HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide

Lionel Simonot

To cite this version:

Lionel Simonot. Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT : . tel-00002238

HAL Id: tel-00002238

https://theses.hal.science/tel-00002238

Submitted on 7 Jan 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

Discipline : optique et photonique

Présentée par

Lionel Simonot

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

Sujet de thèse

Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide

Application à l'effet visuel des glacis et des vernis

Thèse soutenue le lundi 4 novembre 2002 devant le jury composé de :

M. Mauro Bacci	**examinateur**
Mme Anne-Marie Cazabat	**présidente du jury**
Mme Mady Elias	**examinatrice**
M. Jean-Michel Jonathan	**membre invité**
M. Jacques Lafait	**rapporteur**
M. Michel Menu	**directeur de thèse**
M. Jean-Pierre Mohen	**membre invité**
M. Libero Zuppiroli	**rapporteur**

C2RMF
6 rue des Pyramides
75041 Paris cedex 01

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Je remercie Monsieur Jean-Pierre Mohen, directeur du C2RMF, de m'avoir accueilli durant trois ans dans ce laboratoire situé à l'interface entre les arts et les sciences. Je suis également très reconnaissant à Monsieur Michel Menu, responsable du département recherche de ce laboratoire et directeur de thèse, de m'avoir proposé un sujet à la fois fascinant par le matériau étudié et très riche d'un point de vue scientifique.

Je remercie Monsieur Mauro Bacci, Madame Anne-Marie Cazabat et Monsieur Jean-Michel Jonathan d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse. Messieurs Jacques Lafait et Libero Zuppiroli ont, en tant que rapporteurs, effectué une lecture très attentive du manuscrit. J'ai pris en compte leurs remarques et leurs corrections qui ont permis d'enrichir cette étude.

Madame Mady Elias a été une tutrice très efficace et a su encadrer cette thèse tout en permettant une grande autonomie de travail. Son apport, en particulier pour la partie théorique de la modélisation, a été déterminante. Elle a notamment proposé, avec Monsieur George Elias, une nouvelle méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif, l'AFM, appliquée dans cette thèse aux glacis.

Ce travail s'inscrit dans la recherche du groupe « couleur » du C2RMF, qui autour de Mady Elias comprend également Messieurs Jean-Jacques Ezrati et Guillaume Dupuis, doctorant en physique. Leur aide m'a souvent été précieuse. Des stagiaires ont aussi participé pendant trois ans aux recherches de ce groupe. Je tiens à remercier particulièrement Mademoiselle Aurélie Montmerle dont j'ai eu le plaisir d'encadrer le stage portant sur la détermination des performances du spectrophotomètre utilisé au C2RMF.

Monsieur Jacques Lafait, directeur du Laboratoire d'Optique des Solides de l'Université Paris VI, a permis d'établir une collaboration très fructueuse entre le C2RMF et le LOS. Toutes les mesures bidirectionnelles ont été effectuées au LOS avec Eric Charron. Je joins également des remerciement à Mademoiselle Anabela da Sylva et Messieurs Jean-Marc Frigério et Serge Berthier.

Monsieur Jean-Pierre Brazs, peintre contemporain, réalisa les échantillons de glacis. Il a donc eu un rôle clé dans ce travail qu'il a rempli avec une rigueur scientifique étonnante. Je lui suis d'autant plus reconnaissant que peu de gens maîtrisent la technique des glacis. Indépendamment de ce travail, c'est aussi pour l'ensemble de son œuvre artistique (peinture et intervention dans la nature) que je souhaite lui adresser toute mon admiration.

Monsieur Pierre Boher, directeur recherche et développement de la SOPRA, accepta gracieusement d'effectuer des mesures ellipsométriques sur nos échantillons.

Contrairement à une idée répandue, un travail de thèse est rarement un travail solitaire. Je souhaite remercier grandement tous ceux qui, au C2RMF, ont contribué à ce travail :

L'équipe de l'accélérateur AGLAE, installé au C2RMF, en particulier Messieurs Jean-Claude Dran et Joseph Salomon ainsi que Monsieur Alberto Zobelli, qui accomplit, en tant que stagiaire en juin-juillet 2001, un travail remarquable.

Messieurs Jean-Paul Rioux, Alain Duval et Eric Laval du C2RMF pour leur aide dans les observations et les analyses au microscope électronique à balayage.

Mademoiselle Marine Cotte qui appliqua une technique de coupe (Optimal Cutting Temperature) aux glacis.

Madame Odile Guillon pour ses photos de qualité et sa grande disponibilité.

Madame Danièle Levaillant pour ses recherches de références biliographiques.

Je n'oublie pas l'ensemble du personnel du laboratoire : conservateurs, photographes, techniciens, chercheurs, ingénieurs, responsables de l'accueil, secrétaires, documentalistes, stagiaires et doctorants pour tous les instants partagés.

Un autre aspect très enrichissant de cette thèse est d'avoir pu rencontrer les différents acteurs intervenant dans la recherche sur la couleur, domaine par définition pluridisciplinaire. Ces rencontres ont eu lieu en particulier lors des écoles de Printemps organisées au Conservatoire des ocres à Roussillon notamment par Monsieur Mathieu Barrois.

Un remerciement particulier est destiné aux personnels du laboratoire de photobiologie du muséum d'histoire naturelle : Monsieur Alain Chiron qui a mis en place le spectrophotomètre à fibres optiques du C2RMF en 1996, Madame Françoise Viénot et les futurs docteurs Gaël Obein et Clotilde Boust.

J'ai eu beaucoup de plaisir à rencontrer des restaurateurs, Monsieur Bill Whitney et Madame Francesca Hourière. J'ai été impressionné à la fois par la qualité de patience nécessaire à leur travail mais également par leur sens aigu de l'expérimentation scientifique. Cette remarque est destinée également aux étudiantes de l'Institut de Formation des Restaurateurs d'Œuvres d'Art (IFROA), notamment Mesdemoiselles Laurence Pragne, Elisabeth Chauvrat, Sandrine Meloen, Aurélia Chevalier et Agathe Strouk

Cette thèse fut également l'occasion de rencontres privilégiées avec de nombreux tableaux. Les études sur des œuvres d'art restent des moments inoubliables :

Test d'innocuité d'une technique de protection des *Nymphéas* de Monet dans les salles ovales du musée de l'Orangerie ;

Etude des fonds d'or pour une *Annonciation* d'un Primitif italien, Bernado Daddi et étude des glacis pour une *Annonciation* d'un Primitif flamand, Rogier Van der Weyden (pour ces deux tableaux du musée du Louvre, les mesures ont été effectuées au C2RMF) ;

Etude des glacis pour la représentation de drapés de *La résurrection de Lazare* de Gérard de Saint-Jean au musée du Louvre ;

Identification et comparaison des pigments utilisés dans des originaux et des reproductions d'œuvres de Matisse au Musée National d'Art Moderne ;

Etude des illusions colorimétriques dans des tableaux de Georges Ayats, peintre contemporain et artisan de la couleur, que j'ai eu le plaisir de rencontrer.

Enfin, je tiens à saluer mes amis et parents ainsi que Mademoiselle Amandine Brugière qui m'a accompagné, aux alentours du 2 décembre pendant 3 ans, voir les œuvres des primitifs flamands à Bruges, Gand et Anvers. De ces trois années, il me reste aussi cette expérience quotidienne : la vision du palais du Louvre éclairé qui, à la sortie du laboratoire et l'espace de quelques secondes, me déconnecte de toute réalité.

Table des matières

Introduction 1

Partie 1 – Glacis et vernis : historique et technique artistique..... 6

I. LA PEINTURE, MIROIR DU MONDE.....7

I.1. LA FIN DU MOYEN ÂGE..... 7
I.2. L'ART ET LA SCIENCE..... 8

II. LA TECHNIQUE PICTURALE DE VAN EYCK ET DES PRIMITIFS FLAMANDS 10

II.1. VAN EYCK 10
II.2. LE MYSTÈRE DU LIANT DE VAN EYCK..... 11
II.3. LA TECHNIQUE DES COUCHES..... 14
II.4. LA PALETTE DES PRIMITIFS FLAMANDS..... 16
II.5. EVOLUTION DE LA TECHNIQUE AU COURS DU XVE SIÈCLE 18

III. DÉFINITIONS ET CARACTÉRISTIQUES 19

III.1. QU'EST-CE QU'UN GLACIS ?..... 19
III.2. QU'EST-CE QU'UN VERNIS ?..... 20

COMPLÉMENTS : REPRODUCTIONS D'ŒUVRES DE VAN EYCK.....22

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 28

Partie 2 – Glacis : caractérisations et expériences 30

I. NUANCIERS DE JEAN-PIERRE BRAZS 31

I.1. RÉALISATION DE LA MATIÈRE PICTURALE..... 32
I.2. APPLICATION DES GLACIS SUR LA PRÉPARATION 33

II. CARACTÉRISATIONS DU PIGMENT ET DE SA RÉPARTITION DANS LA COUCHE PICTURALE.....35

II.1. CARACTÉRISATION DU PIGMENT VERT ÉMERAUDE..... 35
II.2. RÉPARTITION DES PIGMENTS DANS LE GLACIS..... 37

III. MESURES SPECTRALES EN RÉTRODIFFUSION ET BIDIRECTIONNELLES.....50

III.1. MESURES SPECTRALES EN RÉTRODIFFUSION..... 50
III.2. MESURES BIDIRECTIONNELLES..... 57

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 67

Partie 3 – Modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de glacis 68

I. EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF 69

I.1. DE LA TECHNIQUE ARTISTIQUE À LA MODÉLISATION PHYSIQUE 69
I.2. PARAMÈTRES DU MODÈLE 71
I.3. DIFFUSION MULTIPLE INCOHÉRENTE 74
I.4. EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF (ETR) 76
I.5. EXTENSIONS POSSIBLES DU MODÈLE 79

II. RÉSOLUTION DE L'ETR PAR DES MÉTHODES MULTI-FLUX 81

II.1. MÉTHODES LES PLUS GÉNÉRALES (SOLUTION BIDIRECTIONNELLE) 81
II.2. MÉTHODE À 4 FLUX (SOLUTION SUR LES FLUX INTÉGRÉS) 82
II.3. MÉTHODE À 2 FLUX (PERTE DE LA LUMIÈRE COLLIMATÉE ET DE L'INFORMATION BIDIRECTIONNELLE) 83

III. THÉORIE DE KUBELKA-MUNK 85

III.1. RÉSOLUTION ANALYTIQUE 85
III.2. CORRECTION DE SAUNDERSON 88
III.3. INTÉRÊTS ET LIMITES DE LA MÉTHODE DE KUBELKA-MUNK 90

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 92

Partie 4 – Résolution de l'ETR et simulation 94

I. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DU MODÈLE 95

I.1. PARAMÈTRES GÉNÉRAUX LIÉS À LA COUCHE DE GLACIS 95
I.2. PROPRIÉTÉS OPTIQUES PROPRES AUX PIGMENTS 96
I.3. REMARQUE SUR L'ÉPAISSEUR : MODÈLES ÉQUIVALENTS 100

II. RÉSOLUTION DE L'ETR PAR L'AFM 101

II.1. NOTATIONS ET HYPOTHÈSES 101
II.2. RÉSOLUTION DU SYSTÈME D'ÉQUATIONS 103
II.3. CORRECTION DE SAUNDERSON POUR LE FOND 106

III. COMPARAISON DE LA SIMULATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 111

III.1. MESURES ET SIMULATIONS EN RÉTRODIFFUSION 111
III.2. MESURES ET SIMULATIONS BIDIRECTIONNELLES 113

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 117

Partie 5 – Cas particulier : vernis sur fond diffus 118

I. MESURES SPECTRALES EN RÉTRODIFFUSION ET BIDIRECTIONNELLES 119

I.1. MESURES SPECTRALES EN RÉTRODIFFUSION : EXEMPLES D'APPLICATION 119
I.2. MESURES BIDIRECTIONNELLES 123

II. MODÉLISATION : COUCHE NON DIFFUSANTE SUR UN FOND DIFFUS 125

II.1. GÉNÉRALITÉS 125
II.2. RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE TRANSFERT RADIATIF 127
II.3. RÉSOLUTION PAR SOMMATION DES FLUX RÉFLÉCHIS 130
II.4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES 132
II.5. COMPARAISON ENTRE DIFFÉRENTES GÉOMÉTRIES DE MESURE 133

III. COMPARAISONS DE LA SIMULATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 138

III.1. VARIATIONS SPECTRALES 138
III.2. VARIATIONS ANGULAIRES 139
III.3. VERNIS ABSORBANT 140

COMPLÉMENTS : EXTENSIONS DU MODÈLE 142

1. PLUSIEURS COUCHES NON DIFFUSANTES SUR UN FOND DIFFUS 142
2. SUPPORT NON DIFFUS 146

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 148

Partie 6 – Modification de l'apparence 149

I. COULEUR DES GLACIS 150

I.1. QUANTIFICATION DE LA COULEUR 151
I.2. VARIATIONS COLORIMÉTRIQUES POUR LES GLACIS 152
I.3. COMPARAISON AVEC LA SIMULATION 153
I.4. CAS LIMITE D'UN MILIEU NON DIFFUSANT 154
I.5. COMPARAISON DES SYNTHÈSES DE COULEUR : GLACIS / FUSION OPTIQUE / MÉLANGE PIGMENTAIRE 156
I.6. APPLICATION À DES TABLEAUX DU XVE SIÈCLE 160

II. BRILLANT DES GLACIS 165

II.1. QUANTIFICATION DU BRILLANT 166
II.2. BRILLANT SPÉCULAIRE : MAXIMUM DU PIC SPÉCULAIRE 169
II.3. NETTETÉ DU BRILLANT : LARGEUR À MI-HAUTEUR DU PIC SPÉCULAIRE 170
II.4. BRILLANT DE CONTRASTE : RAPPORT ENTRE LES FLUX SPÉCULAIRE ET DIFFUS 171

III. INTERDÉPENDANCE DES FACTEURS D'APPARENCE 173

III.1. BRILLANT ET COULEUR : INFLUENCE DE LA RÉFLEXION SPÉCULAIRE SUR LA COULEUR 173
III.2. TRANSPARENCE ET COULEUR : INFLUENCE D'UNE COUCHE NON DIFFUSANTE SUR LA COULEUR 177

COMPLÉMENT : RELATIONS ENTRE LES COORDONNÉES COLORIMÉTRIQUES POUR UNE TRANSFORMATION SPECTRALE LINÉAIRE 182

CAS GÉNÉRAL 183
CAS PARTICULIERS 184

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 185

Conclusions et perspectives 186

Annexe 1 – Mesure de l'apparence visuelle : Couleur, brillant et translucidité 190

I. GÉNÉRALITÉS 191

I.1. L'APPARENCE VISUELLE 191
I.2. L'APPARENCE D'UN OBJET N'EST PAS INTRINSÈQUE À CELUI-CI 192
I.3. QUANTIFICATION PHYSIQUE : LA GONIOSPECTROPHOTOMÉTRIE 193

II. MESURE DE LA COULEUR 194

II.1. PRINCIPE 194
II.2. ESPACES COLORIMÉTRIQUES 195
II.3. INSTRUMENTATION 198
II.4. INCERTITUDES 199

III. MESURE DU BRILLANT 203

III.1. CARACTÉRISATION DU BRILLANT 203
III.2. MESURES DU BRILLANT 204
III.3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET GÉOMÉTRIQUES DU PIC SPÉCULAIRE 207
III.4. INSTRUMENTATION 213
III.5. INCERTITUDES 214

