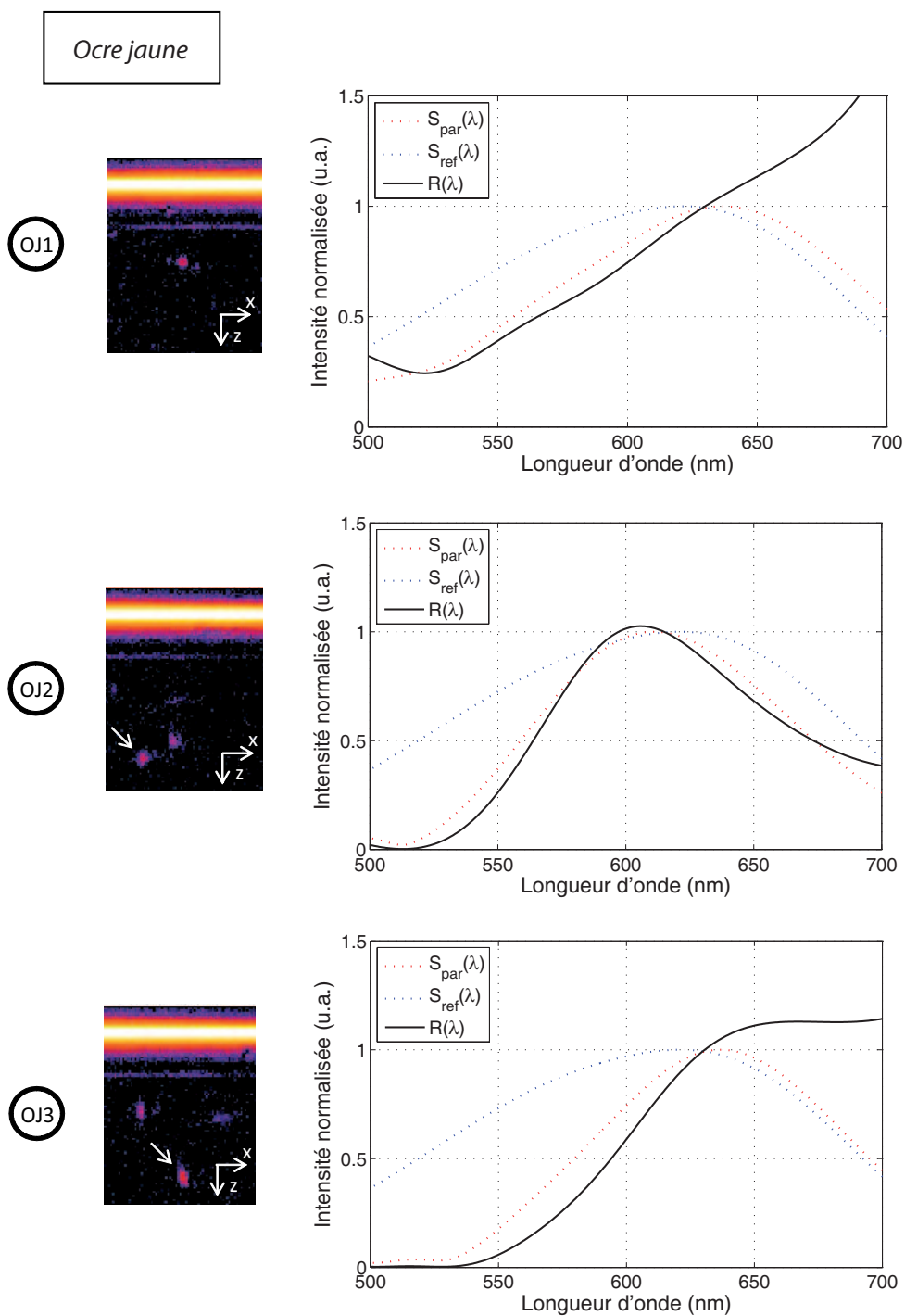


FIGURE 6.25 – Réponse spectrale mesurée sur des particules d'ocre jaune. Pour chaque particule on présente son image stratigraphique OCT.

d'absorption se situe autour de $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Nous avons vérifié qu'il n'existe pas de corrélation entre le spectre d'une particule avec sa position dans le champ. Pour cela nous avons tracé sur la figure 6.26 le centre de masse de $S_{par}(\lambda)$ en fonction de x , y et z . Les positions $x = 0$ et $y = 0$ correspondent au centre du champ et $z = 0$ repère la position de l'interface air/gel. Il ne se dégage aucune tendance significative ce qui conforte les deux hypothèses de gel non absorbant et d'effet d'ouverture numérique négligeable.

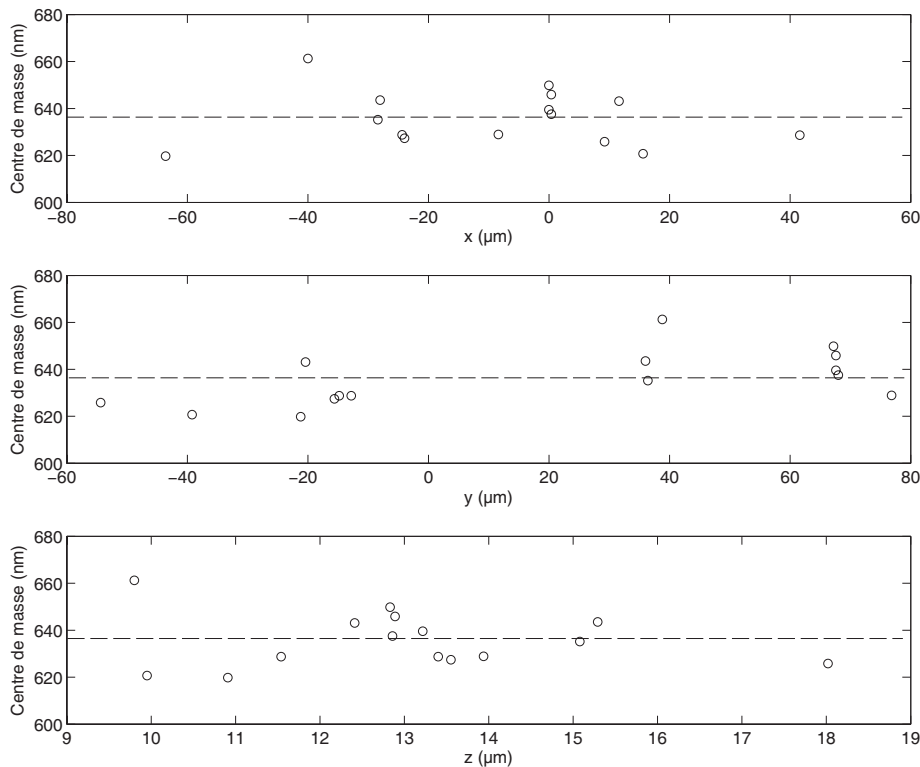


FIGURE 6.26 – Centre de masse en fonction de la position de la particule dans le champ (variation suivant les trois axes x , y et z). On indique en pointillés la valeur moyenne.

6.4.3 Conclusion

Nous avons réalisé des mesures similaires sur d'autres échantillons : du vermillon (pigment rouge) ainsi que du jaune de chrome, qui ont donné des résultats comparables. Mais les mesures sur des pigments verts (chrome) et bleus (cobalt) n'ont donné aucun résultat satisfaisant. Comme nous en avons déjà discuté, le principal problème est que le domaine spectral n'est pas adapté à leur étude et le signal interférométrique est très largement bruité. Aussi les particules de bleu de cobalt apparaissent à peine sur les images OCT.

Un autre problème remarqué lors des expériences est que le résultat de l'analyse spectrale dépend de la source. En effet certaines particules réagissent plus favorablement que d'autres à un spectre d'illumination donné, dépendant de la façon dont elles rétrodiffusent la lumière (donné par leur forme, leur taille). Si celles-ci rétrodiffusent d'avantage de lumière alors le signal d'interférence enregistré a plus de chance de passer le seuil de bruit et donc ces particules sont plus favorablement détectées que les autres. Il s'agit donc essentiellement d'un problème de détection. Nous avons déjà discuter du fait que l'intensité rétrodiffusée dépendait aussi de la taille des particules (paragraphe 6.3.5). Ainsi les quelques mesures réalisées sur des particules de vert de chrome sont très similaires à celles des particules d'ocre jaune. Peut-être qu'avec un spectre d'illumination très décalé dans le vert nous aurions eu le résultat inverse.

En conclusion, cette étude expérimentale montre qu'il est possible de mesurer sur une particule un spectre présentant un bord d'absorption. En accord avec la théorie, nous avons montré que les mesures ne sont pas reproductibles d'une particule à l'autre au sein d'un même échantillon. Sont en cause la dispersion en taille, en forme et la résolution spectrale. Etant donné la dispersion des mesures et la probabilité d'effectuer une mesure aberrante il n'est pas non plus envisageable de discriminer spectralement deux particules de pigments différents. En l'état actuel du dispositif, nous excluons donc la possibilité de discriminer deux classes de particules mélangées au sein d'une même population.

6.5 Discrimination spectrale par étude statistique

La comparaison de mesures individuelles sur des particules étant délicate, nous envisageons ici d'analyser un ensemble de particules de manière statistique.

6.5.1 Discrimination spectrale de plusieurs classes de particules

Sur environ 50 à 150 spectres mesurés au total sur un échantillon, nous avons vu qu'un grand nombre de spectres sont aberrants. Environ une dizaine de mesures sont intéressantes car elles présentent un bord d'absorption mesurable. Ce sont elles que l'on retient pour l'étude qui suit. Il faut donc réaliser que sur la cinquantaine de particules que contient un échantillon, après les différents filtres numériques que l'on applique (seuil de bruit, non recouvrement des interférogrammes, mesure aberrante ou non), l'analyse spectrale ne concerne effectivement que peu de particules. Notons de plus que parmi les spectres retenus plusieurs peuvent provenir d'une même particule. Seules nous intéresse les mesures *utiles*, c'est-à-dire celles susceptibles d'enrichir la statistique.

Parmi ces spectres utiles $R_n(\lambda)$ (normalisés à un) on réalise une moyenne arithmétique ce qui nous

conduit à déterminer la réponse spectrale moyenne $\bar{R}(\lambda)$:

$$\bar{R}(\lambda) = \langle R_n(\lambda) \rangle_n$$

Ce calcul est réalisé sur trois échantillons distincts : un d'hématite, un d'ocre jaune et un de vermillon. La figure 6.27 présente une photographie de ces trois échantillons sous forme de poudre ainsi qu'une image tomographique OCT.

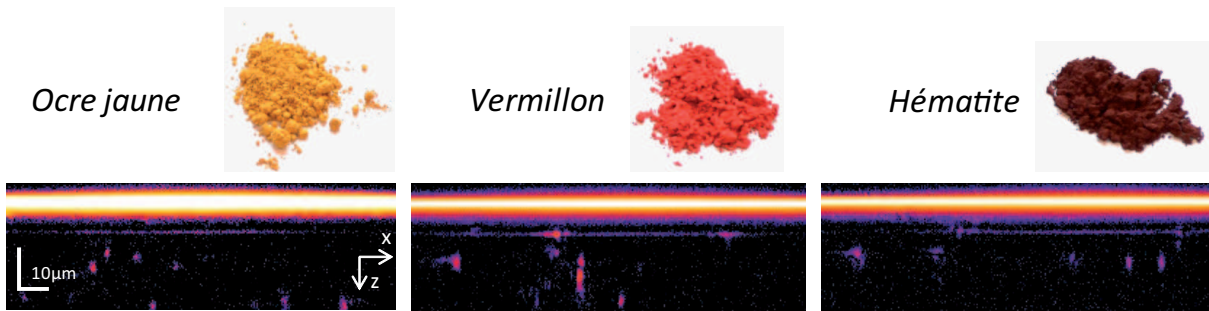


FIGURE 6.27 – Comparaison de trois échantillons de pigment : ocre jaune, vermillon et hématite. Photographie des pigments sous forme de poudre et image OCT. © INSP/A.Morin

Les réponses spectrales moyennes normalisées sont tracées sur la figure 6.28. On obtient trois mesures spectralement séparées. En particulier on mesure les positions des trois bords d'absorption, distants d'une vingtaine voire d'une trentaine de nanomètres, et on note la relation d'ordre suivante :

$$\lambda_{50\%, \text{ocrejaune}} < \lambda_{50\%, \text{vermillon}} < \lambda_{50\%, \text{hématite}} .$$

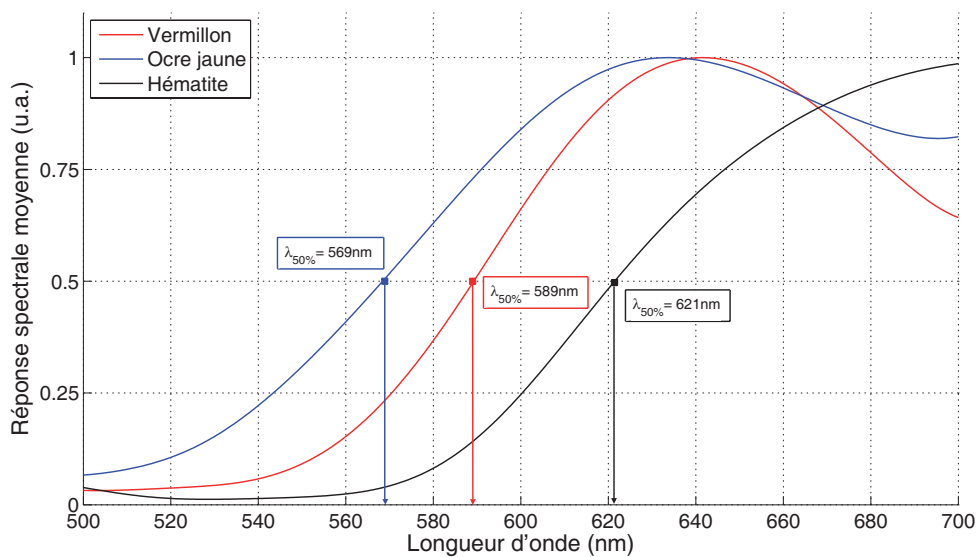


FIGURE 6.28 – Réponse spectrale moyenne sur trois échantillons d'ocre jaune, de vermillon et d'hématite.

Qualitativement cette relation est cohérente avec l'observation visuelle des pigments sous forme de poudre (figure 6.27) : l'ocre jaune est plus décalée vers les basses longueurs d'onde que les deux autres pigments rouges, et l'hématite, d'un rouge violacé peu vif, sort presque du domaine du visible.

Quantitativement cette mesure est délicate à analyser. En effet il faudrait connaître exactement les indices de chacun des pigments utilisés pour confronter les mesures au modèle théorique. D'autre part, nous avons discuté de l'influence du spectre de la source sur la détection (6.6). La mesure *relative* est donc physiquement plus pertinente que la mesure *absolue*.

Néanmoins, on remarque qu'avec notre modèle d'indice de l'hématite on s'attendait à un bord d'absorption encore plus décalé dans le rouge, vers $\lambda = 645 \text{ nm}$ (voir figure 6.12). Mais le modèle d'indice ne décrit sans doute pas exactement la poudre d'hématite dont on dispose (d'un fabricant à l'autre la couleur de l'hématite peut changer). Sur la figure 6.29 nous traçons la réflectance mesurée à l'aide d'un spectromètre sur chacun de ces trois pigments (sous forme de poudre). Ces mesures n'ont aucune raison d'être identique à nos mesures OCT puisqu'elles n'ont pas la même origine physique : la réflectance concerne une mesure diffuse sur un ensemble de particules ici agglutinées alors que la mesure OCT concerne une mesure de rétrodiffusion cohérente sur un ensemble de particules disjointes. Néanmoins la position des bords d'absorption sur les spectres de réflexion diffuse peut nous donner un ordre de grandeur à comparer avec les mesures moyennes OCT. Ainsi, on mesure un bord d'absorption à $\lambda \approx 535 \text{ nm}$ pour l'ocre jaune, plus faible que la mesure OCT, à $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ pour le vermillon, cohérent avec $\lambda_{50\%} \approx 589 \text{ nm}$ déterminé expérimentalement. Pour l'hématite le bord d'absorption du spectre de réflectance ne correspond ni à la mesure OCT ni aux résultats du modèle théorique, ce qui montre la limite de la comparaison entre les mesures diffuses et par OCT.

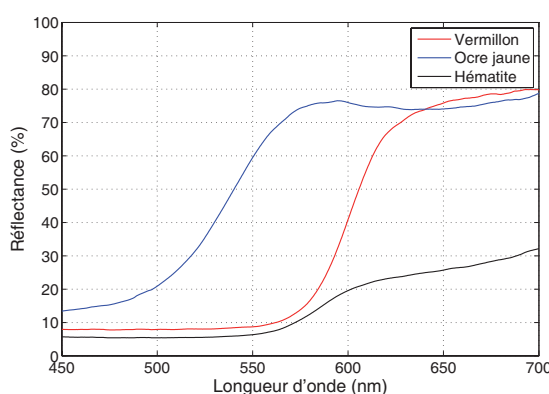


FIGURE 6.29 – Réflectance des pigments d'hématite, d'ocre jaune et de vermillon mesurées.

▷ Le calcul de la moyenne des réponses spectrales d'un ensemble de particules d'un même pigment permet de discriminer spectralement plusieurs classes de particules. La position du bord d'absorption est un estimateur permettant de comparer de manière relative les mesures.

6.5.2 Discrimination spectrale en profondeur : étude d'une bicouche de peinture

Les mesures de la partie précédente n'ont concerné que des échantillons homogènes en termes de pigment. Toutes les particules étaient du même matériau. On s'intéresse ici à des échantillons contenant plusieurs types de pigments.

Il y a d'une part les échantillons contenant un mélange de deux ensembles de particules. Les résultats expérimentaux de la partie 6.4 nous ont conduit à exclure ce cas de l'analyse spectrale par OCT. Reste le cas d'un échantillon contenant deux classes de particules superposées. Les particules ne sont donc pas mélangées mais sont spatialement séparées. Rappelons que l'intérêt principal d'un dispositif OCT est de réaliser une mesure résolue spatialement en profondeur.

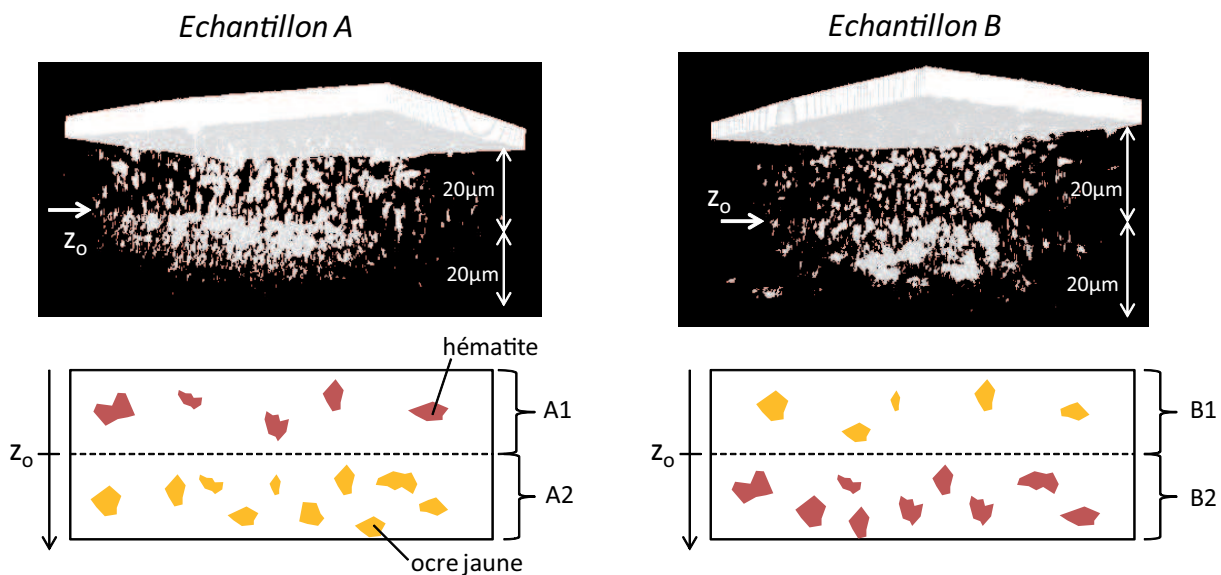


FIGURE 6.30 – Echantillons de bicouches d'ocre jaune et d'hématite. Image tomographique 3D réalisée par OCT (champ $150 \times 100 \mu\text{m}^2$).

Nous avons donc réalisé deux échantillons contenant chacun deux couches superposées d'ocre jaune et d'hématite d'environ $20 \mu\text{m}$ (voir figure 6.30). Dans l'échantillon A l'ocre jaune est en dessous de l'hématite, dans l'échantillon B l'hématite est en dessous de l'ocre jaune. On numérote chacune des couches par A1, A2, B1 et B2. Les particules des couches A1 et B2 sont donc d'hématite et celles des couches A2 et B1 sont d'ocre jaune. Sur les images tomographiques 3D réalisées par OCT sur ces échantillons on visualise les deux couches de particules. La couche supérieure est toujours en plus faible concentration, cela pour deux raisons : d'une part cela nous permet de déterminer la cote z_0 séparant les deux couches, d'autre part si la couche supérieure avait été trop dense trop peu de signal aurait atteint la couche inférieure.

Pour un échantillon on utilise le même protocole expérimental que la partie 6.4.1, en écartant les mesures aberrantes. Les spectres intéressants sont triés en deux catégories suivant la valeur de la

cote z à laquelle ils ont été mesurés par rapport à la cote z_0 séparant les deux couches. On calcule ensuite la moyenne des réponses spectrales pour chacune des couches de particules A1, A2, B1 et B2. Celles-ci sont tracées sur la figure 6.31.

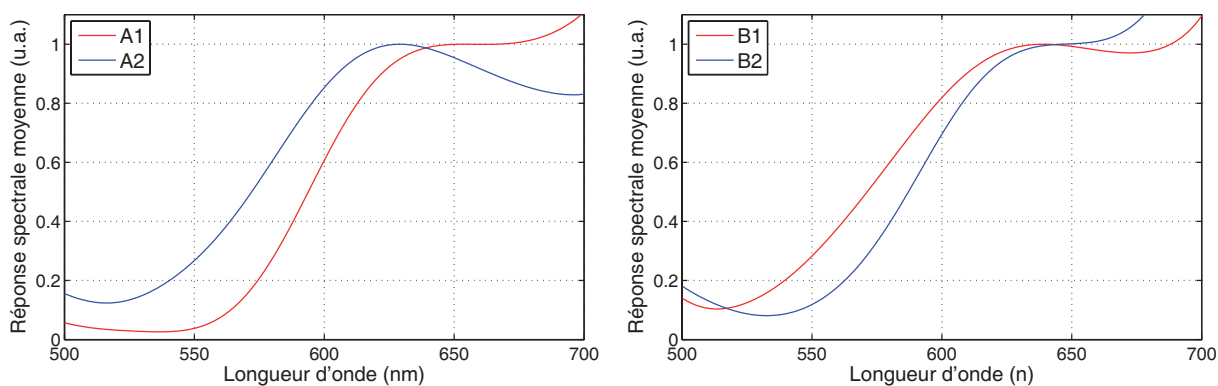


FIGURE 6.31 – Réponse spectrale moyenne sur chacune des couches A1, A2, B1 et B2.

De manière satisfaisante on observe pour chaque échantillon deux réponses moyennes spectralement séparées, soulignant le fait qu'une population de particule est de nature différente de l'autre. Pour l'échantillon A les deux bords d'absorption sont séparés d'environ 20 nm et le spectre de la couche A1, faite d'hématite, est d'avantage décalé vers les grandes longueurs d'onde que ne l'est celui de la couche A2, fait d'ocre jaune. Pour l'échantillon B les deux courbes s'inversent : le spectre de la couche B2, fait d'hématite, est d'avantage décalé vers les grandes longueurs d'onde que ne l'est celui de la couche B1, fait d'ocre jaune. Ces résultats sont donc en accord avec la disposition spatiale des matériaux dans chacun des deux échantillons et valide ainsi l'analyse spectrale.

Alors que les réponses spectrales moyennes de l'ocre jaune sont reproductibles entre elles, y compris avec la mesure réalisée sur un échantillon contenant uniquement de l'ocre jaune, ça n'est pas le cas de l'hématite pour lequel on mesure ici des réponses moyennes moins décalées vers le rouge que ne l'était la mesure sur un échantillon homogène (figure 6.28). Plusieurs raisons expliquent ces différences :

- Sur ces mesures une vingtaine de spectres ont été utilisés pour le calcul de moyenne dans chaque couche, ce nombre est probablement encore trop faible pour obtenir une mesure stable.
- Entre la mesure sur un échantillon d'un unique pigment et sur les bicouches, le spectre de source a été probablement modifié. En effet l'intensité de la lampe est réglée pour optimiser le signal sur le détecteur et le spectre d'éclairement dépend de l'intensité de la lampe. Nous avons vu que la détection du signal donné par une particule dépend du spectre d'éclairement qui influence donc la statistique.