IV. TRANSLUCIDITÉ : UNE NOTION AMBIGUË 216

IV.1. TRANSLUCIDITÉ PAR SYNTHÈSE ADDITIVE OU SOUSTRACTIVE 216
IV.2. POUVOIR COUVRANT PAR OPACITÉ 217
IV.3. CRITÈRES DE TRANSPARENCE 218
IV.4. PERCEPTION DE LA TRANSPARENCE 219

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 221

Annexe 2 – Interactions lumière-matière 223

I. ABSORPTION : ASPECTS CORPUSCULAIRE ET ONDULATOIRE 224

I.1. ASPECT CORPUSCULAIRE 224
I.2. ASPECT ONDULATOIRE 225

II. RÉFLEXION ET RÉFRACTION 228

II.1. LOIS DE SNELL-DESCARTES 228
II.2. RELATIONS DE FRESNEL 229
II.3. VARIATIONS DES COEFFICIENTS DE RÉFLEXION EN FONCTION DE L'ANGLE D'INCIDENCE 231
II.4. INTERFACE RUGUEUSE 231

III. LUMIÈRE RÉFLÉCHIE PAR UNE COUCHE MINCE 232

III.1. EN L'ABSENCE D'INTERFÉRENCES 232
III.2. EN PRÉSENCE D'INTERFÉRENCES 233
III.3. CAS D'UNE COUCHE DE VERNIS 235

IV. ABSORPTION ET DIFFUSION PAR UNE PARTICULE SPHÉRIQUE 237

IV.1. EQUATION D'ONDE VECTORIELLE 237
IV.2. VERS UNE ÉQUATION D'ONDE SCALAIRE 237
IV.3. RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION SCALAIRE EN COORDONNÉES SPHÉRIQUES 238
IV.4. EXPRESSIONS DES CHAMPS DANS LA BASE DES VECTEURS HARMONIQUES SPHÉRIQUES 238
IV.5. EQUATIONS DE CONTINUITÉ 239
IV.6. SECTIONS EFFICACES 240

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 242

Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide - Application à l'effet visuel des glacis et des vernis

Introduction

Ce sont les Primitifs Flamands **[PAN92]** qui ont initié la technique de la peinture à l'huile au XVe siècle. Cette technique s'est propagée au monde méditerranéen par le biais de relations artistiques mais également politiques et économiques entre les Flandres et les pays du sud de l'Europe (cf. l'exposition Jean Van Eyck, les Primitifs Flamands et le sud à Bruges, 15 mars - 30 juin 2002). La peinture à l'huile a dominé l'art occidental jusqu'au XIXe siècle subissant cependant de nombreuses modifications techniques. Un aspect important de la technique picturale initiée par les artistes Flamands tels que Jan Van Eyck ou Rogier Van Der Weyden consiste à réaliser, voire à superposer de fines couches translucides colorées, les glacis. Ces couches sont obtenues par dispersion de pigments dans un liant (ou médium) constitué d'huile et probablement d'émulsion protéinique et de résines. Le peintre peut, par cette technique, jouer sur la couleur en changeant bien sûr la composition de la matière picturale mais aussi, du fait de la translucidité, en modifiant le support ou le nombre de couches et leur épaisseur. Il peut atteindre ainsi des effets visuels saisissants : la couleur ne se crée pas en surface mais à l'intérieur du volume constitué par les couches de glacis. La lumière semble alors provenir du fond de l'œuvre. Cet effet est d'autant plus remarquable lorsque le fond est clair et très diffusant, ce qui est le cas pour de nombreuses œuvres des Primitifs Flamands. Enfin, en prenant l'exemple de la représentation des drapés, la modulation des couleurs est obtenue en modifiant le nombre de couches de glacis et non par ajout de pigments blancs ou noirs à la peinture initiale. Cette apparence visuelle (couleur, brillant et translucidité) ne se retrouve pas dans les autres techniques artistiques et est donc spécifique aux glacis. Elle a été abondamment décrite qualitativement dans les ouvrages d'histoire de l'art ou de techniques picturales. Cet aspect esthétique particulier nous a conduit à en rechercher l'interprétation quantitative liée aux interactions entre la lumière et la matière picturale. Cette étude porte donc sur la modélisation du trajet de la lumière à l'intérieur d'une couche de glacis en fonction de la longueur d'onde et des angles d'incidence et d'observation. Or, à notre connaissance, la seule modélisation appliquée à une couche picturale repose sur la théorie de Kubelka-Munk établie en 1931 **[KUB31]**. Mais celle-ci ne peut, par ses hypothèses très simplificatrices, rendre compte de la dépendance angulaire des flux lumineux.

Avant de modéliser ces interactions, il faut établir un modèle du matériau «glacis ». Pour cela, des échantillons ont été réalisés par un peintre contemporain selon des recettes anciennes. Les glacis ne sont pas des milieux modèles dont les paramètres sont parfaitement connus (cas de billes calibrées de latex dans l'eau, par exemple). Ils possèdent au contraire toutes les difficultés d'objets réels : répartition aléatoire en taille, en forme et en position des pigments, interfaces non parfaitement planes, fond non parfaitement Lambertien. Les caractéristiques physiques du modèle recherché ont donc été établies à partir de nombreuses expériences. Toutes les techniques disponibles au C2RMF permettant de mesurer l'épaisseur des couches, la nature, la taille et la répartition des pigments ont été utilisées : les microscopies optique et électronique à balayage et les analyses élémentaires (méthodes PIXE et RBS) à l'aide de l'accélérateur de protons AGLAE. Nous avons également fait appel à la faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry pour des coupes cryogéniques et des observations

par microscopie à transmission, et à la société SOPRA pour des mesures d'ellipsométrie. Les méthodes non destructives ont été privilégiées pour pouvoir être appliquées ultérieurement à des œuvres d'art. La migration des pigments vers la surface a alors été mise en évidence pour la première fois sur les glacis contemporains et le gradient de concentration final a été quantifié.

De nombreuses expériences d'optique (goniospectrophotométrie) sont également effectuées et permettent d'obtenir, pour un flux collimaté incident, le flux lumineux réfléchi et/ou diffusé par un glacis en fonction de la longueur d'onde et des angles d'incidence et d'observation. La répartition spectrale du flux diffusé, ou spectre de réflectance, représente une signature du matériau dans le domaine du visible. Il est alors possible d'identifier les pigments utilisés par l'artiste (**[SIM00]**, **[DUP02]**). Ces mesures spectrométriques, classiques pour caractériser la matière picturale, sont encore peu utilisées (cf. les travaux de l'équipe de Mauro Bacci **[PIC00]**). En outre, la répartition angulaire des flux lumineux issus de matériaux artistiques a été mesurée ici, à notre connaissance, pour la première fois. Elle permet de caractériser à la fois la figure de diffusion et le pic spéculaire responsable du brillant des glacis. Les résultats obtenus permettent également d'adopter, pour le modèle recherché du glacis, une diffusion isotrope de chaque pigment, hypothèse suggérée par leur distribution aléatoire en taille et en forme. L'instrumentation utilisée au C2RMF à partir de fibres optiques permet des mesures dans une configuration de rétrodiffusion (flux lumineux recueilli dans la même direction mais en sens opposé au flux incident) dont l'angle peut être modifié et mesuré à l'aide d'un goniomètre. Grâce à cette configuration particulière, les mesures sont sans contact, non destructives, sans limitation sur la taille et l'orientation des objets étudiés et sont donc parfaitement adaptées à l'étude des œuvres d'art **[DUP01]**. Pour obtenir une réponse bidirectionnelle plus complète, les directions d'éclairage et de détection doivent être découplées : nous avons pour cela fait appel au goniospectrophotomètre bidirectionnel du Laboratoire d'Optique des Solides de l'Université Paris VI.

Les données expérimentales permettent de modéliser une couche de glacis comme un ensemble de particules identiques, caractérisées par leurs coefficients intrinsèques d'absorption et de diffusion et par une fonction de phase isotrope. Ces particules sont dispersées dans un milieu homogène, non diffusant, faiblement absorbant et d'indice connu. A l'intérieur de la couche, le flux lumineux peut être absorbé ou diffusé par une particule et le flux diffusé peut être à nouveau diffusé par une autre particule. Il y a alors diffusion multiple. La faible concentration des pigments permet de supposer l'absence de relation de phase entre les champs électromagnétiques diffusés. Il y a alors diffusion multiple incohérente. Dans ce cadre, l'équation de transfert radiatif (ETR) **[CHA60]** peut être utilisée. Il s'agit d'un bilan des flux lumineux établi pour une tranche d'épaisseur élémentaire à l'intérieur de la couche de glacis. Cette équation se résout en tenant compte des conditions aux limites aux interfaces de la couche.

La diffusion de la lumière par chaque pigment étant multidirectionnelle, la résolution de l'ETR est complexe. Sa solution exacte fait intervenir une infinité de variables angulaires. Sa résolution la plus simplifiée – modèle de Kubelka-Munk **[KUB31]** – ne tient compte que de 2 flux perpendiculaires aux interfaces. Cette première modélisation d'une couche picturale en 1931 permet d'aboutir à une relation simple et analytique, mais dont le domaine de validité est restreint : d'une part, l'hypothèse de propagation de 2 flux diffus totaux perpendiculaires aux interfaces est peu applicable pour des matériaux très dilués comme les glacis et à plus forte raison les vernis, et d'autre part, cette méthode ne permet évidemment pas d'obtenir une réponse bidirectionnelle. D'autres méthodes de résolution existent : 4 flux, N flux selon

Mudgett et méthode des ordonnées discrètes qui en découle. Ces deux dernières méthodes permettent d'obtenir une réponse bidirectionnelle mais nécessitent une discrétisation angulaire qui couple les différentes directions de diffusion. Ceci augmente le nombre de variables et donc les temps de résolution. C'est pourquoi nous mettons en place une méthode de résolution récemment développée **[ELI02]** faisant intervenir une fonction auxiliaire (AFM). Celle-ci évite la discrétisation angulaire précédente, transforme la forme intégro-différentielle de l'équation de transfert radiatif en un système d'équations intégrales ne mettant en jeu que le nombre minimum de variables nécessaires et réduit notablement les calculs. Nous appliquons l'AFM dans le cas d'une fonction de phase isotrope pour lequel les flux lumineux résultant sont indépendants de l'angle azimutal. Cependant cette méthode est plus générale puisqu'elle s'applique à des fonctions de phase plus complexes où la dépendance azimutale des flux est également prise en compte **[DAS02]**.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation par AFM est effectuée pour un grand nombre de cas : différents fonds, plusieurs couches de glacis et un grand nombre de configurations géométriques. L'adéquation est excellente, ce qui permet de valider la modélisation proposée.

Une démarche similaire est appliquée à une couche de vernis, considérée ici comme un cas limite de glacis, c'est-à-dire comme une couche partiellement absorbante mais sans pigment et donc non diffusante. Dans ce cas, la résolution de l'ETR permet d'aboutir à une relation analytique également validée par comparaison avec les résultats expérimentaux.

C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une modélisation des interactions entre la lumière et la matière picturale permet d'obtenir la répartition bidirectionnelle des flux diffusés et réfléchis. Celle-ci pourrait être étendue à des domaines très variés comme la biophysique, l'astrophysique, la thermique,… Ce type de modélisation a déjà été partiellement réalisé dans ces domaines mais en utilisant des méthodes de résolution moins performantes et certainement plus coûteuses en temps de calcul que l'AFM au vu du nombre de variables traitées.

Dans le domaine des œuvres d'art, la modélisation conduit logiquement à la simulation de l'apparence visuelle des glacis et des vernis, en particulier la couleur et le brillant. Il faut alors tenir compte des caractéristiques de l'éclairage et de l'observateur. Pour accéder aux coordonnées colorimétriques, la répartition spectrale de la lumière diffusée pour une configuration angulaire donnée est utilisée. Le spectre de réflectance est issu soit de l'expérience, soit de la modélisation. Pour quantifier le brillant, c'est le pic spéculaire qui est pris en compte pour une longueur d'onde donnée. Ces facteurs d'apparence ne sont cependant pas indépendants : le changement d'état de surface d'un échantillon, celui de l'angle d'observation ou enfin l'apport d'une couche de vernis sur une surface colorée modifient à la fois le brillant et la couleur.

Les résultats obtenus sur les glacis montrent que lorsque les Primitifs Flamands superposent des couches de glacis sur une préparation blanche, la clarté diminue mais la saturation de la couleur reste importante comparée à d'autres techniques picturales. Les glacis sont également caractérisés par leur fort brillant car la surface externe des couches est souvent lisse. Cette spécificité de l'aspect visuel des glacis a été étudiée à partir des échantillons contemporains. Les résultats se retrouvent sur des tableaux du XVe siècle (*l'Annonciation* de Rogier Van der Weyden et *la Résurrection de Lazare* de Gérard de Saint-Jean). Les modifications du brillant et de la couleur ont été également étudiées lorsqu'un vernis est apposé sur une peinture.

En définitive, l'étude présente permet de comprendre, de quantifier et de simuler l'apparence des œuvres picturales. Elle devrait servir à une meilleure compréhension des techniques artistiques et apporter une aide à la conservation et à la restauration des œuvres d'art : les mesures présentées précédemment établissent un constat d'apparence qui peut être effectué directement sur les œuvres et permettent ainsi de constater, de chiffrer et donc de limiter toute dégradation éventuelle. Un changement d'aspect visuel est en effet le premier critère pour diagnostiquer une détérioration d'un objet d'art. De même, la modélisation numérique fournit une simulation de l'apparence visuelle aux restaurateurs et conservateurs. Elle constitue un outil pour prévoir le rendu d'une restauration proposée comme l'allègement d'un vernis ancien, la pose d'un vernis moderne ou enfin la réintégration de la matière picturale par superposition de glacis respectant la stratigraphie de la peinture.

Références bibliographiques

[CHA60] **Chandrasekhar,S (1960) :** *Radiative transfer.* Dover, New York.

[DAS02] **Da Silva,A ; Elias,M ; Lafait,J (2002) :** *Comparison of the auxiliary function method and the discrete ordinate method for solving the radiative transfer equation* soumis à JOSA.

[DUP01] **Dupuis,G ; Elias,M ; Menu,M ; Simonot,L (2001) :** *Mesure de la couleur. Couleurs, surfaces et pigments au C2RMF*, Techné 13-14 "Découvrir, transmettre", 49-55.

[DUP02] **Dupuis,G ; Elias,M ; Simonot,L (2002) :** *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. Applied Spectroscopy 56, 44-51.

[ELI02] **Elias,M ; Elias,G (2002) :** *New and fast calculation for incoherent multiple scattering*, JOSA A 19, 894-905.

[KUB31] **Kubelka,P ; Munk,F (1931) :** *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Zeitschrift für technische Physik 12, 593-601.

[PAN92] **Panofski,E (1992) :** *Les Primitifs Flamands.* Hazan, Paris.

[PIC00] **Picollo,M ; Bacci,M ; Casini,A ; Lotti,F ; Porcinai,S ; Radicatti,B ; Stefani,L (2000) :** *Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive Technique for the analysis of works of art* in « Optical sensors and microsystems: new concepts, materials, technologies », Martellucci Eds, New York, 259-267.

[SIM00] **Simonot,L ; Elias,M ; Menu,M (2000) :** *Pigment recognition in works of art thanks to a spectrophotometric database.* Acta of Color Image Science Conference CVS 2000. University of Derby (GB), 10-12 April 2000. 4p.

Ce mémoire se compose des six parties suivantes :

Première partie : Synthèse bibliographique de la technique artistique des glacis de Van Eyck et des Primitifs Flamands. Définition du glacis comme une couche picturale translucide et colorée, absorbant et diffusant la lumière incidente. Cas limite des vernis définis comme une couche absorbante mais non diffusante.