- Existe t-il des interactions entre particules, négligées dans cette étude et qui pourraient intervenir d'une couche sur l'autre ?
- Au delà d'une certaine épaisseur l'hypothèse d'un gel non absorbant n'est plus valable.

▷ Cette étude d'un échantillon *bicouche* montre qu'il est possible de discriminer deux classes de particules spatialement distinctes. On couple ici l'imagerie tridimensionnelle, propre à l'OCT, avec une mesure spectroscopique résolue en profondeur.

6.6 Conclusion

Après avoir caractérisé en taille et en forme nos échantillons d'étude, les particules de pigments des peintures, qui sont des particules non sphériques et absorbantes, nous avons établi un modèle théorique décrivant leur interaction avec notre dispositif OCT. A partir d'un modèle d'indice et en les décrivant dans un premier comme des particules sphériques, nous avons théoriquement établi que la mesure spectroscopique par OCT ne peut pas être reproductible d'une particule à l'autre. Nous attribuons ces variations aux propriétés intrinsèques de la particule (sa taille, sa forme) mais aussi aux incertitudes de mesure, entraînant l'apparition de points faux sinon aberrants. Il faudrait donc connaître exactement la réponse optique de la particule pour en comprendre les variations spectrales.

Expérimentalement avec notre dispositif, une mesure spectrale sur une particule n'est pas représentative de la classe de particule à laquelle il appartient. Comparer deux particules de natures différentes est donc une analyse peu fiable. Aussi avons-nous calculé la réponse spectrale moyenne d'un ensemble de particules constituées du même pigment et montré avec succès qu'il est alors possible de discriminer plusieurs classes de particules juxtaposées. C'est la variation relative de la position du bord d'absorption d'un pigment à l'autre qui permet de les séparer spectralement. La même méthode fonctionne dans le cas de couches de particules superposées, à condition de connaître la profondeur de séparation entre les deux. L'acquisition d'une image tomographique OCT, sur laquelle on visualise spatialement les deux couches de particules, est alors couplée à une analyse spectrale pour discriminer deux couches de différente nature.

De part le choix de notre domaine spectral, l'étude que nous avons réalisée n'a concerné que des pigments jaunes et rouges, les pigments bleus et verts donnant trop peu de signal pour être convenablement analysés spectralement. Dans notre domaine spectral, les spectres de réflectance semblent indiquer que les pigments présentent des spectres de forme similaire où l'absorption prédomine aux faibles longueurs d'onde et il pourrait être intéressant d'explorer d'autres domaines avec d'autres types de variations. Par exemple autour de $\lambda = 520\text{ nm}$, la réflectance du bleu de cobalt et du jaune de chrome présente un bord d'absorption mais les courbes n'ont pas le même sens de variation (voir figure 6.32). On peut donc envisager séparer spectralement deux particules en estimant le sens de variation

de la réponse spectrale, en plus de suivre la position du bord d'absorption. Il faudrait alors modifier le dispositif pour changer de source de lumière.

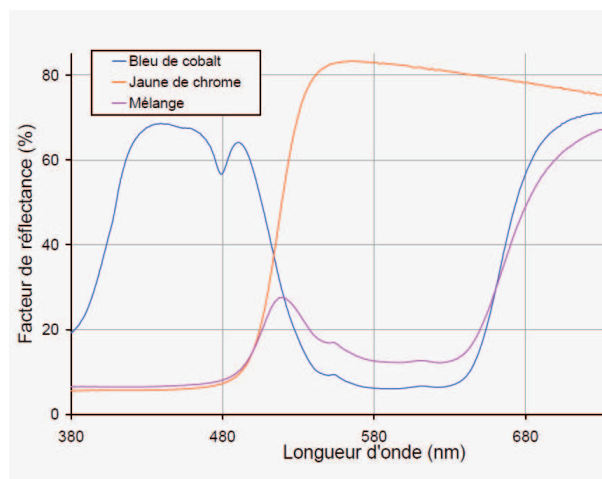


FIGURE 6.32 – Spectre de réflexion diffuse de bleu de cobalt et de jaune de chrome [Latour, 2007]. On remarque que le bleu de cobalt n'absorbe pas à $\lambda = 700 \text{ nm}$, nous ne l'avons pourtant pas observé par OCT.

Nous avons vu qu'un problème majeur était le niveau de bruit, qui empêchait d'appliquer une fenêtre d'analyse spectrale trop grande et donc limitait la résolution spectrale. Pour améliorer la mesure et l'effectuer de manière encore plus fiable il faudrait envisager d'utiliser un liquide d'indice à appliquer sur l'échantillon. Cela permettrait de réduire considérablement la réflexion de la lumière à la première interface, qui en pratique sature le détecteur. Le niveau de signal sur les particules s'en retrouverait augmenté ce qui nous permettrait d'appliquer une fenêtre de transformée de Fourier plus large sans craindre d'augmenter la contribution du bruit de mesure. Cependant l'utilisation d'un liquide d'indice conduirait à un dispositif toujours non destructif pour l'œuvre d'art mais *avec contact*. Il faudrait d'autre part utiliser un objectif à immersion et donc adopter une configuration Linnik et non plus Mirau.

Conclusion et perspectives

Nous avons appliqué ici le développement spectroscopique de la tomographie par cohérence optique à l'analyse des pigments des couches picturales avec un dispositif plein champ fonctionnant dans le domaine temporel et avec une source spectralement large dans le domaine du visible.

Nous avons vu d'une part que les effets d'ouverture introduits par l'objectif de microscope conduisent à une mesure spectrale décalée vers les grandes longueurs d'onde. De plus avec notre dispositif nous avons montré que ce biais de mesure dépend du point d'observation dans le champ. Nous avons alors défini puis testé expérimentalement un protocole de correction spectrale simple à mettre en œuvre et particulièrement indiqué aux mesures sur des surfaces planes.

Quand on s'éloigne du cas d'objets non plans et que l'on s'intéresse à des objets dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, un autre phénomène, la diffusion de la lumière, intervient. A l'aide de la théorie de Mie, qui décrit le cas de particules sphériques, nous avons montré que le spectre rétrodiffusé de manière cohérente par la particule et contribuant au signal interférométrique OCT dépend des caractéristiques morphologiques de la particule. Malgré le fait que le spectre d'absorption effectif mesuré sur les pigments dépend de la particule observée, notre dispositif s'est avéré être un outil d'imagerie particulièrement performant pour localiser chacune des particules, ce qui nous a permis de les étudier individuellement. Le niveau de signal et le compromis résolution spatiale/résolution spectrale nous ont alors conduits à appliquer des critères de signal pour sélectionner les spectres intéressants. Il ressort que la mesure moyenne des réponses spectrales sur un ensemble de particules permet de distinguer deux classes de particules différentes. De cette manière, nous avons réussi à séparer spectralement deux couches superposées que nous avons visualisées au préalable par imagerie.

Nous avons montré que notre dispositif était adapté aux pigments jaunes et rouges. La possibilité de changer de domaine spectral serait donc un véritable avantage pour étudier une peinture d'art et permettrait d'accéder à l'analyse d'un éventail de pigments plus large. Dans le visible nous excluons l'utilisation d'une lampe xénon, dont le spectre n'est pas lisse et présente des raies spectrales qui perturberont la mesure. Il serait préférable d'utiliser un laser blanc, accordable en fréquence, et qui éviterait la contrainte d'avoir à changer de source à chaque échantillon.

En pratique pour des raisons d'assurance et de conservation il n'est pas toujours évident de transporter une œuvre d'art jusqu'au laboratoire. Il faudrait donc que le dispositif OCT vienne à l'œuvre plutôt que l'inverse et donc pour cela il faudrait concevoir un appareil mobile permettant de faire des mesures *in situ*, ce qui avait déjà été fait avec un microscope confocal dans le cadre du projet européen FingArtPrint. Plusieurs problèmes se posent quoiqu'il arrive :

- Si l'on compare les stratigraphies obtenues sur le *Portrait de jeune fille* de Franz Schrotzberg (figure 3.10) à celles de nos échantillons d'école, la concentration pigmentaire d'un tableau est a priori bien plus importante que ce que nous avons considéré dans notre étude. Deux problèmes surgissent alors. Faut-il considérer les interactions entre particules ? De plus, si les particules sont trop denses la probabilité que des interférogrammes se recouvrent augmente ce qui constitue un obstacle à la mesure. Le cadre de notre étude se rapproche d'avantage du cas des couches de peinture très peu concentrées, comme les glacis.
- Lors de l'étude de ce même tableau nous avons remarqué la présence de vibrations dues à la toile, qui risquent de perturber l'analyse spectrale. La mesure spectroscopique par OCT semble donc plus indiquée aux peintures réalisées sur des supports rigides comme du bois ou du métal. Cependant, les techniques optiques déployées afin de rendre compatible l'application des dispositifs OCT aux milieux *in vivo* pourraient directement répondre à ce problème de stabilité de la mesure.

Notre dispositif permet donc de réaliser une analyse spectroscopique quantitative des pigments de peinture quand cette analyse est réalisée de manière relative sur un ensemble homogène de particules. L'étude théorique qui a été développée ici ne se limite pas seulement au cas des pigments et peut s'étendre aux milieux contenant d'autres types de particules diffusantes et absorbantes comme c'est le cas des tissus biologiques (organites, cellules, noyaux...). Les problèmes physiques en jeu sont les mêmes et notre modèle pourrait être utilisé afin d'en quantifier les variations. Dans le cas des couches picturales et dans la limite de pénétration de la lumière, nous avons montré ici que le couplage de l'imagerie OCT traditionnelle avec l'analyse spectroscopique résolue en profondeur permet d'améliorer la caractérisation de l'objet d'étude.

Annexe A

Publication

A. Morin and J.M. Frigerio, "Aperture effect correction in spectroscopic full-field optical coherence tomography", Appl. Opt., 51(15), 3431-3438 (2012)

Cet article traite de l'influence des effets d'ouverture sur la mesure spectrale dans le cas d'une configuration d'OCT plein champ avec un objectif de Mirau et dans le domaine du visible. Il est notamment montré avec notre dispositif que l'ouverture numérique effective varie quadratiquement d'un point à l'autre du champ, entraînant un décalage spectroscopique qui dépend du point d'observation. Un protocole simple de correction spectrale est établi puis testé pour la mesure de réflectivité d'un échantillon d'or plan. On montre alors améliorer d'un facteur deux la dispersion des résultats par rapport à un spectre de référence.

Aperture effect correction in spectroscopic full-field optical coherence tomography

Antoine Morin^{1,2,*} and Jean-Marc Frigerio^{1,2}

¹Université Pierre et Marie Curie, UMR 7588, INSP, 4 Place Jussieu Paris F-75005, France

²Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 7588, INSP Paris F-75005, France

*Corresponding author: antoine.morin@insp.jussieu.fr

Received 1 February 2012; revised 15 March 2012; accepted 16 March 2012;
posted 19 March 2012 (Doc. ID 162362); published 31 May 2012

Spatially resolved spectroscopic optical coherence tomography (OCT) has been demonstrated to be a convenient tool for spectral analysis in turbid media. For a full-field OCT configuration using a Mirau objective in the visible range, we found that the effective numerical aperture varies over the field of view, leading to field-dependent spectral shifts in the reconstructed spectra. Interferograms recorded with quasi-monochromatic lights are theoretically fitted with a general Mirau interference formula, and we propose a numerical correction method for white-light spectroscopy. The method is then tested successfully for the measure of the reflectivity of a plane gold sample. © 2012 Optical Society of America

OCIS codes: 110.4500, 300.6550, 180.3170, 120.3180.

1. Introduction

In the past 20 years, optical coherence tomography (OCT) [1] has found important applications for non-invasive imaging in biological media [2] but also in more diverse domains such as art conservation [3,4]. Initial works mentioned the possibility to measure spectral properties from the OCT signal [1,5]. More recently, conventional OCT has been extended to spatially resolved spectroscopic OCT (SOCT) in both time-domain (TD) [6] and frequency-domain (FD) [7]. As a complement of 3D imaging, the measurement of the spectral properties of an object helps to characterize the different elements of a structure. Thereby SOCT has mainly been used for contrast enhancement. In this qualitative application, it is possible to measure the shift of the spectrum center of mass of depth-resolved objects [6,8], yielding a final colored tomographic image where the luminance contrast encodes the intensity backscattered light while the hue encodes the spectral shift.

Another technique has been reported that has the advantage of being insensitive to many spectroscopic noises and uses the autocorrelation function of the spectrum as the spectral metric instead of the center of mass [9]. Wavelength-dependent absorption in SOCT has led to measure the transmittance spectra of absorbing media such as colored glasses [6,7,10] and colored filters made of dyes [10]. On the other hand, wavelength-dependent absorption and scattering of microscale particles embedded in turbid media have been investigated in the near infrared [5,11] and more recently in the visible range [12]. These works show the effect of particle size, density, and numerical aperture (NA) of the OCT system on the backscattered light spectrum.

In this paper, we show that for a full-field [13] Mirau configuration device in the visible range, the interference conditions are not equal over the whole field of view, leading to errors for spectroscopic studies, and we propose a general calibration method to make suitable SOCT measurements. The method is then tested to the quantitative measurement of the reflectivity of a bulk gold sample, and the SOCT measurement is compared with an independent one.

2. Experimental Protocol

A. Experimental Setup

The experimental setup is a full-field ultrahigh resolution TD-OCT and is described in [10]. The original Mirau objective from Nikon is replaced by a new one from Leica ($\times 20$, $NA = 0.4$), as it has four beam splitters with different transmissions that are matched to different sample reflections in order to optimize the interference contrast. We improved significantly the interference contrast measured on a glass sample from 40% with the former objective (beam splitter 0.5–0.5) to 53% with the latter (beam splitter 0.42–0.58). The setup is presented schematically in Fig. 1.

We work in the visible range (450–750 nm) with a spatially and temporally incoherent halogen source. Figure 2 shows the typical spectral transfer function of the whole setup (including the light source spectrum, optical elements, and detector sensitivity) measured by OCT as described in [10]. The detector is a CCD camera (XCD-X710, Sony), the field of view is $160 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$, and the lateral resolution is $1.2 \mu\text{m}$. The axial resolution is given by the coherence length of the source l_c and equal to $1.5 \mu\text{m}$. The objective is scanned by steps of 30 nm over a $40 \mu\text{m}$ depth by means of a piezotransducer (*P-725*, Polytech PI). We label z the optical axis and (x, y) the sample in-plane axes. The value $z = 0$ corresponds to the zero-delay position of the interferometer.

B. Spatial and Temporal Coherence

With a monochromatic light, both the envelope size and shape of the z interferogram are determined by the NA of the objective [14]. There is a focal volume where the interference between the sample and the reference can be achieved, what is commonly referred to as the spatial coherence of the objective. With a broadband light, temporal coherence also contributes to determine the shape of the envelope. In the literature, the competition between spatial coherence, induced by the microscope objective, and temporal coherence, induced by the spectral

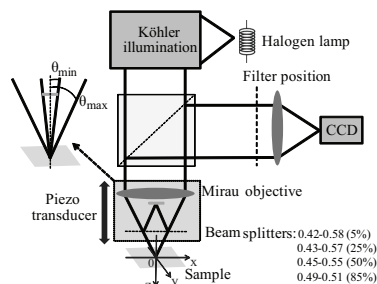


Fig. 1. Experimental setup. The percentage numbers indicated for each beam splitter are the different ideal sample reflections for which the fringe contrast is optimized.

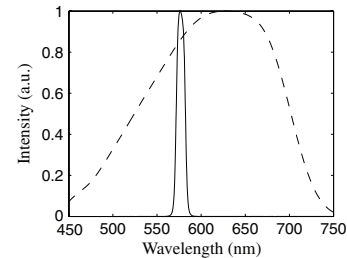


Fig. 2. Spectral transfer function of the device measured by OCT (dotted line) and transmittance spectrum of the interferential filter T_f measured with a spectrometer (solid line).

properties of the light source, have been studied [14,15,16]. In order to get relevant spectroscopic information, the temporal coherence envelope must be included into the spatial one. In the general case, spatial coherence mainly dominates temporal coherence for high NA values ($NA > 0.6$) while it is the contrary for low NA values ($NA < 0.6$).

The interference signal was analytically modeled for a Linnik configuration with a collimated and monochromatic incident beam [14], and it is extended here to the Mirau configuration. We define the maximum angle of incidence θ_{\max} , which is related to the NA of the objective by $NA = \sin \theta_{\max}$. Because of the central obscuration induced by the reference mirror of the objective, we introduce the angle θ_{\min} , which corresponds to the minimum angle of incidence θ that can reach the sample (see Fig. 1). We call φ the phase delay after reflection on the sample and on the reference mirror. On a (x, y) pixel of the camera, the interference term at wavelength λ can be written as

$$\Delta I(z)_\lambda \propto \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \cos(2kz \cos \theta + \varphi) \times \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (1)$$

where $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$ is the wave vector, c is the speed of light in the air, and ν is the optical frequency of light. We also define the wave number $\sigma = 1/\lambda$. We follow the same analytical approach as in [14], and in the low aperture approximation ($\theta_{\min} \approx 0$ and $\theta_{\max} \approx 0$) we find

$$\Delta I(z)_\lambda \propto \frac{\sin[kz(\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max})]}{kz(\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max})} \times \cos[kz(\cos \theta_{\min} + \cos \theta_{\max}) + \varphi]. \quad (2)$$

The left term corresponds to the envelope of the interferogram, while the right term depicts the interference fringes. In the case of a Mirau objective, we determine the full width half-maximum (FWHM) of the interferogram:

$$\text{FWHM}_{\text{Mirau}} \approx \frac{0.6\lambda}{\cos \theta_{\min} - \cos \theta_{\max}}. \quad (3)$$

The angle θ_{\max} is given by the NA, but θ_{\min} is not a known parameter. In order to find its value, we replaced the halogen source and Köhler illuminator by a collimated He-Ne laser beam ($\lambda = 632.8$ nm) with a plane glass slab. The recorded interferogram is then fitted with Eq. (2) with a least-squares algorithm. Finally, we find $\theta_{\min} = 0.10$ rad. In our setup, the average wavelength is 620 nm and NA = 0.4, which leads to $\text{FWHM}_{\text{Mirau}} = 4.7$ μm , greater than the coherence length $l_c = 1.5$ μm . Thereby in this work we assume that the white-light interferograms are only limited by the temporal coherence.

C. Spectrum Reconstruction

All samples are spatially inhomogeneous and the reflectivity depends on the observation point. Its measurement is the purpose of the spatially resolved SOCT. However, we will show in this paper that position-dependent spectral shifts are introduced by the device. In order to evidence this, we will study homogeneous samples so that the reflectivity $R_S(\lambda)$ is assumed to depend only on the wavelength.

We implement a fast Fourier transform (FFT) algorithm of the interferometric signal with a Hanning window of size $L = 12$ μm . The spectrum resolution is related to the size of the window: $\delta\sigma = 1/L$. A trade-off between spatial (depth) and spectral resolution is inherent to SOCT as both ultrahigh resolutions cannot be reached simultaneously. The wider the Fourier window, the more noise is added to the signal, which damages the Fourier postanalysis. A solution was found in [17] by decoupling spectral and depth resolution by tight focal gating with a high-NA lens. For further applications on microscale structures, we chose to keep ultrahigh spatial resolution. The spectral resolution is then $\delta\sigma = 400$ cm^{-1} ($\delta\lambda = 7$ nm at 450 nm and $\delta\lambda = 22$ μm at 750 nm).

Moreover, the interferometric signal is zero padded up to 4096 points, thus providing after the FFT a spectrum sampling step $\delta\sigma_{\text{ss}} = 40$ cm^{-1} ($\delta\lambda_{\text{ss}} = 1$ nm at 450 nm and $\delta\lambda_{\text{ss}} = 2$ nm at 750 nm).

For a sample of real reflectivity $R_S(\lambda)$ the Fourier analysis of a measured z -interferogram $\Delta I(z)$ on any pixel (x, y) of the camera gives the OCT-reconstructed spectrum $S_{\text{OCT}}(\lambda)$. We call $S_D(\lambda)$ the spectral transfer function of the device. The following formula shows the theoretical relation between these functions:

$$S_{\text{OCT}}(\lambda) = \sqrt{R_S(\lambda)} \sqrt{R_{\text{RM}}} S_S(\lambda). \quad (4)$$

R_{RM} is the reflectivity of the internal reference mirror of the Mirau objective, which is made of aluminum and is assumed to have a constant reflectivity in the visible range. We also assume that the reflectivity of all the samples used in this work (glass, aluminum, and gold) does not vary with the light incidence angle, in which case Fresnel coefficients

should be introduced in the calculus. As we use unpolarized light, polarization effects are ignored in this study.

The spectral transfer function of the device $S_D(\lambda)$ can be measured on a reference sample, the reflectivity of which is constant in the visible range, such as a glass slab or an aluminum mirror. According to Eq. (4), if $R_S(\lambda) = R_S$, then we have the particular case $S_{\text{OCT}}(\lambda) \propto S_D(\lambda)$. Finally, with Eq. (4) the reflectivity $R_S(\lambda)$ of the sample is calculated as follows:

$$R_S(\lambda) = \frac{1}{R_{\text{RM}}} \left[\frac{S_{\text{OCT}}(\lambda)}{S_D(\lambda)} \right]^2. \quad (5)$$

We are going to demonstrate experimentally in the next section that the spectral transfer function $S_D(\lambda)$ is also (x, y) -dependent. Thus, Eq. (4) can be reformulated as

$$S_{\text{OCT}}(x, y, \lambda) = \sqrt{R_S(\lambda)} \sqrt{R_{\text{RM}}} S_D(x, y, \lambda). \quad (6)$$

This results in a systematic error in the calculated spectra, leading to measure a wrong reflectivity R_S , which depends on the observation point while working with a perfectly homogeneous sample.

3. Spectroscopic Correction

A. Variation of the Effective Numerical Aperture

In this section we study the field-dependent effect and detail the resulting spectroscopic errors.

An interference filter is set in front of the camera lens (see Fig. 1) in order to maintain the spatial coherence of the halogen source while working with a quasi-monochromatic light. The transmission of the filter $T_f(\lambda)$ is measured with a Cary spectrometer and is centered at $\lambda_o = 576$ nm with a FWHM = 10 nm (see Fig. 2). It is a good approximation to assimilate the new spectral transfer function of the device to the transmittance spectrum of the filter. The sample is a glass slab.

In a y plane located at the center of the field ($y = 0$), we record interferograms along the z and x dimensions (see Fig. 3). We observe a progressive variation of the envelope shape as the centered interferograms are broader than the off-axis ones. More specifically, we plot two z interferograms: one is taken at $x = 0$ [see Fig. 4(a)], and the other one is taken at 80 μm from the center [see Fig. 4(b)].

Two main differences are pointed out. First, both envelopes are significantly different, we measure $\text{FWHM}_{x=0} = 10$ μm and $\text{FWHM}_{x=80 \mu\text{m}} = 5$ μm . Besides, we observe beatings peaks in the off-axis interferogram that we do not see for the other interferogram (within the 30 μm length scale). Second point, the fringe spacing Λ is not the same: we measure $\Lambda_{x=0} = 583$ nm and $\Lambda_{x=80 \mu\text{m}} = 600$ nm. They are both larger than λ_o , which corresponds to the fringe spacing in a standard Michelson configuration with a collimated beam.



Fig. 3. (x, z) OCT intensity measurement in the plane $y = 0$. Line (a) marks position $x = 0 \mu\text{m}$ [profile shown Fig. 4(a)]. Line (b) marks position $x = 80 \mu\text{m}$ [profile shown in Fig. 4(b)].

These measurements are fitted with a least-squares algorithm on parameters θ_{\min} , θ_{\max} and φ with the theoretical formula of Eq. (1) integrated over the transmittance spectrum of the filter defined now as a function of ν :

$$\Delta I(z) \propto \int_{\nu=0}^{\infty} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} T_f(\nu) \cos\left(\frac{4\pi}{c} \nu z \cos \theta + \varphi\right) \times \cos \theta \sin \theta d\theta d\nu. \tag{7}$$

For both measurements the result of the fit is presented in Figs. 4(a) and 4(b), respectively. We find a good agreement between the experimental curve and the theoretical fit insofar as the residual standard deviation equals 5%. The residual difference is mainly attributed to the spherical aberration of the objective, which creates a slight asymmetry in the interferogram and overestimates some data points for negative z values. We note that the envelope shapes and the fringe spacing are simultaneously correctly reconstructed by the fit.

We find similar values of θ_{\min} for both interferograms: $\theta_{\min} = 0.14$ rad for the centered interferogram and $\theta_{\min} = 0.15$ rad for the off-centered one. There is no variation of the minimal angle, and we note that the order of magnitude closely corresponds to the angle measured with the laser ($\theta_{\min} = 0.10$ rad). This corresponds to the central obscuration of the paraxial beams by the internal mirror of the objective.