Deuxième partie : Etude expérimentale de glacis contemporains réalisés selon les recettes anciennes. Détermination des caractéristiques physiques de la couche picturale (épaisseur de la couche, taille, concentration et répartition des pigments). Mise en évidence d'une migration des pigments vers la surface extérieure. Mesure des flux lumineux recueillis sous incidence collimatée en vue d'obtenir la distribution spectrale et angulaire de la lumière diffusée et réfléchie par les glacis.

Troisième partie : Vers une modélisation du parcours de la lumière à l'intérieur du glacis. Etude de la diffusion multiple incohérente et utilisation de l'équation de transfert radiatif (ETR). Bilan des différentes méthodes de résolution de cette équation.

Quatrième partie : Mise en œuvre d'une nouvelle méthode de résolution de l'ETR : la méthode de la fonction auxiliaire (AFM) appliquée aux glacis. Détermination des caractéristiques optiques nécessaires. Comparaison entre les résultats issus de cette modélisation et les mesures de flux lumineux décrits dans la 2ème partie. Accord avec la modélisation proposée.

Cinquième partie : Cas particulier des vernis, traités comme cas limite des glacis. Mesures goniospectrométriques. Modélisation des flux recueillis par la même méthode (ETR + AFM) qui conduit ici à une formulation analytique. Excellent accord entre les résultats pour des échantillons vernis ou non vernis ainsi que pour des œuvres d'art en cours d'allègement de vernis.

Sixième partie : Quantification de l'aspect visuel des glacis et des vernis. Mesures et simulations sur des échantillons et des œuvres d'art. Evolution de la couleur et du brillant en fonction de l'épaisseur de la couche et de la nature du fond. Mise en évidence de la spécificité visuelle des glacis par comparaison avec d'autres techniques artistiques.

Les définitions et méthodes de mesure des facteurs d'apparence ainsi que les lois physiques fondamentales nécessaires (lois de Snell-Descartes et de Fresnel, diffusion de Mie) sont portées en annexes.

Partie 1

Glacis et vernis :
historique et technique artistique

Les glacis sont des couches translucides de peinture à l'huile utilisées à partir du XVe siècle par Van Eyck et les Primitifs Flamands. Si les tableaux de ces peintres nous fascinent aujourd'hui, c'est en raison d'une certaine perfection technique qui se manifeste à la fois dans la précision du dessin et dans l'unité créée par la translucidité sur l'ensemble du tableau. La création de la couleur se fait dans le volume de la couche picturale et non en surface. Ce caractère saisissant des tableaux peut être approché scientifiquement. Ainsi, dans les parties suivantes seront étudiés les phénomènes optiques liés aux glacis. Toutefois, il est préalablement essentiel :

- de préciser le cadre historique. Nous insistons ici sur le lien privilégié existant à cette époque entre l'art et la science en général et l'optique en particulier (**I. La peinture, miroir du monde**). Ainsi, on comprend mieux pourquoi les glacis, matériaux translucides, aient été créés à cette époque.
- de connaître la technique picturale. Il s'agit de présenter les différentes hypothèses concernant les « recettes » de Van Eyck et la technique de superposition des couches qui révolutionnèrent l'art occidental (**II. La technique picturale de Van Eyck et des Primitifs Flamands**).

A partir de ces éléments, il est alors possible de définir les glacis en tant qu'objet physique (**III. Définitions et caractérisations**) en précisant ce qui les distingue des autres matières picturales en particulier des vernis.

I. La peinture, miroir du monde

I.1. La fin du moyen âge

Les dates séparant des périodes historiques sont toujours symboliques et ont forcément une part d'arbitraire. Comment ne pas voir en 1492 avec la découverte d'un nouveau monde ou en 1453 avec la chute de Constantinople la fin d'une époque, d'un très long moyen âge ? Mais, preuve de la mutation du monde européen au XVe siècle, d'autres événements antérieurs à 1492 et tout aussi significatifs auraient pu être choisis :

1432, l'invention de la peinture à l'huile avec *Le polyptyque de l'agneau mystique* (cf. Figure 1. 6) de Gand réalisé par les frères Van Eyck. Cette technique domina l'art occidental pendant plus de quatre siècles.

1455, l'invention de l'imprimerie avec l'impression de la Bible de Gutenberg. Ce progrès technique révolutionna la diffusion des connaissances.

Signalons d'abord qu'il s'agit de dates « officielles » masquant tous les essais préalables précédant toute invention. Elles sont aussi révélatrices d'une vision occidentale puisque dans les deux cas l'antériorité orientale de plusieurs siècles (cf. **[BUS29]**) aurait pu être préférée (l'utilisation de laques obtenues par mélange d'huile végétale daterait du début de notre ère ; le premier livre imprimé a été réalisé en Chine en 868). Ces remarques étant faites, ces deux événements, très proches temporellement, correspondent tous deux à des progrès techniques majeurs. De plus, ces inventions ont eu lieu à des endroits géographiques proches (Bruges pour Van Eyck, Mayence pour Gutenberg). D'un point de vue technique, ceci n'est pas lié au hasard, puisque les deux inventions sont basées sur l'utilisation de l'huile cuite qui donne aux peintres un médium plus souple permettant la superposition de couches pour la peinture à l'huile ou qui empêche la diffusion de l'encre sur le papier pour l'imprimerie.

Mais ces deux dates ne se résument pas à des découvertes techniques, elles ont un impact beaucoup plus grand puisqu'elles ont permis la diffusion d'images ou de textes. Elles ont offert ainsi une nouvelle vision de la religion (thème majeur des tableaux et des livres du XVe siècle) et plus généralement de l'homme. A partir de ces exemples, on peut supposer que, pour une élite, il y ait eu, à cette époque, une proximité entre différents corps de métier mais aussi entre différents domaines tels que l'art et la politique ou la religion.

Dès 1432, les Flandres entraient dans une nouvelle période historique.

I.2. L'art et la science

Parmi toutes ces interactions existant entre différents domaines, celles entre l'art et la science ont évidemment un écho particulier au C2RMF. On s'appuiera sur l'exemple de Van Eyck.

I.2.a. Van Eyck : un scientifique ?

Des artistes tels que Jean Van Eyck avaient probablement connaissance des travaux les plus avancés des scientifiques de leur époque. En outre, ces artistes avaient des approches presque scientifiques. Vasari **[VAS81]** présente ainsi Van Eyck en tant que chercheur ayant une grande connaissance de la matière picturale et tentant de nombreuses expérimentations. W. Whitney soutient dans sa thèse **[WHI95]** qu'il devait également avoir connaissance des travaux d'Alhazen en optique. Ce dernier fut l'un des premiers à donner autant d'importance à l'aspect géométrique qu'à l'aspect physique de la vision et de la propagation de la lumière.

I.2.b. Aspect géométrique

L'aspect géométrique avait été largement étudié par Alberti (*De Pictura* en 1435) qui proposait notamment un type de perspective mise en pratique par les artistes italiens. Il s'agit de perspectives à plusieurs points de fuite situés hors du cadre, prenant en compte le point de vue du spectateur et faisant du tableau une « fenêtre ouverte sur le monde » selon l'expression d'Alberti. Les perspectives des Primitifs Flamands fonctionnent plutôt avec un point de fuite unique situé à l'intérieur du tableau à hauteur moyenne. Le motif est frontal et le point de vue du spectateur n'est pas pris en compte. Certaines perspectives de Van Eyck peuvent paraître même inexactes dans la mesure où il n'y a pas un point de fuite unique. Mais ce type de perspectives n'est qu'une convention mathématique, elles ne sont pas "moins bonnes" : elles ont leur logique propre. Certains chercheurs ont même émis l'hypothèse que Van Eyck devait travailler à partir d'un miroir convexe (cf. **[SCH98]** pp. 244-253).

I.2.c. Aspect physique

L'aspect physique était moins pris en compte par les artistes italiens qui considéraient les constructions géométriques (perspectives, utilisation du nombre d'or) supérieures au travail des couleurs.

On doit à Alhazen, savant arabe du XIe siècle, la division entre la lumière et la vision (ce ne sont plus les yeux qui lancent des rayons). A la suite d'Alhazen (et bien avant Newton), De Freiberg au XIIIe siècle donna une explication scientifique de l'arc-en-ciel comme étant une dispersion de la lumière dans une goutte d'eau **[RON56]**. W. Whitney montre la superposition d'un diagramme théorique de De Freiberg sur le miroir des *Epoux Arnolfini* (National Gallery à Londres) **[WHI99]**.

I.2.d. L'art de la réflexion

Mais cet exemple saisissant n'est pas isolé. Dans son œuvre, Van Eyck a représenté toute l'échelle du brillant : satin, réflexion métallique, miroir et toute l'échelle de la translucidité : vitres, pierres précieuses ou autres objets transparents ou translucides (cf. Figure 1. 9). Si la propagation de la lumière dans un milieu translucide est utilisée scientifiquement par Van Eyck dans les sujets de ses tableaux, on peut penser qu'il l'a également exploitée pour améliorer la technique des glacis.

Selon Van de Graaf **[GRA76]**, Van Eyck, avant de peindre sur chevalet, aurait maîtrisé la technique des glacis sur verre. Pour confirmer son hypothèse, le chercheur s'appuie sur différents textes anciens dans lesquels il remarque l'antériorité des glacis sur verre et note les similarités des pigments et des techniques d'application. Il est aussi intéressant de noter que ces peintres faisaient partie de la confrérie de Saint Luc qui réunissait également les miroitiers et les verriers. Mais si la transmission de la lumière à travers la matière est indispensable pour le verre, elle ne l'est pas pour les peintures de chevalet !

Pour souligner l'importance accordée par Van Eyck à la propagation de la lumière, il est significatif que Van Mander, le chroniqueur de l'art flamand, consacre dans son *livre sur la peinture* publié en 1604 un chapitre sur *l'art de la réflexion* (de la lumière) **[MEL91]**. De plus, parlant des peintures de Van Eyck, Van Mander affirme que « ce sont des miroirs, des miroirs et non des peintures ». La technique et la science sont donc au service d'un art, miroir du monde.

Car cette maîtrise de l'optique dépasse la simple virtuosité technique. Il faut sans doute avoir à l'esprit que les arts comme les sciences constituaient au XVe siècle un lien entre les hommes et Dieu. Ainsi une meilleure connaissance de la lumière d'un point de vue aussi bien artistique que scientifique va de pair, dans la symbolique de l'époque, avec une meilleure connaissance de Dieu. Ceci est très marqué dans l'*Agneau mystique* (cf. Figure 1. 7) où le soleil, dans l'axe de symétrie du tableau, est clairement identifié à Dieu. Van Eyck, par ailleurs très réaliste, choisit d'individualiser des rayons de lumière provenant du soleil vers chacun des groupes de personnages : la lumière rapproche les hommes de Dieu.

Van Eyck a donc exploité des connaissances en optique pour concevoir ses tableaux. Par le glacis, élément translucide constitutif de la peinture à l'huile, il met en œuvre les propriétés de réflexion / réfraction. L'objectif de notre travail est donc un peu symétrique : en caractérisant optiquement les glacis, nous accèderons à une meilleure connaissance de la technique picturale du peintre et donc de ses intentions.

II. La technique picturale de Van Eyck et des Primitifs Flamands

II.1. Van Eyck

II.1.a. Un artiste privilégié

Les frères Van Eyck (**[PAN92]**, **[BEN66]**) font partie des Primitifs Flamands. L'aîné Hubert (1366-1426) est sans doute le moins connu des deux bien qu'une grande partie de la réalisation du polyptyque de Gand soit de sa main. Ce célèbre retable commencé par Hubert fut terminé par Jean (1385-1441). Ce dernier devint, en 1425, peintre et valet de chambre à vie de Philippe Le Bon de Bourgogne. Le peintre était très estimé du Duc de Bourgogne comme le confirment certaines missions secrètes qui lui furent confiées ou les soldes attribuées pour sa famille après sa mort. C'est cette position privilégiée qui lui a certainement permis d'accéder à la connaissance des travaux les plus avancés des scientifiques de son époque.

II.1.b. L'inventeur de la peinture à l'huile ?

Van Eyck a atteint très rapidement une grande renommée. Dès le XVIe siècle, Vasari **[VAS81]** le louait comme étant l'inventeur de la peinture à l'huile. Cette légende n'est pas à interpréter à la lettre car certains artistes occidentaux ajoutaient déjà depuis plusieurs siècles de l'huile à leurs peintures. Par exemple, des examens de laboratoire révèlent son utilisation comme liant pour des « devants d'autel » norvégiens dès 1260-1300. Cependant l'usage de l'huile était peu fréquent car, comme le signale le moine Théophile (moine bénédictin du XIe-XIIe siècles cité par Maroger **[MAR86]** p 32), le séchage était trop lent et on ne pouvait pas se permettre de superposer de la peinture sur une couche encore fraîche. Ainsi, s'il n'en est pas l'inventeur, Van Eyck apporta des améliorations essentielles à la technique en ce qui concerne le séchage et la stabilité des couleurs. A partir de Van Eyck, la technique de peinture à l'huile s'est généralisée et a dominé les techniques picturales occidentales pendant plus de quatre siècles.

II.2. Le mystère du liant de Van Eyck

II.2.a. Un médium libérateur

Les techniques habituellement utilisées à l'époque de Van Eyck étaient la détrempe (broyage à l'eau puis délayage à la colle de peau ou avec de la gomme) et la peinture *a tempera* (liant à l'œuf : blanc, jaune ou les deux).

Comparée aux autres techniques, la peinture à l'huile est celle qui assure le plus de brillance, de transparence, de profondeur, de stabilité des couleurs et le temps de séchage le plus long. Ces différents aspects pouvant être, suivant les intentions de l'artiste, des avantages ou des inconvénients. Signalons toutefois que les techniques pouvaient également être mixtes.

Les techniques de détrempe ou *a tempera*, obligent les artistes à faire preuve de concision, malgré la volonté de réalisme de l'époque. Cette impossibilité de produire des effets réalistes ne provient pas seulement d'une volonté de l'artiste mais aussi d'un asservissement à ces techniques qui exigent un temps d'exécution court en raison du séchage rapide et du manque de souplesse des matériaux.

La technique développée par Van Eyck a libéré l'artiste de ces contraintes grâce à un médium plus souple. D'autre part, par la superposition des couches, les couleurs sont devenues plus éclatantes et leur profondeur a pu être modulée par l'épaisseur des couches. Ces modifications techniques apportées par Van Eyck ont répondu également à une nouvelle sensibilité esthétique. Pour Philippot **[PHI90]**, « l'unification visuelle de l'espace comme transparence introduite par Van Eyck impliquait la relativisation des objets représentés et leur subordination à une unité supérieure ».

II.2.b. Mouillabilité / viscosité

Le souci de réalisme implique le contrôle de la fluidité du liant. Philippot insiste sur la nécessité « d'une flexibilité de la technique qui permettait de passer sans heurts perceptibles du sfumato translucide des modelés à l'extrême acuité du trait. Ce qui devait poser au niveau du liant, le problème de probables associations huile-détrempe destinées à dominer le pouvoir mouillant ». En effet, la tension superficielle de l'huile est plus faible que celle de l'eau. L'huile a une plus grande mouillabilité c'est-à-dire qu'elle s'étale plus facilement et donc facilite la réalisation de modelé. La technique à la détrempe permet au contraire la réalisation de dessins précis.

Le choix entre l'huile crue et l'huile cuite joue également un rôle important (cf. **[MAR86]** pp. 37-44) :

- l'huile crue est très fluide mais elle diffuse sur des surfaces maigres telles que le papier ou les peintures *a tempera*.
- l'huile cuite est épaisse et ne diffuse pas. C'est pourquoi elle a servi de vernis protecteur pour les peintures *a tempera* avant les Primitifs Flamands. C'est également cette qualité de « non-diffusion » de l'huile cuite qui sera exploitée lors de l'invention de l'imprimerie en 1452, quelques années après la mort de Van Eyck.

Cependant avant Van Eyck, l'huile cuite utilisée comme vernis, notamment par le moine Théophile, avait une couleur brune, était trop visqueuse et nécessitait un long temps de séchage. A partir probablement de l'huile de lin cuite plus longtemps mais à moins haute température, Van Eyck a réussi à obtenir un liant plus transparent et incolore, plus fluide et de siccativité plus rapide.

Voici un bilan des différents types d'huile de lin utilisés (**[BEG81]** vol. 2 p. 615) :

Produits	Traitement	Caractéristiques
Huile de lin clarifiée	Décolorée par la lumière	Plus transparente et moins jaunissante que l'huile crue
Huile de lin cuite	Cuisson à l'air libre	Moins jaunissante et plus siccative. Visqueuse.
Huile de lin polymérisée (standolie)	Cuisson en étuve	Plus de résistance et de brillant, moins de tendance à jaunir

Tableau 1. 1 : les différents types d'huile de lin

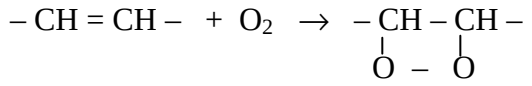
II.2.c. Siccativité

Un liant doit être suffisamment fluide pour être déposé mais devenir solide avec le temps. Le liant est composé de deux parties : le solvant, partie fluidifiante volatile permettant de mettre en solution et le filmogène, partie non volatile se solidifiant. Le filmogène est constitué de macromolécules de type polymères. C'est l'huile qui joue ce rôle dans la peinture à l'huile.

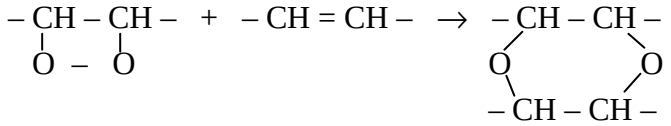
Les huiles sont des esters d'acides gras (alcool + acide organique ↔ ester + eau) contenant des doubles liaisons C=C. Quand elle est cuite, l'huile, devient plus épaisse car les molécules ont tendance à se souder entre elles. Cependant, il peut également se former des cétones insaturées provoquant le jaunissement de l'huile.

Lors du séchage, le liant passe de l'état liquide à un état intermédiaire gélatineux puis à l'état solide par évaporation et diffusion du solvant. Pour le séchage d'un film d'huile, non connu précisément, il se produirait deux transformations successives (cf. **[DEL88]** p. 234) :

– oxydation :



– puis création de macromolécules tridimensionnelles :



La siccativité (i.e. rapidité de séchage) dépend de l'acide gras et en particulier du nombre de doubles liaisons C=C, qui sont autant de zones réactives. Le tableau suivant permet de comparer la composition de l'huile de lin et de l'huile de noix.

Nom des acides gras	saturés	oléïque	linoléique	linolénique
Nombre de C=C	0	1	2	3
% pour huile de lin	10	22	13	55
% pour huile de noix	13	10	49	28

Tableau 1. 2 : composition en acide gras de l'huile de lin et de l'huile de noix

La bonne siccativité de l'huile de lin s'explique par son fort pourcentage en acide linolénique (contenant 3 doubles liaisons C=C).

Le plomb, favorisant l'oxydation, rend l'huile plus siccative. En peinture, cette découverte serait due à Antonello de Messine (1430-1479) **[MAR86]** qui « importa » la peinture à l'huile en Italie.

II.2.d. Recherches scientifiques et hypothèses

Il n'y a pas de traces écrites fiables concernant les recettes de Van Eyck. Il y avait sans doute à cette époque des enjeux pécuniaires ou de prestige qui incitaient les peintres à ne pas dévoiler leurs secrets de fabrication. De nombreuses études ont été menées pour retrouver la composition du liant de Van Eyck.

En 1947, **Ziloty [ZIL47]** expose différentes hypothèses permettant d'expliquer « la découverte de Jean Van Eyck ». L'hypothèse principale est l'utilisation d'une quantité plus ou moins importante de résine qui permet d'obtenir des films plus durs et plus brillants. Ceci expliquerait l'étonnant état de conservation des œuvres. Mais cette hypothèse n'explique pas comment, d'un point de vue technique, le peintre pouvait faire varier la fluidité du liant, lui permettant l'exécution des détails les plus fins. Il est nécessaire d'ajouter une hypothèse complémentaire. Le contrôle de la fluidité du liant a pu être obtenu soit en émulsifiant le liant (ce qui lui aurait permis de diluer ses couleurs simplement avec de l'eau), soit en utilisant une huile essentielle comme diluant. Ziloty, qui s'appuie surtout sur des textes, soutient ardemment la deuxième hypothèse et précise notamment que les huiles essentielles étaient à l'époque connues des alchimistes et utilisées par les enlumineurs.

La première recherche scientifique d'envergure sur le liant de Van Eyck s'appuie sur l'*Agneau Mystique* de Gand. En 1953, Coremans et Thissen **[COR52]** (cf. aussi **[COR53], [PHI53], [BRI84], [BRI88]**) décrivent le liant par la formule : *huile siccative* + *x*. Avec cette inconnue *x*, les auteurs gardent intact le mystère. Ils pensent que *x* a des propriétés proches d'une résine naturelle. Cette substance *x* serait, selon eux, complètement soluble dans l'huile siccative et formerait avec elle un film homogène. C'est pourquoi ils excluent la possibilité d'une émulsion.

En 1973, Kockaert **[KOC73]** souligne au contraire la présence d'émulsion, mais à des endroits très particuliers : les touches de lumière (jaune). Il s'agirait plus précisément de gélatine pure de type colle de poisson dans de l'huile siccative.

En 1979, Kockaert et Verrier **[KOC79]** affinent l'étude en remarquant l'utilisation dans les tableaux de Van Eyck non pas d'un liant unique mais de trois techniques possibles : détrempe, émulsion ou huile. Ils montrent que la présence de protéines émulsionnées dans l'huile n'est pas limitée aux jaunes : elle est beaucoup plus générale que ce qui avait été supposé antérieurement. D'après eux, c'est moins la présence éventuelle de résine que l'association huile/protéine qui permet d'expliquer les propriétés exceptionnelles des liants de Van Eyck en ce qui concerne la conservation des couleurs et la compatibilité entre les couches.

Kirby et al., à la National Gallery, proposent en 1997 (**[KIR97]**) une synthèse récente sur la technique des Primitifs Flamands. Elle souligne que l'utilisation de la tempera est très limitée et réservée principalement aux couches du dessous. Pour la technique à l'huile, l'huile de lin est la plus répandue mais on identifie parfois de l'huile de noix. L'huile peut être pré-polymérisée par chauffage. Il est tout à fait envisageable (techniquement et historiquement) que des huiles essentielles aient été utilisées pour fluidifier le liant, mais comme le signalait déjà Ziloty, on ne peut pas mettre en évidence la présence de ces diluants volatils. Des traces de résine de pin ont été trouvées mais de manière occasionnelle pour des glacis rouges ou verts. En augmentant l'indice de réfraction du liant - le rapprochant ainsi de l'indice de certains pigments -, la résine favorise la transparence.

II.2.e. Hypothèse de W. Whitney

La technique de Van Eyck n'est pas encore connue précisément. Voici une hypothèse possible émise en 1995 par W. Whitney **[WHI95]** :

- Pré-préparation

  Les pigments sont broyés dans une émulsion de type colle de poisson et huile cuite. L'ensemble est ensuite séché sous forme de bâtonnets ou pastilles.

- Délayage

  à l'eau : émulsion d'huile dispersée dans l'eau → résultat mat et opaque.

  à l'huile cuite : émulsion d'eau dispersée dans l'huile → résultat brillant et transparent.

Les avantages des bâtonnets sont multiples. Contrairement aux pigments, la couleur des bâtonnets sera la même que celle obtenue sur la peinture car l'ensemble est moins réactif. D'autres part, ils peuvent facilement être conservés et l'artiste, souvent en déplacement, peut reprendre une œuvre plusieurs mois plus tard en ne délayant que la quantité nécessaire.

Cette hypothèse permet de justifier les différentes techniques utilisées pouvant aller de la détrempe (délayage à l'eau) à l'huile (délayage à l'huile). Mais la fabrication des bâtonnets serait toujours identique. Les touches de lumière, par exemple, seraient obtenues en délayant très peu de couleur ce qui expliquerait la détection plus aisée de gélatine (provenant de la colle de poisson) dans ces zones.

II.3. La technique des couches

II.3.a. Stratigraphie d'une coupe de peinture

Voici schématiquement l'aspect d'une coupe de peinture sur un tableau de Van Eyck :

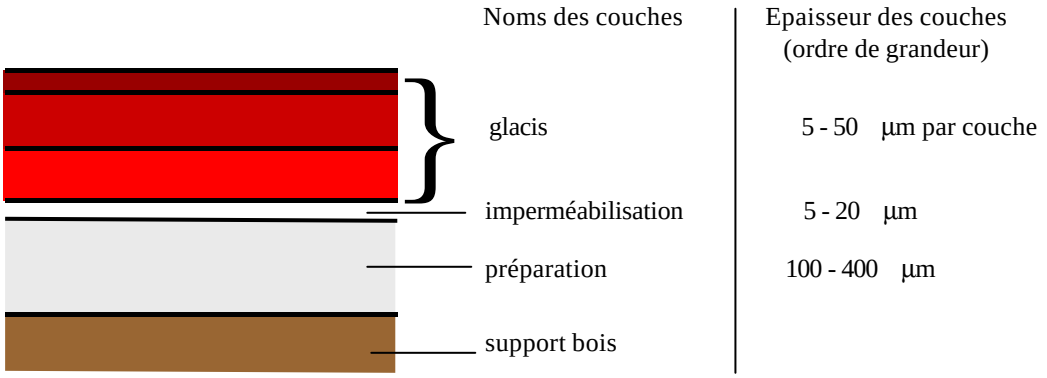


Figure 1. 1 : exemple de coupe stratigraphique

Nous détaillons par la suite la technique associée aux différentes couches dont Périer d'Ieteren donne une bonne description (**[PER85]** pp. 17-21).

II.3.b. Préparation

La préparation est composée de carbonate de calcium et de colle animale. C'est un enduit blanchâtre, d'épaisseur variable appliqué en plusieurs couches sur le support de chêne. Elle est ensuite poncée pour obtenir une surface parfaitement lisse.

II.3.c. Dessin sous-jacent et couche d'imperméabilisation

Pour la connaissance de la technique picturale, il est important de savoir quel rôle joue la couche d'imperméabilisation que l'on trouve de manière systématique dans les tableaux de Van Eyck. Elle peut être considérée comme la dernière couche de la préparation permettant d'éviter l'absorption par celle-ci du liant des couches picturales (couche d'imperméabilisation) mais aussi comme la première couche colorée permettant d'accroître l'effet de profondeur du modelé (couche d'impression). Malgré l'existence de deux termes, couches d'imperméabilisation ou d'impression, il s'agit d'une seule et même couche.

La présence de cette couche transparente de couleur jaunâtre, constituée essentiellement d'huile cuite, est aussi intimement liée au dessin sous-jacent. Des observations microscopiques sur des prélèvements indiquent la présence de traces de dessins (en général noir d'os et liant aqueux) sous ou sur cette couche. L'interprétation de Whitney **[WHI95]** est la suivante : l'artiste réalise le dessin sur papier puis effectue un double transfert (pour remettre le dessin dans le bon sens) par calque. En effet, selon Périer d'Ieteren **[PER85]**, l'usage de dessins au poncif[1] est très développé au XVe siècle. La couche d'imperméabilisation permet de fixer le dessin. L'artiste peut ensuite faire des retouches sur cette couche, éventuellement plusieurs mois plus tard. On peut dire que l'effet de transparence intervient dès l'étape du dessin. Whitney a effectué des expériences montrant que l'huile, lorsqu'elle est cuite, n'efface pas le dessin. Van Eyck pouvait dessiner avec une grande minutie sur la préparation blanche comme on peut le voir dans le tableau inachevé de la *Sainte Barbe* (1437) à Anvers (cf. Figure 1. 8).

Le dessin généralement exécuté au pinceau permet de préciser les contours mais aussi de préparer les modelés en indiquant par des hachures les zones d'ombre.

II.3.d. Glacis

Les glacis s'appliquent en couches fines superposées. Le temps de séchage de chaque couche constitue un des inconvénients majeurs de la peinture à l'huile mais il rend, en contrepartie, plus commodes les modifications. En outre, le peintre doit essayer de travailler en utilisant une proportion de liant croissante sachant qu'une partie est destinée à accrocher la couche inférieure (cf. **[GAR90]**).

A partir d'une préparation blanche et après la phase de dessin précédemment expliquée, l'artiste pose des fonds homogènes pâles plus ou moins colorés. Ces fonds fournissent le ton de base en respectant le contour des formes. Pour les verts par exemple, ils permettent de soutenir le pouvoir colorant plutôt faible du résinate de cuivre. Le peintre peut obtenir une modulation dans ces premières couches par l'addition de blanc de plomb dans les lumières. Une seconde modulation est possible lors de la pose des couches successives de glacis :

- en jouant sur leur épaisseur : plus une couche est épaisse (ou plus le nombre de couches est grand), plus la couleur devient profonde (i.e. plus sombre et plus saturée) ;
- en jouant sur le rapport pigment/liant : le délayage à l'huile assure la brillance et la transparence, le délayage à l'eau permet la matité et l'opacité. On obtient ces propriétés de

[1] Le poncif est le calque perforé fabriqué à l'aide d'un dessin perforé. Il est utilisé pour transposer une composition sur un nouveau support, généralement par tâtonnement d'une ponce, sachet contenant une poudre colorée. Le dessin obtenu fait d'une succession de points est appelée dessin au poncif (note 85 p.37 in **[PER85]**).

manière plus ou moins marquée selon les quantités d'huile (respectivement d'eau) lors du délayage.

Le nombre et l'épaisseur des couches de glacis est variable. Pour Van Eyck, la moyenne est de trois couches d'épaisseur variant entre 5 et 50 µm **[COR53]**. Cette conclusion a été obtenue par observation sur des coupes stratigraphiques.

Enfin, il semble que les Primitifs Flamands n'aient pas utilisé de vernis de protection. Jusqu'à ce jour en effet, on n'a jamais relevé de manière certaine les restes d'un vernis original.

II.4. La palette des Primitifs Flamands

Les pigments utilisés par les Primitifs Flamands étaient en général très finement broyés afin d'obtenir un niveau de détail proche de l'enluminure. Ce n'est cependant pas une règle absolue car la taille du pigment influence sa couleur (cf. pigments bleus).

Les pigments utilisés par les Primitifs Flamands pour réaliser les différentes couleurs sont en nombre relativement restreint et sont énumérés ici (cf. **[COR53]**, **[KOC90]**, **[KIR97]**).

Blanc et noir

Pour les préparations blanches obtenues en une ou deux couches, les Primitifs Flamands utilisent de la craie (carbonate de calcium) associé à de la colle animale. Pour les couches picturales, le blanc de plomb (carbonate basique de plomb) est très répandu.

Pour le noir, utilisé par exemple pour le dessin sous-jacent, il s'agit de végétaux ou d'os calcinés agglutinés à un liant aqueux.