However, the maximal angle θ_{\max} changes from one observation point to another: we find $\theta_{\max} = 0.23$ rad for the centered interferogram and $\theta_{\max} = 0.39$ rad for the off-centered one. The latter value corresponds to the maximum possible angle of incidence defined by the NA ($\text{NA} = \sin \theta_{\max}$ and $\text{NA} = 0.4$). The effective cone of rays of light, which contributes to the interferometric signal is narrower at the center of the field than off-axis, this results in an interferogram, which depends on the observation point.

B. Quadratic Variation of the Normalized Fringe Spacing Equation (2) shows that the fringe spacing Λ depends on the geometrical parameters θ_{\min} and

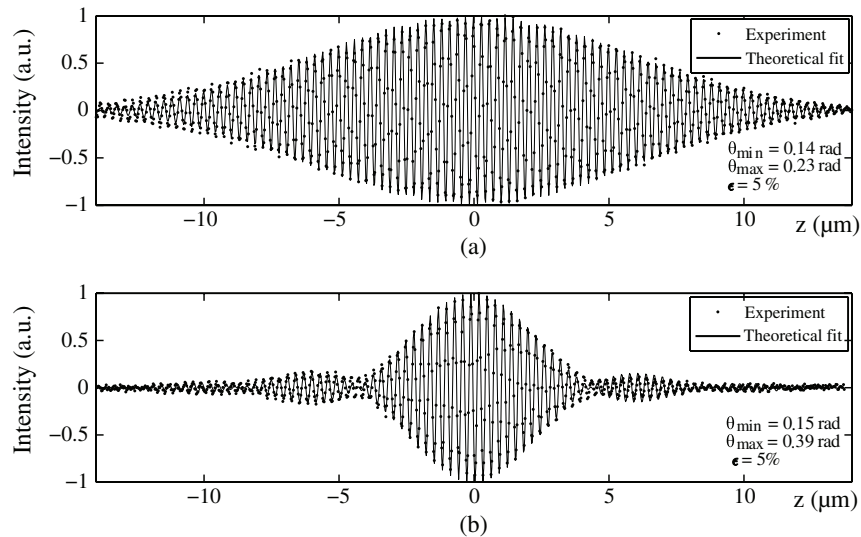


Fig. 4. (a) Interferogram at $(x = 0, y = 0)$ [profile (a) of Fig. 3]. (b) Interferogram at $(x = 80 \mu\text{m}, y = 0)$ [profile (b) of Fig. 3].

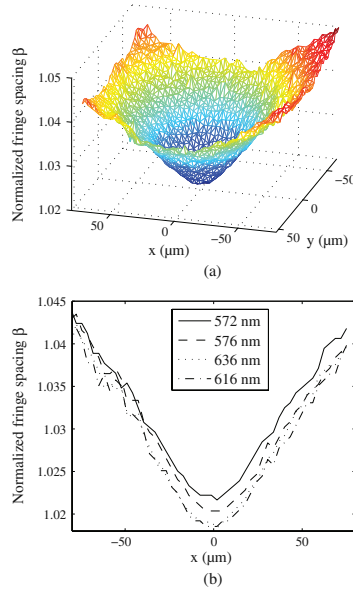


Fig. 5. (Color online) (a) Normalized fringe spacing measured on each point of the field of view. (b) Normalized fringe spacing measured in the plane $y = 0$ for different wavelengths.

θ_{\max} . We call β the normalized fringe spacing $\frac{\Lambda}{\lambda}$. With Eq. (2), it becomes

$$\beta_{\text{Mirau}} = \frac{\Lambda}{\lambda} \approx \frac{2}{\cos \theta_{\min} + \cos \theta_{\max}}. \quad (8)$$

This equation shows that the fringe spacing corresponds to the wavelength multiplied by a factor β greater than unity. Consequently, the fringe spacing is overestimated as much as θ_{\max} increases. This explains the discrepancy of the fringe spacing values obtained for the two interferograms in Fig. 5.

We experimentally measure Λ at each point (x, y) of the field, leading to a function $\beta_{\text{Mirau}}(x, y) = \Lambda(x, y)/\lambda_o$ plotted in Fig. 5(a). The quadratic shape of β shows the fringe spacing variation in the field of view. We measure $\beta = 1.020$ at the center of the field and $\beta = 1.044$ at $80 \mu\text{m}$ from the center. We also check that the measurement is independent of the wavelength by comparing the result obtained with three other optical filters at different wavelengths, the curves $\beta(x)$ in a y plane ($y = 0$) are plotted in Fig. 5(b). We show that the variations of β from one wavelength to another are identical, in good agreement with Eq. (8). We can note some slight differences of a few percent, which is not significant to demonstrate a spectral dependence of β .

This work shows that the interference conditions depend on the location (x, y) in the field of view. More

specifically, the effective interference cone aperture increases as the observation point moves aside the optical axis.

In the literature β is traditionally called the NA factor, and many studies proposed calibration requirements for Mirau interference measurements. With Linnik and Mirau configurations, some authors measured the NA factor by determining the step height of a calibrated sample. In the case of high NA nonlinear errors in phase measurements have been reported [18]; a constant NA correction factor is not appropriated for height measurements. In the case of low NA ($\text{NA} = 0.4$), measurements have been performed with quasi-monochromatic or wide spectral light, among which spatially incoherent filament sources and arc lamps were used [19–22]. Different values of β from 1.021 to 1.030 were found. More recently, some theoretical works established a relationship between the NA factor and the degree of spatial coherence of the source [16] but also with the spatial shape of the source [21].

In this work we define an effective NA factor which does not only depend on the NA specified by the manufacturer but is also dependent on the field position. A measurement was performed with a collimated laser source (He–Ne), the angle of incidence on the objective was changed in order to move the observation point along the x and y axis. We found that the fringe spacing did not change significantly with the position on the field. This suggests that the effect arises from the spatial coherence properties of the lighting and furthermore from the geometrical characteristics of the objective.

C. White-Light Spectral Shift

We found in the previous subsection that the fringe spacing and the envelope of the interferogram depend on the transverse field position and that the NA factor was independent of the wavelength. This can be applied independently to each optical wavelength of the light spectrum. It means that at a point (x, y) of the field of view, each wavelength gives an interferogram with a fringe spacing equal to the wavelength multiplied by the factor $\beta(x, y)$. We also demonstrated in Subsection 2.B that with a white-light source the interferogram envelope is only limited by the temporal coherence of the source, so we can neglect any envelope variation. Consequently after the Fourier analysis this results in a spectral shift of the whole spectrum towards higher wavelengths, as a function of the homothetic factor β . In the first approximation, the shape of the spectrum is not modified.

We use the white-light halogen source and a glass sample. We show previously in Subsection 2.C that at each point (x, y) of the field of view we can locally calculate the spectral transfer function of the device $S_D(x, y, \lambda)$ from the measured interferogram. Then we calculate the center of mass λ_{cm} of the spectrum at every point (x, y) of the field, and we plot the 3D function in Fig. 6. The artifacts correspond mainly to

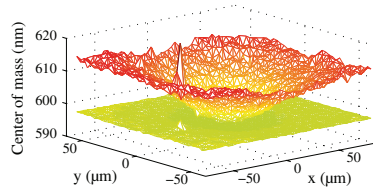


Fig. 6. (Color online) Variation of the center of mass in the field before correction (red) and after correction (green).

parasite particles of the surface, which appeared during the conception of the gold layer. As expected, we find a quadratic variation of the center of mass. The OCT spectra are shifted up to 20 nm from the centered spectrum, leading to nonreproducible spectral measurements over the total field.

In order to obtain identical spectra, and consequently to measure relevant spectroscopic information, we apply a spectroscopic correction with the β function experimentally measured. The OCT spectrum locally measured with no correction $S_{\text{OCT}}(x, y, \lambda)$ is rescaled as follows:

$$\tilde{S}_{\text{OCT}}(x, y, \lambda) = S_{\text{OCT}}\left(x, y, \frac{\lambda}{\beta(x, y)}\right). \quad (9)$$

The corrected measure $\tilde{S}_{\text{OCT}}(x, y, \lambda)$ is then compared to the uncorrected one in Fig. 6. We obtain a quasi-flat variation of the center of mass with (x, y) , with a standard deviation of 1 nm. We have thus established a protocol that affords reproducible spectrum reconstruction over the whole field of view.

4. Application to the Reflectivity of a Gold Sample

A. Measurement of the Reflectivity of Gold at a Point of the Field

In this part we apply the correction protocol previously detailed in Subsection 3.C to measure the reflectivity of a plane gold sample, which has spectral variations in the visible range but remains independent of (x, y) . We use a gold sample evaporated on a glass substrate, and the gold layer is 300 nm thick so that the sample can be considered as a bulk material.

In order to match the reflection conditions of the gold sample ($0.4 \leq R \leq 0.85$), we use the 0.49–0.51 beam splitter of the device. The reference sample used to measure $\tilde{S}_D(x, y, \lambda)$ is an aluminum mirror, the reflectivity of which is constant in the visible range and has on average the same order of magnitude as gold. Thus, the experimental configuration (beam splitter and intensity of the source) does not need to be changed.

For metallic surfaces, a high complex refractive index results in a significant phase change of light reflected [23, 24]. In the case of gold and for a low NA objective, this results in an axial shift of the central fringe of the interferogram around 30 nm. This theoretical shift does not vary much with the

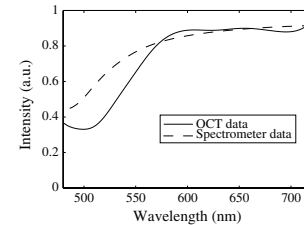


Fig. 7. Reflectivity of a gold sample in $(x = 0, y = 0)$ measured by OCT with the scale correction and with a spectrometer.

wavelength. Thus, after the Fourier transform of the interferometric signal, this results in a phase modulation of the spectrum, which does not disturb the spectral analysis when calculating its absolute value.

At $(x = 0, y = 0)$ we measure the OCT spectrum $\tilde{S}_{\text{OCT}}(0, 0, \lambda)$. $R_{\text{gold}}(0, 0, \lambda)$ is then calculated with Eq. (10):

$$R_{\text{gold}}(0, 0, \lambda) = \frac{1}{R_{\text{RM}}} \left[\frac{\tilde{S}_{\text{OCT}}(0, 0, \lambda)}{\tilde{S}_D(0, 0, \lambda)} \right]^2. \quad (10)$$

The measurement of reflectivity is presented in Fig. 7 and is compared to an independent spectrum made with a Cary spectrometer. The wavelength scale is restricted to fit with around 15% of the white-light signal, value, under which we consider that the signal is too weak to give relevant data. The OCT data are normalized to the spectrometer measurement point at 650 nm. The variation of the reflectivity measured by OCT corresponds to a gold sample: we measure a low reflectivity below 500 nm, a threshold at 530 nm, and a high reflectivity after 600 nm, which corresponds well to the spectrometer data. However, we note discrepancies between the spectrometer and the OCT data, which are lower around 500 nm. When the OCT measurement is microscopic, the measurement made with the Cary spectrometer is macroscopic and average the reflectivities of the different gold crystallites deposited on the surface of the lightening area. Moreover, the appearance of parasite particles at the surface might disturb the macroscopic measurement. In addition, the spectral domain around 500 nm corresponds to a low intensity spectral zone (see Fig. 2) and so the spectral reconstruction in this region might be damaged compared to the high intensity spectral domain around 650 nm.

B. Measurement of Gold Reflectivity over the Whole Field of View

We plot both the average reflectivity $R_{\text{gold}}(\lambda) = \langle R_{\text{gold}}(x, y, \lambda) \rangle_{x, y}$ and the standard deviation $\sigma(\lambda) = \{ \langle [R_{\text{gold}}(x, y, \lambda) - R_{\text{gold}}(\lambda)]^2 \rangle_{x, y} \}^{1/2}$ calculated over the whole field of view and we compare the uncorrected measurement [see Fig. 8(a) and the corrected one [see Fig. 8(b)], which represents numerical statistics

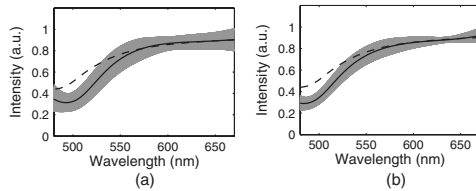


Fig. 8. Statistical analysis of the OCT reflectivity overall the field of view with no correction (a) and with correction (b). The average reflectivity (solid curve) with its standard deviation calculated for every wavelength of the spectrum (dashed curve) is compared to the spectrum made with a spectrometer (shaded curve).

over 2000 data points. We show that the standard deviation is reduced by a factor of 2 with the correction method, which proves an improvement of the OCT measurement. The average reflectivity is slightly closer to the spectrometer measurement after correction than before. There remain discrepancies that are attributed to the difference between the macroscopic and microscopic measurements, problem that we already discussed in Subsection 4.A. The residual deviation of the result is mainly due to the spectral resolution of the setup: $\delta\lambda = 7$ nm at 450 nm and $\delta\lambda = 22$ nm at 750 nm.