Mélangés à d'autres pigments, le blanc et le noir peuvent également simplifier la stratigraphie par exemple en soulignant le modelé des draperies.

Bleu

Les pigments utilisés sont l'azurite (carbonate basique de cuivre) et le lapis-lazuli (aluminosilicate de sodium). Ces pigments sont particulièrement onéreux et le sont d'autant plus que la taille des grains est importante. Leur couleur bleue est alors plus saturée. Par contre, la couche est plus difficile à appliquer. On trouve ainsi souvent une fine couche avec de gros grains d'azurite ou de lapis-lazuli (pouvant dépasser 10 µm) sur une couche d'azurite broyé finement (taille des grains de l'ordre du µm). Il faut noter d'autre part que le lapis-lazuli était traditionnellement délayé à l'eau (**[PER85]** p. 16).

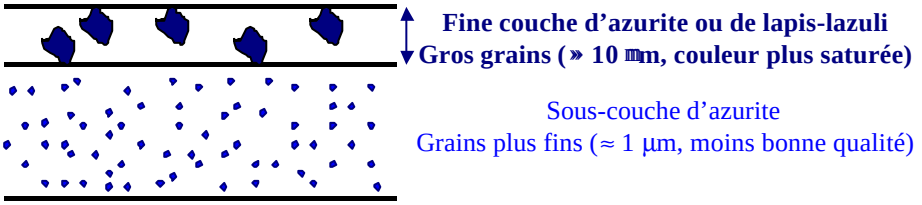


Figure 1. 2 : exemple de stratigraphie / couches bleues

On trouve parfois des mélanges d'azurite et d'outremer. La clarté du bleu peut être réglée en mélangeant les pigments bleus avec du blanc de plomb.

Rouge

Pour les rouges, les Primitifs Flamands utilisent des laques, substances organiques fixées sur un matériau inorganique comme l'alun ou le sel de cobalt (éventuellement par précipitation).

Malgré une identification difficile, il semble que ce soit la laque de garance qui fut la plus utilisée. D'origine végétale, cette laque a une teinte rouge orangée. Plus rarement, la laque de Kermès d'origine animale et de teinte rouge-violacée a été également employée.

La laque transparente est souvent utilisée au-dessus d'une couche rouge opaque de vermillon (sulfure de mercure). Une structure plus complexe, utilisée en particulier pour les draperies, fait intervenir une couche intermédiaire, mélange de laque et de blanc. Pour le modelé de la draperie, le peintre peut jouer sur la quantité de blanc de la couche intermédiaire et sur l'épaisseur du glacis.

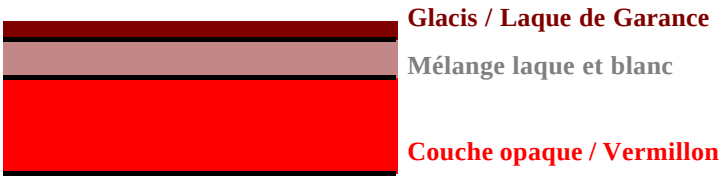


Figure 1. 3 : exemple de stratigraphie / couches rouges

Les tons pourpres et violets sont obtenus en mélangeant des pigments bleus (azurite) avec du blanc et une laque rouge. On trouve également des structures de type : glacis de laque rouge sur une couche bleue.

Jaune

Le matériau le plus courant est l'oxyde de plomb et d'étain. Celui-ci est utilisé en émulsion huile-protéine pour les rehauts de lumière.

Vert

Pour les zones opaques, on peut trouver des mélanges de bleu (azurite) et de jaune (oxyde de plomb et d'étain). La malachite semble être d'usage plus occasionnel.

Pour les glacis, le résinate de cuivre est très répandu et particulièrement adapté en raison de sa transparence. Il est obtenu en ajoutant de la résine de pin à du vert-de-gris permettant ainsi d'accroître les effets de transparence et de saturation de la couleur. Selon la préparation, le résinate de cuivre peut brunir au cours du temps à cause de l'oxydation. Ce phénomène est cependant peu fréquent chez les Primitifs Flamands.

Le résinate de cuivre est souvent employé en mélange avec du jaune de plomb-étain.

Brun

On trouve des terres et des ocres (jaunes, rouges ou brunes) mélangées selon la clarté désirée avec du blanc ou du noir.

Chairs

Pour la représentation des chairs, les peintres mélangeaient du blanc de plomb avec des petites quantités variables de noir, vermillon, jaune plomb-étain, azurite et laque rouge.

Le tableau suivant résume les principaux pigments et colorants utilisés par les Primitifs Flamands.

Couleur	Opaque	Translucide
Blanc	Blanc de plomb	
Noir	Calcination de végétaux ou d'os	
Bleu		Lapis-lazuli et/ou azurite
Rouge	Vermillon	Laque de garance
Violet, pourpre		azurite + laque rouge
Jaune	Oxyde de plomb et d'étain	
Vert	Mélange d'azurite et de jaune ou de résinate de cuivre et de jaune	résinate de cuivre
Brun	Terre et ocre	
Chairs	Blanc de plomb + noir, vermillon, azurite, jaune plomb-étain, laque rouge	

Tableau 1. 3 : couleurs et pigments associés utilisés par les Primitifs Flamands

II.5. Evolution de la technique au cours du XVe siècle

Etant donné le nombre relativement restreint de pigments utilisés au XVe siècle, l'obtention des couleurs était assez similaire pour tous les Primitifs Flamands. Le savoir-faire associé à chaque couleur faisait sans doute partie de l'apprentissage du peintre. On note toutefois une évolution sensible de la technique que décrit Périer d'Ieteren **[PER85]**.

Dans la première moitié du XVe siècle, le dessin préparait le modelé à l'aide de hachures. Par la suite, les hachures ont tendance à ne marquer que l'emplacement de l'ombre sans préfiguration de volume. De plus, le pinceau n'est plus l'outil quasi exclusif : les peintres de la fin du XVe utilisent également la pierre noire ou la plume de roseau. Le trait devient alors plus varié et plus nerveux.

La structure stratifiée la plus complexe se rencontre chez Van Eyck. Elle se simplifie ensuite d'une part par une réduction du nombre de couches de glacis, d'autre part par l'ajout plus important de blanc de plomb. Ce dernier peut être ajouté aux couleurs pour nuancer le modelé ou bien sous forme d'une couche blanche plus ou moins légère. Par ce procédé, les modelés deviennent plus simples à réaliser mais perdent leur profondeur lumineuse. On trouve par exemple chez Memling l'usage d'une telle couche de blanc sous une unique couche de glacis.

On peut expliquer ces simplifications par la nécessité pour les peintres de répondre à une demande plus importante destinée notamment à l'exportation. D'autre part, le développement des compositions narratives a eu tendance à supplanter la représentation Eyckienne d'un univers idéal et immobile unifié par la lumière. Les artistes ont plutôt cherché à créer des effets immédiats à l'aide notamment de détails expressifs.

III. Définitions et caractéristiques

A partir de l'exemple de Van Eyck, nous allons essayer de proposer une définition d'un glacis et de définir ce qui le rapproche et le distingue d'un vernis. Cette terminologie a pu être établie en particulier à l'aide du *Dictionnaire technique de la peinture* **[BEG81]**. Si ces deux techniques apportent à une peinture un même niveau de brillant, l'aspect visuel est très différent : le vernis sur une peinture opaque ne modifie la lumière qu'en surface tandis que les glacis donnent l'impression que la lumière provient du fond du tableau.

III.1. Qu'est-ce qu'un glacis ?

Un glacis désigne à la fois une matière picturale et une couche de peinture translucide, volontairement colorée. Pour préciser cette définition, situons les glacis parmi les différentes matières picturales et synthèses de la couleur.

III.1.a. Matière picturale

D'un point de vue terminologique, pour fabriquer une peinture, il faut broyer des pigments, substances colorantes souvent sous forme de poudres, dans un liant (appelé aussi agglutinant) **[BEG81]**, **[GAR90]**. Un liant est parfois appelé médium lorsqu'il a des propriétés particulières (de transparence ou de brillance par exemple). Voici les techniques associées à chaque type de liant **[DEL88]** (un peintre pouvant avoir recours à plusieurs techniques) :

Liant	Technique
cire	encaustique
broyage à l'eau délayage à la colle de peau	détrempe
gomme arabique mélangée à l'eau	aquarelle
œuf : blanc, jaune ou les deux	*a tempera*
huile ou vernis	peinture à l'huile
acrylique	acrylique

Tableau 1. 4 : liants et techniques picturales associées

On l'a vu : les glacis constituent une technique propre à la peinture à l'huile.

III.1.b. Synthèse des couleurs

Il existe trois grandes familles de synthèse de la couleur diversement utilisées par les peintres selon les époques :

- Mélange de matières picturales : la couleur résulte de la diffusion multiple de la lumière par des centres colorés de nature différente. La clarté peut être ajustée par ajout de blanc mais en contrepartie, la saturation diminue.
- Superposition de couches : les couches jouent le rôle de filtres colorés. L'épaisseur des couches et leur nombre permettent de moduler la clarté et la saturation (cf. Figure 1. 11).

– Juxtaposition de zones colorées : à une certaine distance, l'œil ne distingue plus les différentes zones, il y a fusion optique. Cette méthode employée en particulier par les pointillistes permet l'obtention de couleurs très vives.

La technique des glacis se range dans la deuxième catégorie. Les couches étant translucides, le support sur lequel sont appliqués les glacis a un rôle chromatique déterminant. Si les Primitifs Flamands utilisaient des supports généralement très diffusants blancs ou pâles (appelés alors de manière imagée « couleur morte » **[PAN92]** p. 281), on trouve également des glacis sur des supports métalliques (feuilles d'or ou d'argent) en particulier pour la représentation des brocards **[MAR98]**.

Les glacis peuvent donc être définis comme une technique intrinsèque à la peinture à l'huile, la synthèse des couleurs se produisant à l'aide de couches lisses translucides colorées pouvant être superposées. On peut ainsi distinguer un glacis d'un lavis, couleur délayée dans l'eau ou d'un frottis, très mince couche de peinture opaque qui sur un fond rugueux ne remplit pas les crêtes. Enfin, la translucidité des glacis est caractérisée par une faible concentration pigmentaire qui les distingue à la fois des peintures opaques et des vernis.

III.2. Qu'est-ce qu'un vernis ?

III.2.a. Définition

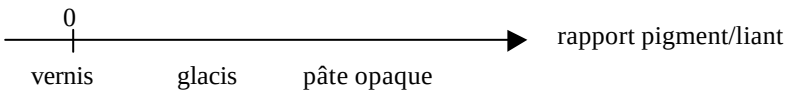
Il s'agit d'une préparation non pigmentée, constituée de liant souvent résineux et de solvant. D'autres adjuvants (colorants, agents de matité) peuvent exceptionnellement être ajoutés.

Il a pour rôle de protéger une surface peinte en la rendant résistante aux frottements, à l'humidité, aux agents chimiques… Mais son rôle n'est pas que protecteur : il modifie également l'apparence de la peinture. Il donne à la surface un aspect lisse, transparent et plus ou moins brillant.

III.2.b. Glacis, vernis, colorant et laque

Qu'est ce qui distingue les glacis des vernis ? Les vernis ont un rôle protecteur que les glacis n'ont pas implicitement malgré la stabilité réputée des couleurs des Primitifs Flamands.

La différence essentielle réside dans la présence de pigments diffusants dans les glacis, les vernis étant en principe incolores. Le rapport pigment/liant permet de dresser l'échelle qualitative suivante :



Les frontières entre les différentes catégories sont parfois difficiles à établir. Mais la différence entre glacis et vernis peut être encore plus ténue si l'on considère que les glacis peuvent être fabriqués à partir de colorants solubles sous forme de vernis colorés ou de laques.

Généralement, un colorant désigne une matière, soluble ou non, susceptible de communiquer sa teinte à un milieu dans lequel elle est mise en solution, en suspension ou en émulsion. Un colorant peut être naturel ou synthétique, minéral ou organique. Les colorants solubles

peuvent être utilisés directement pour obtenir des vernis colorés. Ils peuvent également être fixés sur des bases amorphes (craie, alumine) et forment alors des « pigments laqués » appelés plus couramment « laque ». Le terme colorant prend souvent un sens plus strict. Par opposition aux pigments, insolubles et pouvant fournir une peinture opaque, un colorant est une substance soluble ou non, ayant un pouvoir opacifiant très faible.

Pour limiter les ambiguïtés terminologiques, on considèrera par la suite un vernis comme une couche non diffusante (absence totale de particules diffusantes) et un glacis comme une couche légèrement diffusante (particules diffusantes très diluées). Un vernis modifie l'aspect (couleur et brillant) d'une peinture opaque par un changement essentiellement de surface, tandis qu'un glacis produit la couleur dans son volume. Posées sur un fond blanc, les couches de glacis donnent l'impression qu'une lumière diffuse provient de ce fond.

L'aspect optique a un rôle essentiel dans la technique picturale mais aussi dans l'iconographie de Van Eyck. L'étude de la propagation de la lumière dans les glacis permettra d'accéder à une quantification de l'apparence et à une meilleure connaissance de la technique picturale du peintre que les conservateurs et restaurateurs d'art pourront exploiter.

L'exemple de Van Eyck et des Primitifs Flamands sert donc de point de départ à notre étude. Pour la partie expérimentale, nous avons étudié des échantillons réalisés par un peintre contemporain dont la technique de réalisation est très proche de celle des Primitifs Flamands. En effet il est nécessaire de travailler à partir d'échantillons dont la composition est connue et pour lesquels il est possible de faire varier la nature du fond et le nombre de couches.

Ainsi la connaissance de la constitution des glacis utilisée par les Primitifs Flamands et reproduite par le peintre contemporain va nous permettre d'établir un modèle physique, dans le but de simuler l'aspect visuel des glacis.

Compléments : reproductions d'œuvres de Van Eyck

Les reproductions des œuvres de Van Eyck présentées ici proviennent tous de l'ouvrage *Tout l'œuvre peint de Van Eyck*, Les classiques de l'Art, © 1969, Flamarion, Paris.

Figure 1. 4 : *portrait de l'homme au turban rouge* – Londres, National Gallery peut-être un autoportrait du peintre

Figure 1. 5 : signature « Johannes de Eyck fuit hic » - détail du *Portrait des époux Arnolfini.*

Figure 1. 6 : *Le polyptyque de l'agneau mystique* – 1432 - Gand, Cathédrale de Saint-Bavon. Fermé et ouvert (environ 400 x 540)

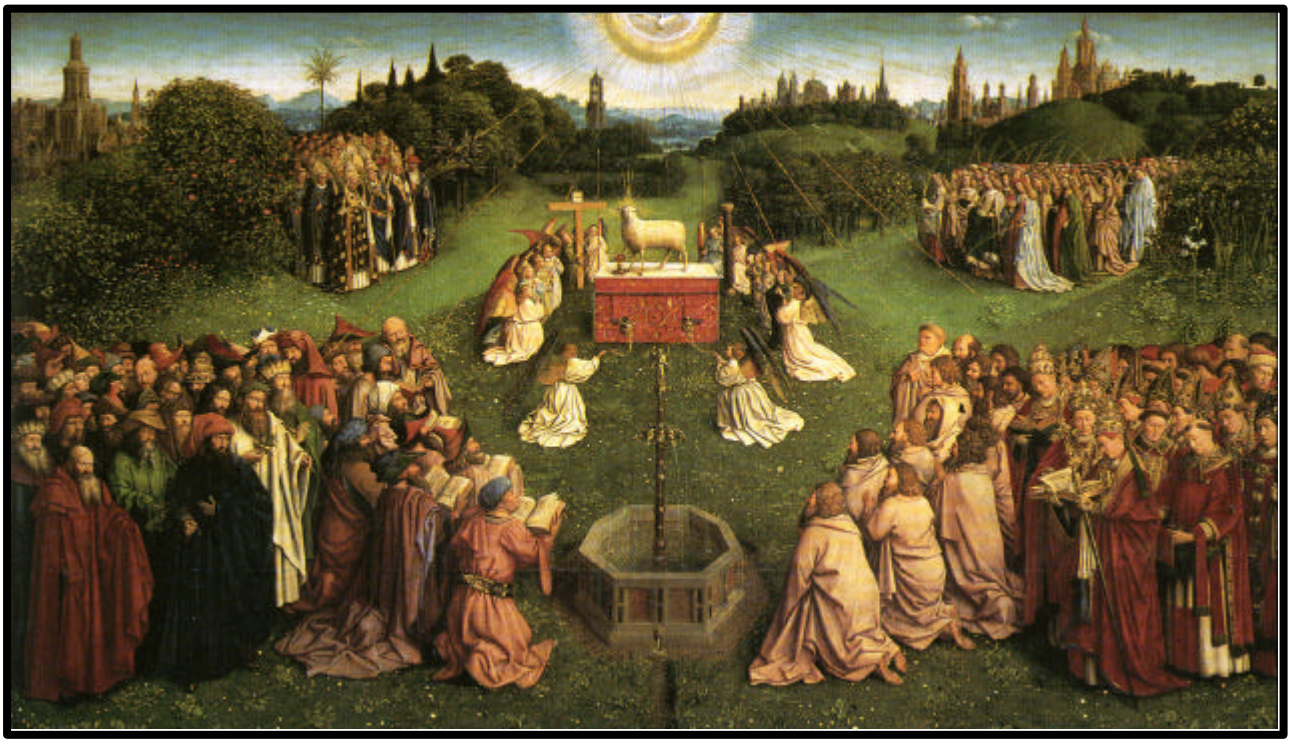


Figure 1. 7 : *Le polyptyque de l'agneau mystique* – 1432 - Gand, Cathédrale de Saint-Bavon. Panneau central

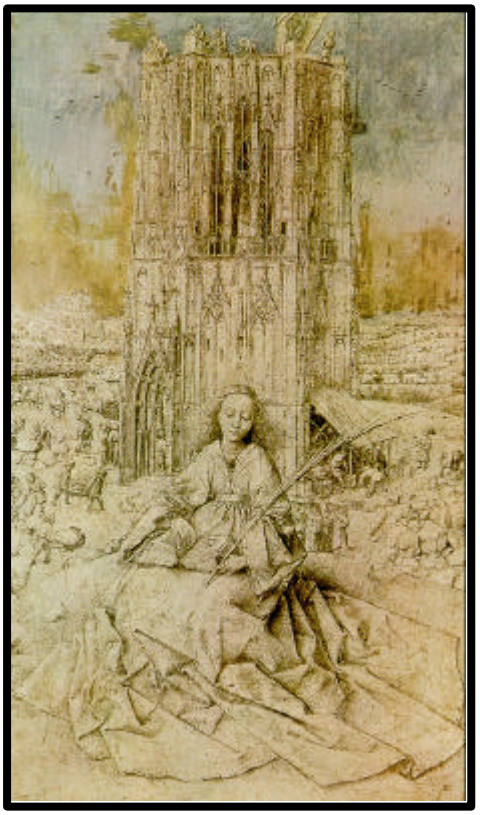


Figure 1. 8 : de gauche à droite et de haut en bas :
***Sainte Barbe* – 1437 - Anvers, Musée Royal des Beaux-Arts (31x18)**
***Portrait des époux Arnolfini* – 1434 - Londres, National Gallery (81,8x59,9)**
***La Vierge de Lucques* – 1436 - Francfort, Staedelsches Kunstinstitut (65,5x49,5)**
***La Vierge à la fontaine* – 1439 - Anvers, Musée Royal des Beaux-Arts (19x12,2)**

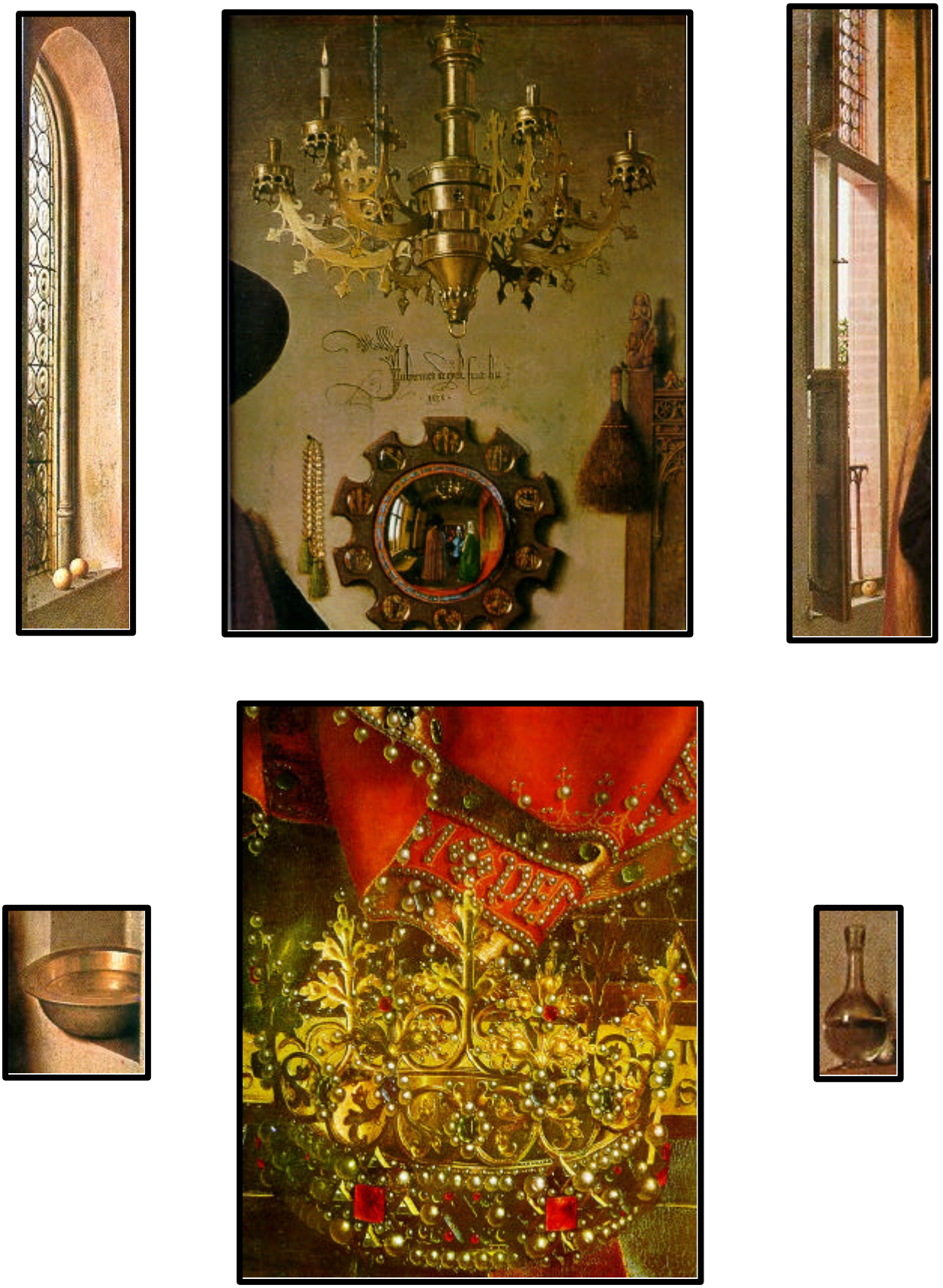


Figure 1. 9 : détails extraits des tableaux précédents illustrant « l'art de la réflexion » dans les tableaux de Van Eyck : réflexion métallique, réflexion par un miroir, réflexion/transmission à travers un milieu transparent ou translucide…

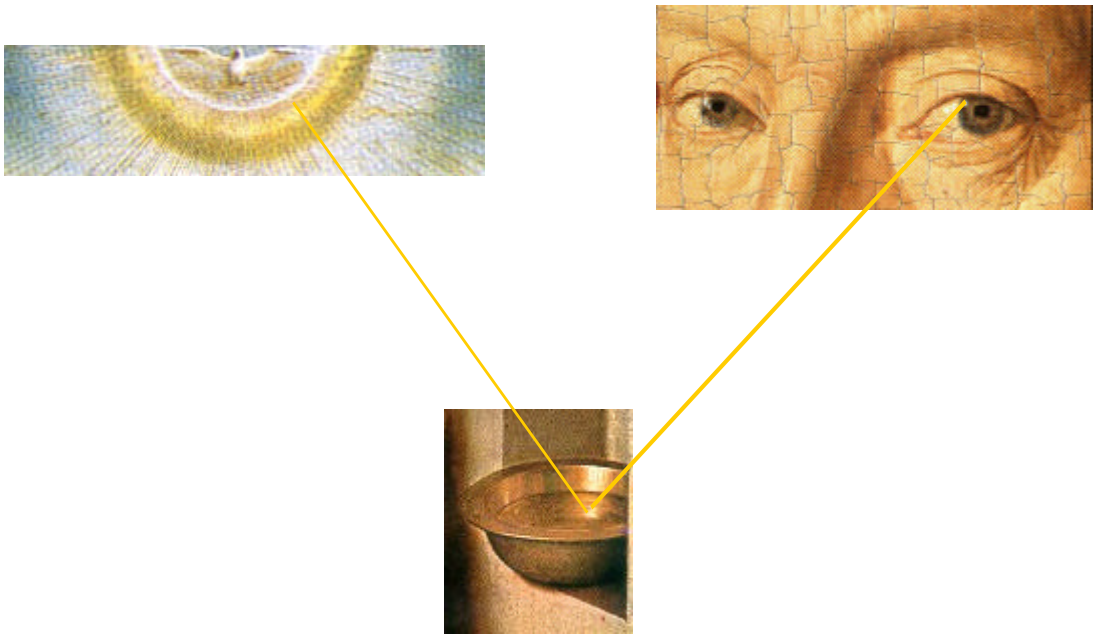


Figure 1. 10 : détails extraits des tableaux précédents illustrant les interactions lumière / matière /œil

Figure 1. 11 : détails extraits des tableaux précédents présentant les drapés de Sainte Barbe (dessin préparatoire), de la Vierge à la fontaine, de la Vierge de Lucques et de l'épouse Arnolfini. Les zones les plus sombres correspondent à une épaisseur de glacis plus importante.

Références bibliographiques

[BEG81] **Beguin,A (Ed.) (1981)** : *Dictionnaire technique de la peinture*. 3 vols. André Beguin, Paris.

[BEN66] **Benezit,E (1966)** : *Dictionnaire des peintres, sculpteurs et graveurs*. Vol. 3. 12 vols. Librairie Gründ, Paris.

[BRI84] **Brinkman,PWF ; Kockaert,L ; Maes,L ; Maschelein-Kleiner,L ; Robaszinski,F ; Thielen,E (1984)** : *Het lam Godretable van Van Eyck een heronderzoek naar de materialen en schildermethoden. 1. De plamuur, de isolatielaag, de tekening en de grond tonen*. Bulletin de l'IRPA 20, 137-166.

[BRI88] **Brinkman,PWF ; Kockaert,L ; Maes,L ; Thielen,E ; Wouters,J (1988)** : *Het lam Godsretabel van Van Eyck een heronderzoek naar de materialen en schildermethoden. 2. De hoofdkleuren blauw, groen, geel en rood*. Bulletin de l'IRPA 22, 26-49.

[BUS29] **Busset, M (1929)** : La technique moderne du tableau. Librairie Delagave, Paris.

[COR52] **Coremans,p ; Gettens,RJ ; Trissen,J (1952)** : *La technique des "Primitifs Flamands"*. studies in conservation 1, 1-26.

[COR53] **Coremans,P ; Thissen,J (1953)** : *Matériaux originaux et technique picturale eyckienne*. In: L'agneau mystique au laboratoire - Les Primitifs Flamands, III. Contribution à l'étude des Primitifs Flamands. Centre National des Recherches " Primitifs flamands", Bruxelles, 69-76.

[DEL88] **Delcroix,G ; Havel,M (1988)** : *phénomènes physiques et peinture artistique*. Erec, Paris.

[GAR90] **Garcia,P (1990)** : *Les métiers du peintre*. Dessain et Tolra, Paris.

[GRA76] **Van De Graaf,JA (1976)** : *Development of oil paint and the use of metal plates as a support*. In: Conservation and restoration of pictorial art. (IIC Congress on Conservation of Paintings and the Graphic Arts, Lisbon) Butterworths, London, 43-53.

[KIR97] **Kirby,J ; White,R and al (1997)** : *Methods and materials of Northern European painting*. National Gallery Technical Bulletin 18, 34-52 ; 68-86.

[KOC73] **Kockaert,L (1973)** : *Note sur les émulsions des Primitifs Flamands*. Bulletin de l'IRPA XIV, 133-139.

[KOC79] **Kockaert,L ; Verrier,M (1979)** : *Application des colorations à l'identification des liants de Van Eyck*. Bulletin de l'IRPA XVII, 122-126.

[KOC90] **Kockaert,L (1990)** : *The altarpiece of the holy sacrament by Dieric Bouts in Louvain. A re-examination of the paint samples*. Bulletin de l'IRPA 23, 201-209.

[MAR86] **Maroger,J (1986)** : *A la recherche des secrets des grands peintres*. Dessain et Tolra, Paris.

[MAR98] **Martin,E ; Eveno,M ; Ressort,C (1998)** : *L'ornementation métallique et ses altérations*. Techne 7(Art et Chimie : la couleur), pp 105-108.

[MEL91] **Melion,WS (1991)** : *Shaping the Netherlandish canon – Karel van Mander's Schilder-Boeck*, The University of Chicago Press, Chicago.

[PAN92] **Panofski,E (1992)** : *Les Primitifs Flamands*. Hazan, Paris.

[PER85] **Périer d' Ieteren,C (1985)** : *Colyn de Coter et la technique picturale des peintres flamands du XVe siècle*. Lefrebvre & Gillet, Bruxelles.

[PHI53] **Philippot (1953)** : *Vision et execution eyckienne*. In: L'agneau mystique au laboratoire - Les Primitifs Flamands, III. Contribution à l'étude des Primitifs Flamands. Centre national des recherches "Primitifs Flamands", Bruxelle, 94-97.

[PHI90] **Philippot,P (1990)**: *Style et technique dans la peinture flamande du XVe siècle*. In: Préserver l'art - Restaurer l'œuvre. Une vision humaniste. (Ed: C. Périer d'Ieteren), 235-246.

[RON56] **Ronchy,V (1956)** : *Histoire de la lumière*. Jacques Gabay, Paris.

[SCH98] **Van Schoute,R ; Verougstraete,H (1998)** : *La réalisation matérielle*. In*: Les Primitifs Flamands et leur temps.* La renaissance du livre, Tournai, Belgique, 101-115.

[VAS81] **Vasari,G (1981)** : *La vie des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes* (édition commentée sous la direction d'A. Chastel). 2nd ed. 21 vols. Tome I, p 174 et Tome III, p 383-388. Berger Levrault, Paris.

[WHI95] **Whitney,W (1995)** : *Van Eyck - La lumière et la couleur.* Thèse de doctorat, Université Paris I.