5. Conclusion

We demonstrated that for a full-field OCT setup with a Mirau objective, the interference conditions are not equal over the field of view: the effective light cone aperture increases radially with the distance to the optical axis, which leads to define a (x, y) -dependent normalized fringe spacing. When making spectral measurements with a broadband light source, this results in a spectral shift of the whole spectrum depending on the position in the field. In order to obtain relevant spectroscopic information over the field of view, we propose to rescale the spectra by means of the normalized fringe spacing function. The method is applied to measure quantitatively the reflectivity of gold by OCT, which is in good agreement with the spectrum made independently with a spectrometer. We show that spectroscopic OCT can be a useful tool for measuring the reflectivity at a microscopic scale. Besides, we show that the spread of the measure is twice reduced over the total field with the correction operation.

We develop here a metrological approach on a plane sample in order to describe and quantify some geometrical and spectral effects that should be considered to improve the measurements when using SOCT in 3D turbid media. In a further work we intend to investigate backscattering spectra of dyes with micrometric size such as pigments in stratified layers, which could lead to spectroscopic discrimination by OCT in the visible range. In this application the spatial properties of the incident light will have to be considered in order to describe more accurately the light scattering of particles in the imaging volume.

The authors wish to thank Arnaud Dubois and Julien Moreau for helpful discussions and Laurent Coolen for his constructive proofreading of the paper.

References

1. D. Huang, E. Swanson, C. Lin, J. Schuman, W. Stinson, W. Chang, M. Hee, T. Flotte, K. Gregory, and C. Puliafito, "Optical coherence tomography," *Science* **254**, 1178–1181 (1991).
2. A. F. Fercher, W. Drexler, C. K. Hitzenberger, and T. Lasser, "Optical coherence tomography—principles and applications," *Rep. Progr. Phys.* **66**, 239–303 (2003).
3. P. Targowski, B. Rouba, M. Góra, L. Tymińska-Widmer, J. Marczak, and A. Kowalczyk, "Optical coherence tomography in art diagnostics and restoration," *Appl. Phys. A* **92**, 1–9 (2008).
4. G. Latour, J.-P. Echard, B. Soulier, I. Emond, S. Vaiedelich, and M. Elias, "Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography: application to an 18th century Italian violin," *Appl. Opt.* **48**, 6485–6491 (2009).
5. M. Kulkarni and J. Izatt, "Spectroscopic optical coherence tomography," in *Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics*, OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, 1996), pp. 59–60.
6. U. Morgner, W. Drexler, F. X. Krtnr, X. D. Li, C. Pitris, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, "Spectroscopic optical coherence tomography," *Opt. Lett.* **25**, 111–113 (2000).
7. R. Leitgeb, M. Wojtkowski, A. Kowalczyk, C. K. Hitzenberger, M. Sticker, and A. F. Fercher, "Spectral measurement of absorption by spectroscopic frequency-domain optical coherence tomography," *Opt. Lett.* **25**, 820–822 (2000).
8. A. Dubois, J. Moreau, and C. Boccara, "Spectroscopic ultra-high-resolution full-field optical coherence microscopy," *Opt. Express* **16**, 17082–17091 (2008).
9. D. Adler, T. Ko, P. Herz, and J. Fujimoto, "Optical coherence tomography contrast enhancement using spectroscopic analysis with spectral autocorrelation," *Opt. Express* **12**, 5487–5501 (2004).
10. G. Latour, J. Moreau, M. Elias, and J.-M. Frigerio, "Microspectrometry in the visible range with full-field optical coherence tomography for single absorbing layers," *Opt. Commun.* **283**, 4810–4815 (2010).
11. C. Xu, P. Carney, and S. Boppart, "Wavelength-dependent scattering in spectroscopic optical coherence tomography," *Opt. Express* **13**, 5450–5462 (2005).
12. J. Yi, J. Gong, and X. Li, "Analyzing absorption and scattering spectra of micro-scale structures with spectroscopic optical coherence tomography," *Opt. Express* **17**, 13157–13167 (2009).
13. E. Beaurepaire, A. C. Boccara, M. Lebec, L. Blanchot, and H. Saint-Jalmes, "Full-field optical coherence microscopy," *Opt. Lett.* **23**, 244–246 (1998).
14. A. Dubois, J. Selb, L. Vabre, and A.-C. Boccara, "Phase measurements with wide-aperture interferometers," *Appl. Opt.* **39**, 2326–2331 (2000).
15. A. Dubois, L. Vabre, A.-C. Boccara, and E. Beaurepaire, "High resolution full-field optical coherence tomography with a Linnik microscope," *Appl. Opt.* **41**, 805–812 (2002).
16. I. Abdulhalim, "Competence between spatial and temporal coherence in full field optical coherence tomography and interference microscopy," *J. Opt. A* **8**, 952–958 (2006).
17. C. Xu, C. Vinegoni, T. S. Ralston, W. Luo, W. Tan, and S. A. Boppart, "Spectroscopic spectral-domain optical coherence microscopy," *Opt. Lett.* **31**, 1079–1081 (2006).
18. G. Schulz and K.-E. Elssner, "Errors in phase-measurement interferometry with high numerical apertures," *Appl. Opt.* **30**, 4500–4506 (1991).
19. K. Creath, "Calibration of numerical aperture effects in interferometric microscope objectives," *Appl. Opt.* **28**, 3333–3338 (1989).
20. F. R. Tolmon and J. G. Wood, "Fringe spacing in interference microscopes," *J. Sci. Instrum.* **33**, 236–238 (1956).

-
21. D.-S. Wan, J. Schmit, and E. Novak, "Effects of source shape on the numerical aperture factor with a geometrical-optics model," *Appl. Opt.* **43**, 2023–2028 (2004).
 22. J. F. Biegen, "Calibration requirements for Mirau and Linnik microscope interferometers," *Appl. Opt.* **28**, 1972–1974 (1989).
 23. T. Doi, K. Toyoda, and Y. Tanimura, "Effects of phase changes on reflection and their wavelength dependence in optical profilometry," *Appl. Opt.* **36**, 7157–7161 (1997).
 24. A. Dubois, "Effects of phase change on reflection in phase-measuring interference microscopy," *Appl. Opt.* **43**, 1503–1507 (2004).

Annexe B

Théorie de Mie

Sans prétendre être exhaustif, nous donnons ici quelques éléments de la solution de Mie, qui répond au problème du champ diffusé par une particule sphérique lorsqu'elle est éclairée par une onde plane. Pour plus de détails le lecteur intéressé pourra se reporter à la littérature sur le sujet de laquelle nous nous sommes inspirés [Mie, 1908, Bohren and Huffman, 1983, Mishchenko et al., 2002]. Dans le calcul présenté ici quelques notations, standards et couramment utilisées, diffèrent de celles employées dans le manuscrit où l'utilisation d'autres variables nous avait conduit à changer quelque peu les notations.

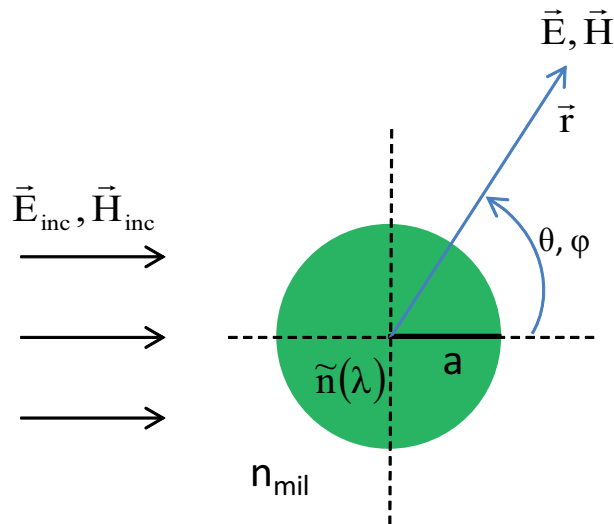


FIGURE B.1 – Notations pour la théorie de Mie

Considérons une sphère de rayon a et d'indice complexe $\tilde{n} = n + i\kappa$ à la longueur d'onde dans le vide λ (voir figure B.1)). Celle-ci est plongée dans un milieu d'indice réel n_{mil} qui est homogène, linéaire, isotrope, non absorbant et infini. La sphère est éclairée par une onde plane dont les champs électriques et magnétiques sont respectivement notés \vec{E}_{inc} et \vec{H}_{inc} . On note \vec{E}_{dif} et \vec{H}_{dif} les champs électriques et magnétiques diffusés par la sphère et \vec{E}_{abs} et \vec{H}_{abs} les champs absorbés, de moindre importance dans le cadre de notre étude. On appelle \vec{r} le vecteur radial. On suppose que tous ces

champs sont harmoniques simples, monochromatiques, qu'ils sont étudiés en champ lointain et qu'il s'agit de diffusion élastique (on écarte tout phénomène de diffusion inélastique type Raman, Brillouin ou fluorescence).

La solution de Mie consiste à déterminer ces champs absorbés et diffusés en résolvant les équations de Maxwell dans chacun des milieux définis par l'intérieur de la sphère (domaine appelé V_{int}), et par le milieu extérieur (domaine appelé V_{ext}). Les champs $\vec{E}_{diff,abs}$, notés simplement \vec{E} quand ils seront utilisés indistinctement, vérifient en particulier les deux équations d'onde suivantes :

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \text{ avec } \begin{cases} k = \frac{\omega}{c} \tilde{n} = k_{int} \text{ si } \vec{r} \in V_{int} \\ k = \frac{\omega}{c} n_{mil} = k_{ext} \text{ si } \vec{r} \in V_{ext} \end{cases}$$

Etant donné la symétrie sphérique du problème, il est préférable d'exprimer les vecteurs \vec{E} et \vec{H} non pas sur une base d'ondes planes mais sur une base de vecteurs sphériques. On introduit pour cela le vecteur de base \vec{M} défini à partir d'une fonction scalaire Ψ , à déterminer, et d'un vecteur arbitraire mais constant \vec{c} :

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

On définit l'autre vecteur de base \vec{N} à partir de \vec{M} :

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

A posteriori le calcul montre que le mode transverse électrique est décrit à partir de \vec{M} et le mode transverse magnétique par \vec{N} . Avec ces définitions on a :

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times \left[\vec{c} \left(\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi \right) \right] \quad (\text{B.1})$$

Etant vecteurs de la base de solution aux équation de Maxwell, \vec{M} et \vec{N} vérifient aussi l'équation d'onde. D'après l'équation B cette condition est vérifiée si et seulement si :

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0,$$

qui s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + k^2 \Psi = 0 \quad (\text{B.2})$$

En fait la fonction Ψ est le potentiel scalaire duquel dérive les champs \vec{E} et \vec{H} . On cherche des solutions particulières de la forme $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ce qui permet, avec l'équation B.2, d'aboutir à un système de trois équations différentielles indépendantes.

▷ Les solutions de l'équation (B.3) sont les fonctions de Bessel de 1^{ère} et 2^{ème} espèce, notés respectivement $j_n(kr)$ et $y_n(kr)$.

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[k^2 r^2 - n(n+1) \right] R = 0, \quad n \in \mathbb{N} \quad (\text{B.3})$$

Tout combinaison linéaire de ces solutions est aussi solution de l'équation B.3. Par conséquent par la suite on préférera utiliser une combinaison linéaire particulière, les fonctions de Bessel de 3^{ème} espèce (ou fonction de Hankel) définies de la manière suivante :

$$h_n^{(1)} = j_n(kr) + iy_n(kr)$$

$$h_n^{(2)} = j_n(kr) - iy_n(kr)$$

Les solutions j_n , y_n , $h_n^{(1)}$ et $h_n^{(2)}$ seront indépendamment notées z_n par la suite.

▷ Les solutions de l'équation (B.4) sont les fonctions, ou polynômes, de Legendre de 1^{ère} espèce $P_n^m(\cos \theta)$ de degré n et d'ordre m , avec $n = m, m+1, \dots$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad m \in \mathbb{N} \quad (\text{B.4})$$

▷ Equation (B.5) : les solutions sont les fonctions paires $\Phi_p = \cos m\phi$ et impaires $\Phi_i = \sin m\phi$.

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (\text{B.5})$$

On distingue donc deux familles de solutions particulières à l'équation B.2 :

$$\Psi_{p,mn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr)$$

$$\Psi_{i,mn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr)$$

A partir de ces solutions on peut donc construire les vecteurs harmoniques sphériques $\vec{M}_{p,mn}$, $\vec{M}_{i,mn}$, $\vec{N}_{p,mn}$, $\vec{N}_{i,mn}$. L'utilisation de la fonction de Bessel de 1^{ère} espèce sera indiquée par l'exposant (1) tandis que l'exposant (3) indiquera l'utilisation de la fonction de Bessel de 3^{ème} espèce. Les conditions d'orthogonalité imposent $m = 1$. On développe alors l'onde plane incidente ainsi que les ondes planes diffusées et absorbées sur cette base de vecteurs sphériques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_{inc} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{i,n}^{(1)} - i\vec{N}_{p,n}^{(1)}) \\ \vec{H}_{inc} = -\frac{k_{ext}}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{p,n}^{(1)} + i\vec{N}_{i,n}^{(1)}) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_{abs} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{i,n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{p,n}^{(1)}) \\ \vec{H}_{abs} = -\frac{k_{int}}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{p,n}^{(1)} - i c_n \vec{N}_{i,n}^{(1)}) \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \vec{E}_{dif} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \vec{N}_{p,n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{i,n}^{(3)}) \\ \vec{H}_{dif} = -\frac{k_{ext}}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i b_n \vec{N}_{i,n}^{(3)} - a_n \vec{M}_{p,n}^{(3)}) \end{cases}$$

avec E_n , a_n , b_n , c_n et d_n les projections des champs \vec{E} et \vec{H} sur la base (\vec{M}, \vec{N}) et μ la perméabilité du vide (que l'on suppose constante tant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la sphère).

Jusqu'à présent nous n'avons fait qu'établir que la solution aux équations de Maxwell est une onde plane que nous avons réécrite dans une base d'ondes sphériques. Les relations de continuité à l'interface de la sphère pour la composante de polarisation tangentielle interviennent alors et vont nous permettre de calculer les coefficients a_n , b_n , c_n et d_n . On dispose des conditions aux limites suivantes en $r = a$, exprimées en fonction du vecteur unitaire radial \vec{u}_r :

$$(\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif} - \vec{E}_{abs}) \times \vec{u}_r = (\vec{H}_{inc} + \vec{H}_{dif} - \vec{H}_{abs}) \times \vec{u}_r = 0 \quad (\text{B.6})$$

qui se réécrivent pour chacune des composantes suivant les vecteurs sphériques unitaires \vec{u}_θ et \vec{u}_ϕ :

$$\begin{aligned} E_{inc,\theta} + E_{abs,\theta} &= E_{dif,\theta}, & E_{inc,\phi} + E_{abs,\phi} &= E_{dif,\phi} \\ H_{inc,\theta} + H_{abs,\theta} &= H_{dif,\theta}, & H_{inc,\phi} + H_{abs,\phi} &= H_{dif,\phi} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Nous introduisons ici de nouveaux paramètres, qui permettront de d'écrire les formules dans une forme plus compacte, à savoir le paramètre de taille x , l'indice relatif m (à ne pas confondre avec l'indice m utilisé dans les calculs précédents et fixé finalement à 1), et les fonctions de Riccati-Bessel ψ_n et ξ_n :

$$x = k_{ext} a, \quad m = \frac{\tilde{n}}{n_{mil}} \quad (\text{B.8})$$

$$\psi_n(x) = x j_n(x), \quad \xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x) \quad (\text{B.9})$$

Le système de quatre équations à quatre inconnues (B.7) nous conduit à déterminer les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, & b_n &= \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \\ c_n &= m \frac{\psi_n(x) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(x)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, & d_n &= m \frac{\psi_n(x) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(x)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \end{aligned}$$

On définit alors la *matrice de diffusion* S qui établit le lien entre les amplitudes du champ incident et diffusé en fonction de θ (le problème est invariant par ϕ) :

$$\begin{pmatrix} E_{||,diff}(\theta) \\ E_{\perp,diff}(\theta) \end{pmatrix} = \frac{e^{ik_{ext}r}}{-ik_{ext}r} \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{||,inc} \\ E_{\perp,inc} \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Le cas propre à la sphère impose que les composantes anti-diagonales de la matrice de diffusion soient nulles, ça n'est pas le cas des particules non sphériques. Les composantes $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ sont déterminées à l'aide du précédent calcul :

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n),$$

où les coefficients π_n et τ_n s'expriment en fonction des polynômes de Legendre de degré n et d'ordre $m = 1$:

$$\pi_n = \frac{P_n^{m=1}}{\sin \theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^{m=1}}{d\theta}.$$

En pratique le calcul de la somme sur n comporte un nombre fini de termes calculé à partir du critère de Wiscombe [Wiscombe, 1980]. Ce nombre est fonction croissante du paramètre de taille.

Bibliographie

- [Abdulhalim, 2001] Abdulhalim, I. (2001). Theory for double beam interference microscopes with coherence effects and verification using the linnik microscope. *Journal of Modern Optics*, 48(2) :279–302.
- [Abdulhalim, 2006] Abdulhalim, I. (2006). Competence between spatial and temporal coherence in full field optical coherence tomography and interference microscopy. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 8(11) :952.
- [Adler et al., 2004] Adler, D., Ko, T., Herz, P., and Fujimoto, J. (2004). Optical coherence tomography contrast enhancement using spectroscopic analysis with spectral autocorrelation. *Opt. Express*, 12(22) :5487–5501.
- [Adler et al., 2007] Adler, D. C., Stenger, J., Gorczynska, I., Lie, H., Hensick, T., Spronk, R., Wolohojian, S., Khandekar, N., Jiang, J. Y., Barry, S., Cable, A. E., Huber, R., and Fujimoto, J. G. (2007). Comparison of three-dimensional optical coherence tomography and high resolution photography for art conservation studies. *Opt. Express*, 15(24) :15972–15986.
- [Amadesi et al., 1974] Amadesi, S., Gori, F., Grella, R., and Guattari, G. (1974). Holographic methods for painting diagnostics. *Appl. Opt.*, 13(9) :2009–2013.
- [Anglos, 2001] Anglos, D. (2001). Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology. *Appl. Spectrosc.*, 55(6) :186A–205A.
- [Asano, 1979] Asano, S. (1979). Light scattering properties of spheroidal particles. *Appl. Opt.*, 18(5) :712–723.
- [Beaurepaire et al., 1998] Beaurepaire, E., Boccara, A. C., Lebec, M., Blanchot, L., and Saint-Jalmes, H. (1998). Full-field optical coherence microscopy. *Opt. Lett.*, 23(4) :244–246.
- [Bertrand et al., 2012] Bertrand, L., Robinet, L., Thoury, M., Janssens, K., Cohen, S. X., and Schöder, S. (2012). Cultural heritage and archaeology materials studied by synchrotron spectroscopy and imaging. *Applied Physics A*, 106 :377–396.
- [Biegen, 1989] Biegen, J. F. (1989). Calibration requirements for mirau and linnik microscope interferometers. *Appl. Opt.*, 28(11) :1972–1974.
- [Blavier et al., 2009] Blavier, M., Blanco, L., Glanc, M., Pouplard, F., Tick, S., Maksimovic, I., Mugnier, L., Chènégros, G., Rousset, G., Lacombe, F., Pâques, M., Gargasson, J.-F. L., and Sahel, J.-A. (2009). Adding the third dimension on adaptive optics retina imager thanks to full-field optical coherence tomography. *Proceedings of SPIE*, 7163.
- [Bohren and Huffman, 1983] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH.
- [Boppart et al., 1999] Boppart, S. A., Herrmann, J., Pitris, C., Stamper, D. L., Brezinski, M. E., and Fujimoto, J. G. (1999). High-resolution optical coherence tomography-guided laser ablation of surgical tissue. *Journal of Surgical Research*, 82(2) :275 – 284.
- [Born and Wolf, 1999] Born, M. and Wolf, E. (1999). *Principles of Optics*. Cambridge University Press.
- [Chang and Kino, 1998] Chang, F. C. and Kino, G. S. (1998). 325-nm interference microscope. *Appl. Opt.*, 37(16) :3471–3479.
- [Chinn et al., 1997] Chinn, S. R., Swanson, E. A., and Fujimoto, J. G. (1997). Optical coherence tomography using a frequency-tunable optical source. *Opt. Lett.*, 22(5) :340–342.
- [Clark, 1995] Clark, R. J. H. (1995). Raman microscopy : application to the identification of pigments on medieval manuscripts. *Chem. Soc. Rev.*, 24 :187–196.

- [Creath, 1989] Creath, K. (1989). Calibration of numerical aperture effects in interferometric microscope objectives. *Appl. Opt.*, 28(16) :3333–3338.
- [de Boer et al., 1997] de Boer, J. F., Milner, T. E., van Gemert, M. J. C., and Nelson, J. S. (1997). Two-dimensional birefringence imaging in biological tissue by polarization-sensitive optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 22(12) :934–936.
- [Delamare and Guineau, 1999] Delamare, F. and Guineau, B. (1999). *Les matériaux de la couleur*. Gallimard.
- [Dik et al., 2008] Dik, J., Janssens, K., Van Der Snickt, G., van der Loeff, L., Rickers, K., and Cotte, M. (2008). Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh using synchrotron radiation based x-ray fluorescence elemental mapping. *Analytical Chemistry*, 80(16) :6436–6442. PMID : 18662021.
- [Doi et al., 1997] Doi, T., Toyoda, K., and Tanimura, Y. (1997). Effects of phase changes on reflection and their wavelength dependence in optical profilometry. *Appl. Opt.*, 36(28) :7157–7161.
- [Dubois, 2004] Dubois, A. (2004). Effects of phase change on reflection in phase-measuring interference microscopy. *Appl. Opt.*, 43(7) :1503–1507.
- [Dubois et al., 2004] Dubois, A., Grieve, K., Moneron, G., Lecaque, R., Vabre, L., and Boccara, C. (2004). Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography. *Appl. Opt.*, 43(14) :2874–2883.
- [Dubois et al., 2008] Dubois, A., Moreau, J., and Boccara, C. (2008). Spectroscopic ultrahigh-resolution full-field optical coherence microscopy. *Opt. Express*, 16(21) :17082–17091.
- [Dubois et al., 2000] Dubois, A., Selb, J., Vabre, L., and Boccara, A.-C. (2000). Phase measurements with wide-aperture interferometers. *Appl. Opt.*, 39(14) :2326–2331.
- [Dubois et al., 2002] Dubois, A., Vabre, L., Boccara, A.-C., and Beaufort, E. (2002). High-resolution full-field optical coherence tomography with a Linnik microscope. *Appl. Opt.*, 41(4) :805–812.
- [Dunsby and French, 2003] Dunsby, C. and French, P. M. W. (2003). Techniques for depth-resolved imaging through turbid media including coherence-gated imaging. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(14) :R207.
- [Dupouy, 1996] Dupouy, J.-M. (1996). Les rayons x et l'étude des œuvres d'art. *Journal de physique IV*, 6 :791–808.
- [Dupuis et al., 2002] Dupuis, G., Elias, M., and Simonot, L. (2002). Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 56(10) :1329–1336.
- [Dyer et al., 2006] Dyer, S. D., Dennis, T., Street, L. K., Etzel, S. M., Germer, T. A., and Dienstfrey, A. (2006). Spectroscopic phase-dispersion optical coherence tomography measurements of scattering phantoms. *Opt. Express*, 14(18) :8138–8153.
- [Earl et al., 2011] Earl, G., Basford, P. J., B. A. B. A. C. C. H. M.-M. K. I. L.-P. H. P. K., and Kotoula, E. (2011). Reflectance transformation imaging systems for ancient documentary artefacts. *Electronic Visualisation and the Arts, London, BCS*.
- [Elias and Elias, 2004] Elias, M. and Elias, G. (2004). Radiative transfer in inhomogeneous stratified scattering media with use of the auxiliary function method. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21(4) :580–589.
- [Elias and Lafait, 2006] Elias, M. and Lafait, J. (2006). *La couleur : lumière, vision et matériaux*. Belin.
- [Elias et al., 2011] Elias, M., Mas, N., and Cotte, P. (2011). Review of several optical non-destructive analyses of an easel painting. complementarity and crosschecking of the results. *Journal of cultural heritage*, 12(4) :335–345.
- [Etchegoin et al., 2006] Etchegoin, P. G., Ru, E. C. L., and Meyer, M. (2006). An analytic model for the optical properties of gold. *Journal of Chemical Physics*, 125(16).
- [Fercher et al., 1995] Fercher, A., Hitzenberger, C., Kamp, G., and El-Zaiat, S. (1995). Measurement of intraocular distances by backscattering spectral interferometry. *Optics Communications*, 117 :43 – 48.
- [Fercher et al., 2003] Fercher, A. F., Drexler, W., Hitzenberger, C. K., and Lasser, T. (2003). Optical coherence tomography - principles and applications. *Rep. Prog. Phys.*, 66 :239–303.
- [Fukunaga et al., 2007] Fukunaga, K., Ogawa, Y., Hayashi, S., and Hosako, I. (2007). Terahertz spectroscopy for art conservation. *IEICE Electronics Express*, 4(8) :258–263.
- [Fur, 1990] Fur, D. L. (1990). Les pigments dans la peinture égyptienne. In *Pigments et colorants de l'antiquité au moyen-âge*.