[WHI99] **Whitney,W (1999)** : *Forme et image dans* le portrait des époux Arnolfini *de Jan Van Eyck*. Conservation-restauration 11, 13-18.

[ZIL47] **Ziloty,A (1947)** : *La découverte de Jean Van Eyck*. 2nd ed. Librairie Floury, Paris.

Partie 2

Glacis : caractérisations et expériences

L'étude expérimentale réalisée sur les glacis va permettre de caractériser leur aspect visuel. Celle-ci est effectuée à partir de glacis peints par le peintre contemporain Jean-Pierre Brazs qui met en œuvre une technique voisine de celle des Primitifs Flamands. Des nuanciers constitués de 1 à 13 couches de glacis sur différents fonds permettent d'étudier l'influence de l'épaisseur du glacis ou celle de la nature du fond sur les flux lumineux recueillis (**I. Nuanciers de Jean-Pierre Brazs**). Afin d'avoir des échantillons comparables, des contraintes ont été imposées au peintre : la nature du pigment, la concentration pigmentaire, la technique de pose, le temps de séchage entre chaque couche devaient être identiques.

Par des techniques d'analyse (spectrophotométrie, microscopie optique et électronique à balayage, analyse élémentaire à l'aide d'un accélérateur de particules), la matière picturale de ces nuanciers peut être caractérisée (composition chimique, répartition des pigments dans la couche picturale) (**II. Caractérisations du pigment et de sa répartition dans la couche**). Cette caractérisation des couches de glacis est indispensable afin d'établir une modélisation de celles-ci. Il est important de souligner que certaines informations sont obtenues à l'aide de méthodes non destructives et donc applicables directement aux œuvres d'art.

En outre par la goniospectrophotométrie, il est possible de caractériser optiquement la matière picturale ainsi que les flux lumineux recueillis sous un éclairage collimaté. La répartition angulaire et spectrale de la lumière diffusée et réfléchie est obtenue à l'aide de méthodes également non destructives et sans contact. Les mesures en rétrodiffusion au C2RMF sont particulièrement adaptées aux œuvres d'art car l'appareil est portable et n'impose aucune limitation sur la taille ou l'orientation de l'échantillon. Pour les mesures bidirectionnelles au Laboratoire d'Optique du Solide de Paris VI, les contraintes mécaniques limitent la taille de l'échantillon mais l'information obtenue est beaucoup plus complète. L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté ici (**III. Mesures spectrales en rétrodiffusion et bidirectionnelles**) et permet de quantifier le comportement optique des glacis.

I. Nuanciers de Jean-Pierre Brazs

Le peintre Jean-Pierre Brazs a réalisé les échantillons selon une technique ancienne utilisée par les Primitifs Flamands, à savoir : dispersion de pigments dans un médium constitué d'huile de lin cuite, de résine et de solvant. Avec une rigueur, que l'on peut qualifier de scientifique, le peintre a noté les différentes étapes de son travail et les matériaux qu'il a utilisés. Il a fixé les conditions « expérimentales » de réalisation des glacis afin que les échantillons soient comparables. Ainsi, l'influence du fond et de l'épaisseur du glacis seront étudiées, toute chose égale par ailleurs.

I.1. Réalisation de la matière picturale

Le schéma suivant présente les différentes étapes de la préparation de la matière picturale décrite ci-dessous.

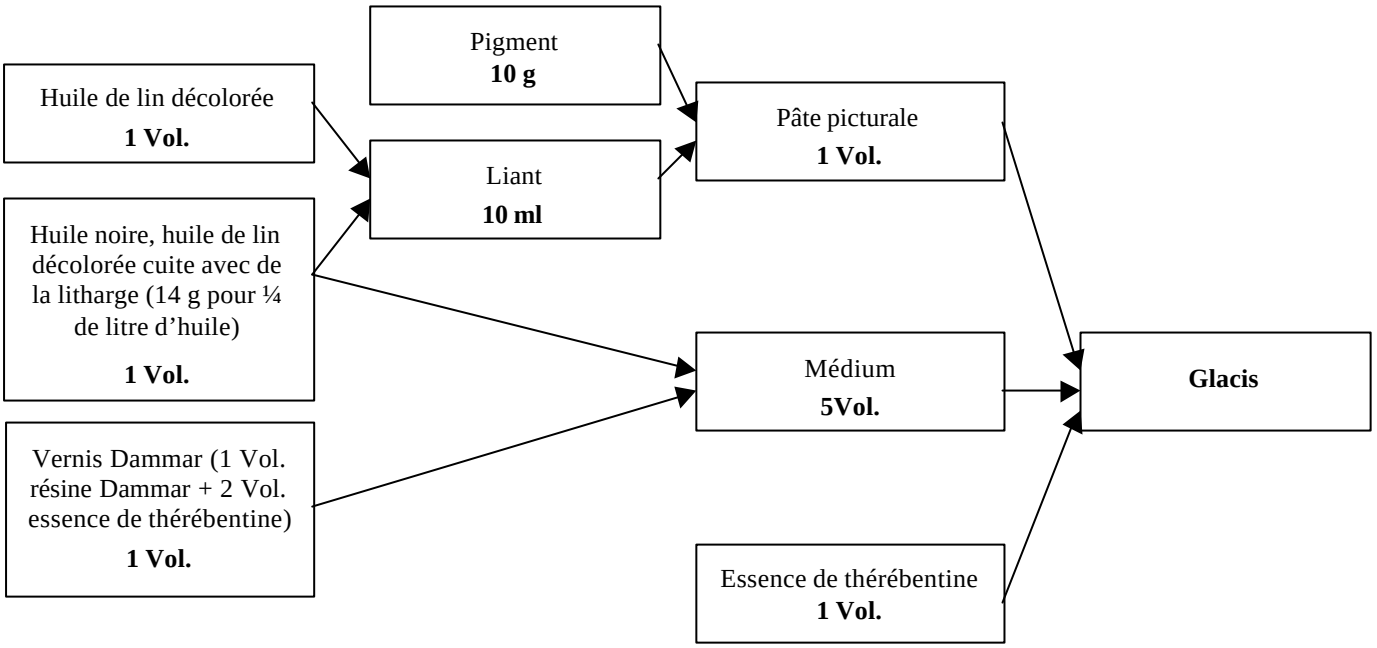


Figure 2. 1 : préparation de la matière picturale

Une préparation blanche est préalablement appliquée en plusieurs couches sur des supports de bois. Il s'agit de blanc de Meudon (carbonate de calcium, $CaCO_3$) mélangé à de la colle de peau. La quantité de colle permet de régler la porosité de la préparation. Il est nécessaire d'appliquer plusieurs couches afin que la préparation soit opaque. Celle-ci a été ensuite polie plusieurs fois afin d'obtenir une surface lisse favorisant l'aspect brillant des glacis et facilitant leur application. Pour cette opération de ponçage, Jean-Pierre Brazs utilise d'abord du papier de verre puis de la pierre ponce en poudre appliquée avec un chiffon.

Pigment

Le pigment employé est le vert émeraude, oxyde de chrome hydraté ($Cr_2O_3,2H_2O$). Ce pigment avait été utilisé par le peintre pour une série d'œuvres, comme celle de la Figure 2. 2.

Figure 2. 2 : *Paysage,* J-P. Brazs - Photo O. Guillon ©C2RMF

Liant

Le liant utilisé est obtenu par mélange d'huile de lin décoloré et d'huile noire, huile de lin cuite avec de la litharge (PbO). La présence de plomb renforce la siccativité de l'huile de lin. La cuisson permet d'obtenir une huile plus visqueuse. Ensuite, le dosage huile noire / huile décolorée permet au peintre de régler finement la siccativité de sa peinture.

Pâte picturale

La pâte picturale est préparée en broyant les pigments avec ce liant.

Médium

Jean-Pierre Brazs utilise ensuite un « médium », liant complémentaire assurant un apport de résine. Celle-ci permet d'obtenir des films plus durs et plus brillants. Le médium est ici constitué de vernis Dammar (résine naturelle triterpénique Dammar + essence de Térébenthine comme solvant) et d'huile noire.

Réalisation finale des glacis

La pâte picturale mélangée au médium permet d'obtenir la préparation pour les glacis.

Les matériaux utilisés par le peintre ne sont pas typiques des Primitifs Flamands : l'utilisation de la résine Dammar ou du pigment vert d'oxyde de chrome hydraté est bien ultérieure. Cependant la réalisation technique associant résine et huile cuite est tout à fait comparable à celle des Primitifs Flamands. Quant à la litharge, elle fut introduite par Antonello De Messine vers 1450 afin de réduire le temps de séchage **[MAR86]**.

I.2. Application des glacis sur la préparation

Les techniques d'application des glacis habituellement employées par Jean-Pierre Brazs sont variées : utilisation d'un pinceau en éventail pour lisser la couche, d'un autre pinceau pour

enlever de la matière... Cependant, pour ces échantillons, la composition et la pose des glacis sont restées identiques quelle que soit la couche. En pratique, le peintre doit généralement respecter ce que Michel Garcia **[GAR90]** appelle la « règle de la porosité décroissante ». Pour comprendre cette règle, il est nécessaire d'exposer les points suivants (dans ce qui suit, le terme liant signifie liant + médium) :

- La porosité dépend pour beaucoup du rapport de concentration pigment / liant. Plus la proportion de liant de la matière picturale est importante, moins la couche est poreuse.
- La couche du dessous doit être suffisamment poreuse pour assurer une bonne liaison entre couches et la couche du dessus doit être assez riche en liant afin qu'une partie de celui-ci assure l'accrochage avec celle du dessous.

Un peintre peut donc poser une matière picturale très riche en liant sur une couche picturale pauvre en liant mais l'inverse est pratiquement impossible. Il doit essayer de travailler en utilisant une proportion de liant croissante sachant qu'une partie est destinée à accrocher la couche inférieure.

Cette règle de porosité décroissante a d'autres conséquences : les couches supérieures auront tendance à être plus fluides, plus transparentes et plus brillantes car le liant est en plus grande quantité. D'autre part, en travaillant ainsi, les premières couches d'ébauche sèchent plus rapidement que les couches finales plus travaillées. Cette « siccativité décroissante » correspond souvent à une attente du peintre.

Cette règle pratique de « porosité décroissante »» n'a pas été respectée ici afin de maintenir la composition du glacis constante : toutes les couches ont la même concentration. Chaque couche de glacis est posée de la même manière toutes les 24 heures : avec la brosse martre n°18, étalement en une passe bas-haut et enlèvement du surplus en deux passes gauche-droite avec brosse essuyée. On peut alors supposer que l'épaisseur de chaque couche et l'état de surface de la dernière couche sont relativement identiques.

Les seuls éléments modifiés sont donc le nombre de couches (de 0 à 13) et la nature des fonds : soit diffus de couleur blanche, bleue, jaune, noire ou rouge, soit réfléchissant sur des feuilles d'or polies ou non polies.

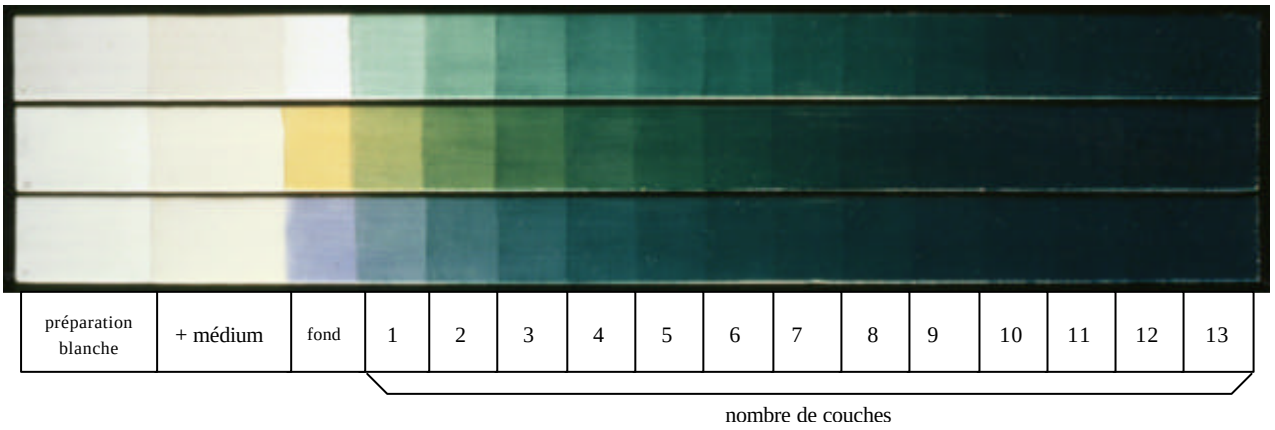


Figure 2. 3 : nuanciers réalisés par Jean-Pierre Brazs - (©C2RMF, photo : O. Guillon)
1 à 13 couches de glacis sur des fonds blanc, jaune et bleu

II. Caractérisations du pigment et de sa répartition dans la couche picturale

La réalisation des nuanciers par le peintre a permis de rassembler déjà un certain nombre d'informations comme la concentration pigmentaire. Pour arriver à la modélisation d'une couche de glacis, d'autres caractéristiques (nature, taille, répartition des pigments) sont nécessaires. Pour cette raison, il est intéressant d'effectuer des prélèvements et de les observer au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Cependant du fait de leur récente réalisation (le séchage complet d'une peinture à l'huile nécessite plusieurs années), les nuanciers constituent un matériau fragile ce qui rend délicates les coupes stratigraphiques. Surtout, il s'agit de proposer des analyses qui soient directement applicables pour des œuvres d'art. C'est pourquoi les mesures non destructives sont privilégiées :

- les pigments en poudre sont identifiés par spectophotométrie ;
- la répartition des pigments est étudiée à l'aide d'analyses réalisées avec l'accélérateur de particules du C2RMF, ce qui est novateur pour un matériau fragile et fortement organique.

II.1. Caractérisation du pigment vert émeraude

Une identification du pigment est possible à l'aide de la spectrophotométrie en utilisant une base de données spectrales (cf. **[DUP02]**, **[SIM00]**). Dans ce but, les spectres de plus de 100 pigments en poudre ont été enregistrés en évitant toute influence :

- du fond : les mesures sont réalisées pour une épaisseur de pigments en poudre suffisante ;
- d'effet de surface : les pigments sont tamisés et les spectres sont enregistrés pour une configuration angulaire éloignée de la direction spéculaire (en pratique, configuration en rétrodiffusion à 22°).

Dans ces conditions, les spectres enregistrés constituent des signatures spectrales des pigments. Le spectre de réflectance d'une matière picturale inconnue peut être comparé aux spectres de cette base de données par un logiciel écrit sous IDL.

Le pigment vert émeraude utilisé provient du pigmentier allemand Kremer. Aucun pigment de cette entreprise n'avait été enregistré à cette date dans la base de données de pigments. La figure suivante donne le résultat de la reconnaissance automatique sur le spectre du pigment en poudre.