- [Goossens et al., 2006] Goossens, V., Wielant, J., Gils, S. V., Finsy, R., and Terryn, H. (2006). Optical properties of thin iron oxide films on steel. *Surf. Interface Anal.*, 38 (4) :489–493.
- [Gora et al., 2006] Gora, M., Pircher, M., Götzinger, E., Bajraszewski, T., Strlic, M., Kolar, J., Hitzenberger, C. K., and Targowski, P. (2006). Optical coherence tomography for examination of parchment degradation. *Laser Chemistry*, 2006.
- [Huang et al., 1991] Huang, D., Swanson, E., Lin, C., Schuman, J., Stinson, W., Chang, W., Hee, M., Flotte, T., Gregory, K., Puliafito, C., and et, a. (1991). Optical coherence tomography. *Science*, 254(5035) :1178–1181.
- [Itjoko, 2008] Itjoko, S. (2008). *Optimisation des propriétés radiatives de revêtements alumine/luminophores pour lampes fluorescentes*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Izatt et al., 1994] Izatt, J. A., Hee, M. R., Owen, G. M., Swanson, E. A., and Fujimoto, J. G. (1994). Optical coherence microscopy in scattering media. *Opt. Lett.*, 19(8) :590–592.
- [Jackson et al., 2008] Jackson, J., Mourou, M., Whitaker, J., III, I. D., Williamson, S., Menu, M., and Mourou, G. (2008). Terahertz imaging for non-destructive evaluation of mural paintings. *Optics Communications*, 281(4) :527 – 532.
- [Khawaja and Tomlin, 1975] Khawaja, E. and Tomlin, S. G. (1975). The optical constants of thin evaporated films of cadmium and zinc sulphides. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8(5) :581.
- [Kino and Chim, 1990] Kino, G. S. and Chim, S. S. C. (1990). Mirau correlation microscope. *Appl. Opt.*, 29(26) :3775–3783.
- [Klockenkämper et al., 2000] Klockenkämper, R., von Bohlen, A., and Moens, L. (2000). Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry. x-ray spectrom. *X-ray spectrometry*, 29 :119–129.
- [Kulkarni and Izatt, 1996] Kulkarni, M. and Izatt, J. (1996). Spectroscopic optical coherence tomography. *Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics*, pages 59–60.
- [Larkin, 1996] Larkin, K. G. (1996). Efficient nonlinear algorithm for envelope detection in white light interferometry. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13 :832–843.
- [Latour, 2007] Latour, G. (2007). *Les couches picturales stratifiées : analyse et modélisation de l'aspect visuel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Latour et al., 2009a] Latour, G., Echard, J.-P., Soulier, B., Emond, I., Vaiedelich, S., and Elias, M. (2009a). Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography : application to an 18th century italian violin. *Appl. Opt.*, 48(33) :6485–6491.
- [Latour et al., 2007] Latour, G., Elias, M., and Frigerio, J. M. (2007). Color modeling of stratified pictorial layers using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method. *J. Opt. Soc. Am. A*, 24(10) :3045–3053.
- [Latour et al., 2009b] Latour, G., Elias, M., and Frigerio, J.-M. (2009b). Determination of the absorption and scattering coefficients of pigments : Application to the identification of the components of pigment mixtures. *Appl. Spectrosc.*, 63(6) :604–610.
- [Latour et al., 2010] Latour, G., Moreau, J., Elias, M., and Frigerio, J.-M. (2010). Micro-spectrometry in the visible range with full-field optical coherence tomography for single absorbing layers. *Optics Communications*, 283(23) :4810 – 4815.
- [Leitgeb et al., 2004] Leitgeb, R., Drexler, W., Unterhuber, A., Hermann, B., Bajraszewski, T., Le, T., Stingl, A., and Fercher, A. (2004). Ultrahigh resolution fourier domain optical coherence tomography. *Opt. Express*, 12(10) :2156–2165.
- [Leitgeb et al., 2003] Leitgeb, R., Hitzenberger, C., and Fercher, A. (2003). Performance of fourier domain vs. time domain optical coherence tomography. *Opt. Express*, 11(8) :889–894.
- [Leitgeb et al., 2000] Leitgeb, R., Wojtkowski, M., Kowalczyk, A., Hitzenberger, C. K., Sticker, M., and Fercher, A. F. (2000). Spectral measurement of absorption by spectroscopic frequency-domain optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 25(11) :820–822.
- [Liang et al., 2005] Liang, H., Cid, M., Cucu, R., Dobre, G., Podoleanu, A., Pedro, J., and Saunders, D. (2005). En-face optical coherence tomography : a novel application of non-invasive imaging to art conservation. *Opt. Express*, 13(16) :6133–6144.
- [Ma et al., 2003] Ma, X., Lu, J. Q., Brock, R. S., Jacobs, K. M., Yang, P., and Hu, X.-H. (2003). Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm. *Physics in Medicine and Biology*, 48(24) :4165.

- [Macke et al., 1996] Macke, A., Mueller, J., and Raschke, E. (1996). Single scattering properties of atmospheric ice crystals. *J. Atmos. Sci.*, 53 :2813–2825.
- [Magnain, 2009] Magnain, C. (2009). *Modélisation de la couleur de la peau et sa représentation dans les oeuvres d'art*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445.
- [Mishchenko et al., 2002] Mishchenko, M. I., Travis, L. D., and Lacis, A. A. (2002). *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press.
- [Mohen, 1996] Mohen, J.-P. (1996). *L'art et la science : l'esprit des chefs-d'oeuvre*. Gallimard.
- [Mohen, 2005] Mohen, J.-P. (2005). *Les sciences du patrimoine*. Odile Jacob.
- [Morgner et al., 2000] Morgner, U., Drexler, W., Kärtner, F. X., Li, X. D., Pitris, C., Ippen, E. P., and Fujimoto, J. G. (2000). Spectroscopic optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 25(2) :111–113.
- [Morin and Frigerio, 2012a] Morin, A. and Frigerio, J. (2012a). Spectroscopic identification of materials with calibrated full-field optical coherence tomography in the visible range. In *Proc. SPIE 8430, 84300L*.
- [Morin and Frigerio, 2012b] Morin, A. and Frigerio, J.-M. (2012b). Aperture effect correction in spectroscopic full-field optical coherence tomography. *Appl. Opt.*, 51(16) :3431–3438.
- [Na et al., 2008] Na, J., Choi, W. J., Choi, E. S., Ryu, S. Y., and Lee, B. H. (2008). Image restoration method based on hilbert transform for full-field optical coherence tomography. *Appl. Opt.*, 47(3) :459–466.
- [Nasr et al., 2003] Nasr, M. B., Saleh, B. E. A., Sergienko, A. V., and Teich, M. C. (2003). Demonstration of dispersion-canceled quantum-optical coherence tomography. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :083601.
- [Popoff et al., 2010] Popoff, S., Lerosey, G., Fink, M., Boccara, A. C., and Gigan, S. (2010). Image transmission through an opaque material. *Nature Communication*, 1.
- [RTS, 2010] RTS (2010). <http://www.nouvo.ch/2010/06/ils-traversent-les-tableaux-sans-les-toucher>.
- [Salvado et al., 2005] Salvado, N., Buti, S., Tobin, M. J., Pantos, E., Prag, A. J. N. W., and Pradell, T. (2005). Advantages of the use of sr-ft-ir microspectroscopy : Applications to cultural heritage. *Analytical Chemistry*, 77(11) :3444–3451. PMID : 15924374.
- [Schulz and Elssner, 1991] Schulz, G. and Elssner, K.-E. (1991). Errors in phase-measurement interferometry with high numerical apertures. *Appl. Opt.*, 30(31) :4500–4506.
- [Simonot et al., 2004] Simonot, L., Elias, M., and Charron, E. (2004). Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation. *Appl. Opt.*, 43(12) :2580–2587.
- [Swanson et al., 1993] Swanson, E. A., Izatt, J. A., Hee, M. R., Huang, D., Lin, C. P., Schuman, J. S., Puliafito, C. A., and Fujimoto, J. G. (1993). In vivo retinal imaging by optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 18(21) :1864–1866.
- [Targowski et al., 2008] Targowski, P., B. Rouba, M. Gora, L. T.-W., Marczak, J., and Kowalczyk, A. (2008). Optical coherence tomography in art diagnostics and restoration. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 92 (1) :1–9.
- [Targowski et al., 2007] Targowski, P., Gora, M., and Tyminska-Widmer, T. B. . M. S. . B. R. . T. L.-W. . L. (2007). Optical coherence tomography for tracking canvas deformation. *Laser Chemistry*, 2006.
- [Targowski et al., 2009] Targowski, P., Ostrowskib, R., Marczakb, J., Sylwestrzaka, M., and Kwiatkowskaa, E. A. (2009). Picosecond laser ablation system with process control by optical coherence tomography. *Proc. of SPIE*, 7391 :15.
- [Tearney et al., 1997] Tearney, G. J., Mark E. Brezinski, Brett E. Bouma, S. A. B. C. P.-J. F. S., and Fujimoto, J. G. (1997). In vivo endoscopic optical biopsy with optical coherence tomography. *Science*, 276 (5321) :2037–2039.
- [Thoury et al., 2007] Thoury, M., Elias, M., Frigerio, J. M., and Barthou, C. (2007). Nondestructive varnish identification by ultraviolet fluorescence spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 61(12) :1275–1282.
- [Tolmon and Wood, 1956] Tolmon, F. R. and Wood, J. G. (1956). Fringe spacing in interference microscopes. *Journal of Scientific Instruments*, 33(6) :236.

-
- [Tomlins and Wang, 2005] Tomlins, P. and Wang, R. (2005). Theory, developments and applications of optical coherence tomography. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(15) :2519.
- [Vabre et al., 2002] Vabre, L., Dubois, A., and Boccara, A. C. (2002). Thermal-light full-field optical coherence tomography. *Opt. Lett.*, 27(7) :530–532.
- [van Asperen de Boer, 1968] van Asperen de Boer, J. R. J. (1968). Infrared reflectography : a method for the examination of paintings. *Appl. Opt.*, 7(9) :1711–1714.
- [Wan et al., 2004] Wan, D.-S., Schmit, J., and Novak, E. (2004). Effects of source shape on the numerical aperture factor with a geometrical-optics model. *Appl. Opt.*, 43(10) :2023–2028.
- [Wang et al., 2003] Wang, X., Pang, Y., Ku, G., Xie, X., Stoica, G., and Wang, L. V. (2003). Noninvasive laser-induced photoacoustic tomography for structural and functional in vivo imaging of the brain. *Nature technology*, 21 :803–806.
- [Wax et al., 2001] Wax, A., Yang, C., Dasari, R. R., and Feld, M. S. (2001). Measurement of angular distributions by use of low-coherence interferometry for light-scattering spectroscopy. *Opt. Lett.*, 26(6) :322–324.
- [Wiscombe, 1980] Wiscombe, W. J. (1980). Improved mie scattering algorithms. *Appl. Opt.*, 19(9) :1505–1509.
- [Xu et al., 2005] Xu, C., Carney, P., and Boppart, S. (2005). Wavelength-dependent scattering in spectroscopic optical coherence tomography. *Opt. Express*, 13(14) :5450–5462.
- [Xu et al., 2004] Xu, C., Marks, D., Do, M., and Boppart, S. (2004). Separation of absorption and scattering profiles in spectroscopic optical coherence tomography using a least-squares algorithm. *Opt. Express*, 12(20) :4790–4803.
- [Yang et al., 2004] Yang, M.-L., C.-W.Lu, I.-J.Hsu, and C.C.Yang (2004). The use of optical coherence tomography for monitoring the subsurface morphologies of archaic jades. *Archaeometry*, 46 :171–182.
- [Yi et al., 2009] Yi, J., Gong, J., and Li, X. (2009). Analyzing absorption and scattering spectra of micro-scale structures with spectroscopic optical coherence tomography. *Opt. Express*, 17(15) :13157–13167.