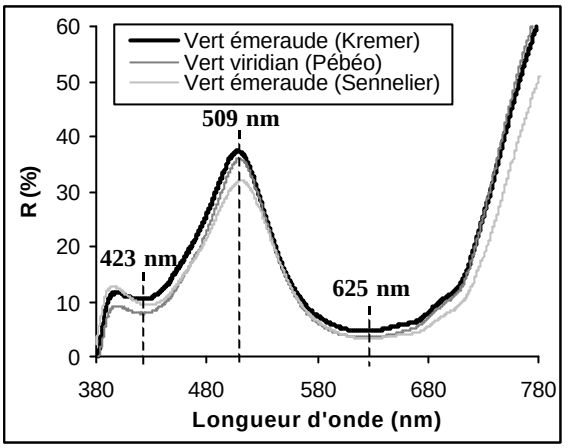


Figure 2. 4 : spectres de réflectance mesurés pour un angle de rétrodiffusion de 22° pour des pigments en poudre. Comparaison entre le pigment vert émeraude de Kremer utilisé et les pigments de la base de données : vert émeraude de Sennelier et vert viridian de Pébéo
Ecart quadratique moyen : $e_{Kremer®\ Pébéo}$=1,8 %, $e_{Kremer®\ Sennelier}$=4,4 %

Le vert émeraude et le vert viridian des pigmentiers français respectivement Sennelier et Pébéo sont reconnus par le programme de comparaison. Les spectres ne sont pas exactement identiques : il est probable que les industriels aient ajouté aux pigments des charges différentes. Cependant les caractéristiques spectrales, en particulier les différents extrema locaux (423, 509 et 625 nm), sont identiques. Le pigment utilisé, seul centre coloré des glacis étudiés, est le pigment vert émeraude moderne appelé aussi viridian : il s'agit de l'oxyde de chrome hydraté $Cr_2O_3,2H_2O$. La figure suivante montre que cette méthode spectrophotométrique permet de distinguer facilement ce pigment de l'oxyde de chrome non hydraté, Cr_2O_3. En particulier, le principal maximum est décalé à 535 nm.

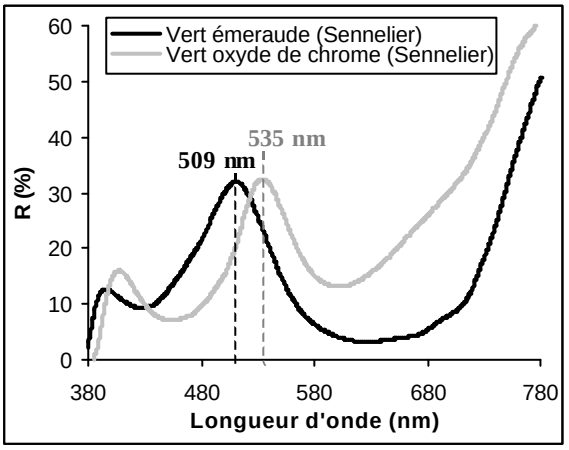


Figure 2. 5 : spectres de réflectance mesurés pour un angle de rétrodiffusion de 22° pour des pigments en poudre. Comparaison entre l'oxyde de chrome hydraté (vert émeraude) ou non hydraté (vert oxyde de chrome) de Sennelier

Seules des méthodes d'analyses structurales telles que la diffraction par rayon X peuvent donner un résultat identique mais sont plus lourdes à mettre en œuvre. Les analyses élémentaires par EDS (energy dispersive spectrometry) au MEB ou par PIXE (Particle Induced X-ray Emission) indiquent que le pigment est composé de chrome et d'éléments organiques mais ne peuvent conclure sur la structure du pigment.

Le pigment Kremer utilisé est donc bien de l'oxyde de chrome hydraté.

II.2. Répartition des pigments dans le glacis

Cette étude fait l'objet d'un article accepté dans Journal of Trace and Microprobe Techniques en juillet 2002 **[SIM02]**.

II.2.a. Observations par microscopie optique

Par observation directe de la surface des différents échantillons au microscope optique (sans prélèvement), on constate que la répartition superficielle du pigment est relativement homogène. La figure suivante reproduit cette observation pour 1 et 4 couches de glacis apposées sur un fond blanc.

En conservant le même éclairage et le même grossissement, il est possible de comparer la quantité globale de pigments quand le nombre de couches augmente. Par traitement d'image (seuillage), les pigments et le médium sont séparés en pixels respectivement noirs et blancs.

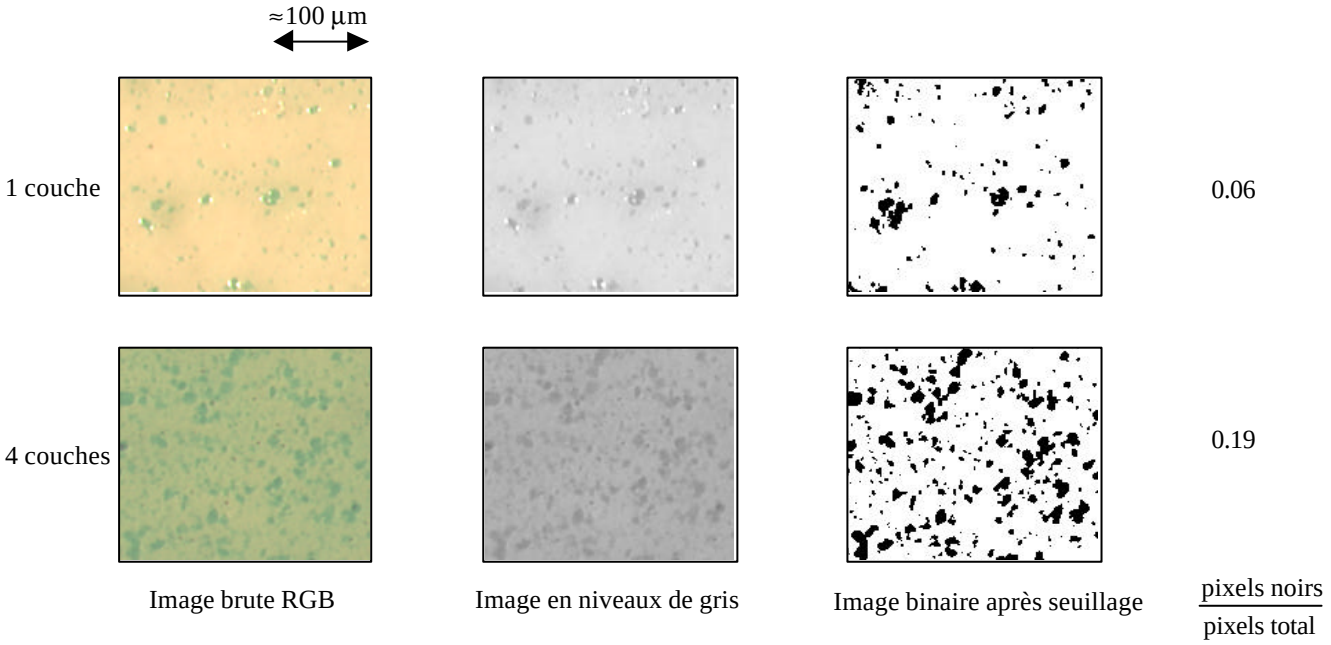


Figure 2. 6 : observation au microscope optique pour 1 et 4 couches
Traitement d'image afin de quantifier le rapport pigment / liant

La détection des pigments devient difficile pour un nombre plus important de couches car les grains de pigments sont moins bien séparés individuellement. Ce traitement montre cependant que le rapport entre la surface des pigments et la surface totale augmente de manière proportionnelle avec le nombre de couches.

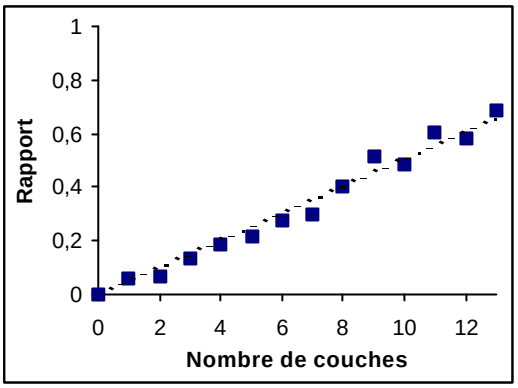


Figure 2. 7 : rapport (nombre de pixels noirs) / (nombre total de pixels) en fonction du nombre de couches

Comme le médium est transparent, ce graphe donne une information sur le nombre total de pigments. Le peintre posant des couches toujours identiques, le nombre total de pigments augmente proportionnellement avec le nombre de couches. En outre, on observe une répartition aléatoire des pigments, tant dans leur taille que dans leur position ce qui permettra de considérer, lors de la modélisation ultérieure, le glacis comme un milieu statistiquement homogène.

Pour accéder à la distribution en profondeur des pigments, il est nécessaire de prélever des micro-échantillons et faire une stratigraphie. Les prélèvements ont été réalisés sur une zone comportant 13 couches de glacis.

Il est important de souligner ici la difficulté de réaliser une coupe stratigraphique car contrairement aux peintures anciennes, la matière picturale n'est pas encore à l'état solide. La préparation des micro-échantillons pour l'observation microscopique nécessite une mise en résine, une coupe puis un polissage de la surface à observer. Ces opérations peuvent dégrader la matière picturale très fragile. Les situations suivantes ont pu être observées :

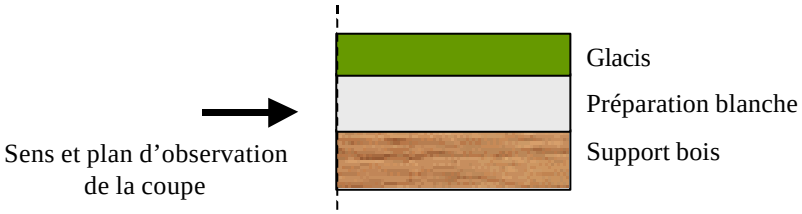


Figure 2. 8 : coupe « idéale »

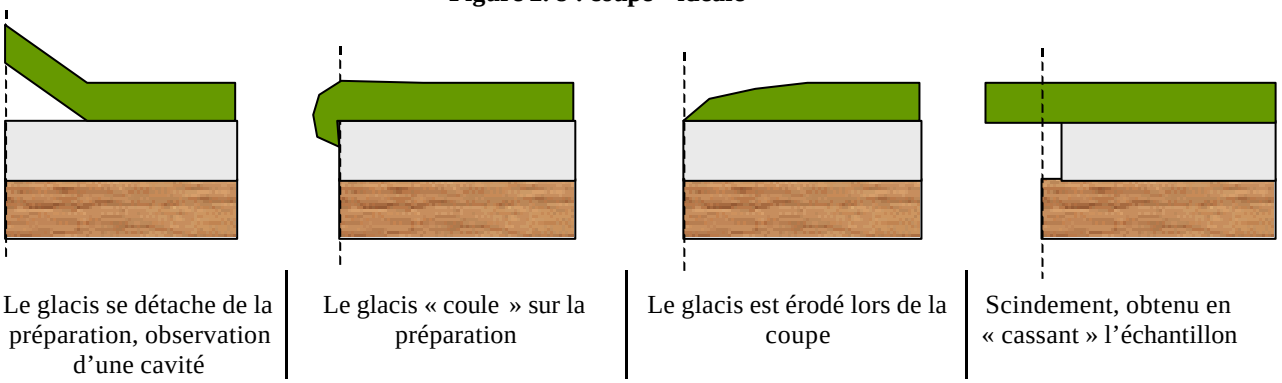


Figure 2. 9 : coupes observées

Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque l'échantillon n'est pas mis en résine. Il est coupé puis raboté et poli en un seul passage. Malgré ces précautions, on observe à certains

endroits des cavités entre la préparation et les glacis. Il est alors difficile de savoir si ces « bulles » d'air ou absences de matière sont intrinsèques à la peinture ou bien créées lors de la préparation de la coupe.

L'observation au microscope optique des coupes stratigraphiques ne permet donc pas de visualiser la répartition des pigments mais permet en revanche d'évaluer l'épaisseur de la préparation et des 13 couches de glacis.

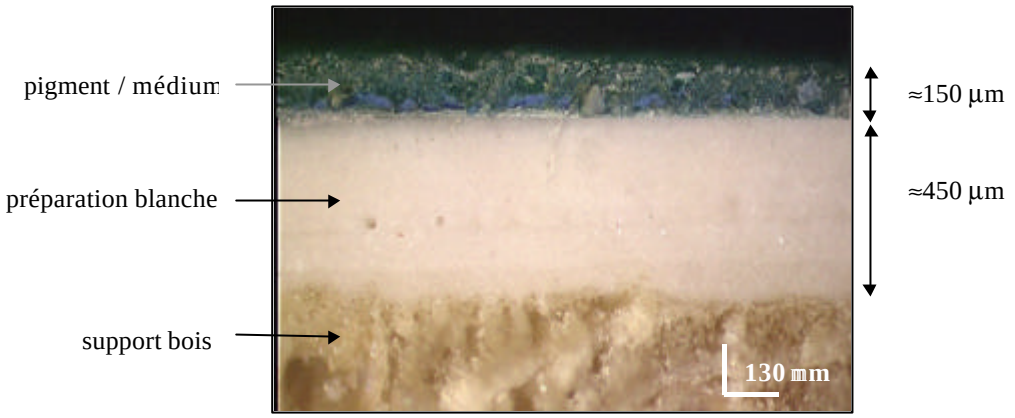


Figure 2. 10 : observation au microscope optique par réflexion pour 13 couches de glacis sur un fond blanc

En raison de la fragilité de la matière picturale, une autre technique de prélèvement est utilisée à la faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry. Un petit échantillon est enveloppé de papier aluminium, l'ensemble est plongé dans une résine (Optimal Cutting Temperature) puis dans un moule cubique. Le moule est ensuite introduit dans l'azote liquide, la résine se solidifie. On utilise enfin un microtome thermostaté à -20°C pour effectuer les coupes. La résine, toujours solide, peut être séparée de l'échantillon grâce au papier d'aluminium, ainsi elle ne contamine pas l'échantillon.

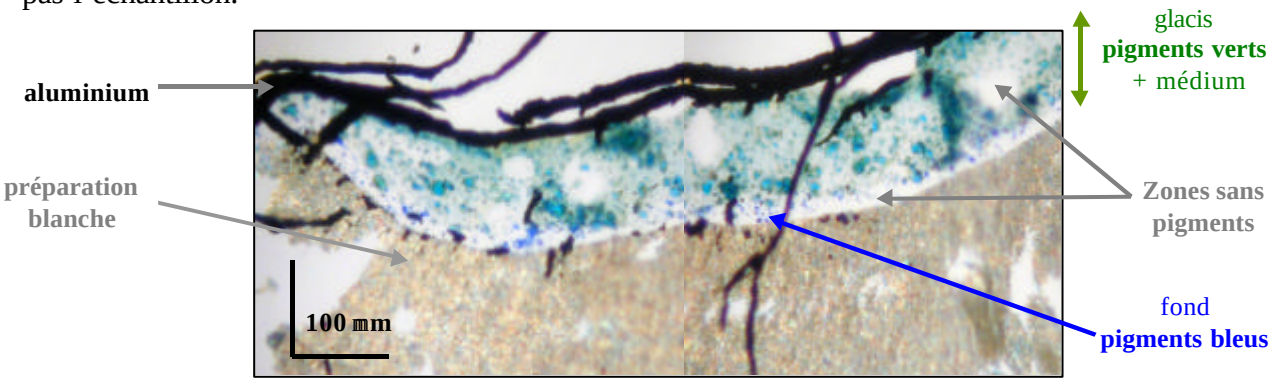


Figure 2. 11 : observation au microscope optique par transmission pour 13 couches de glacis sur un fond bleu (Optimal Cutting Temperature)
Coupe réalisée par Marine Cotte à la faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry

La coupe de quelques micromètres d'épaisseur est observée au microscope optique par transmission. Cette observation montre la répartition aléatoire des pigments. Certaines zones sans pigment à l'intérieur de la couche sont également mises en évidence sans que l'on puisse dire avec certitude s'il s'agit de liant sans pigment ou bien d'absence de matière. Une telle zone existe également entre la préparation blanche et l'ensemble fond bleu / glacis vert. Ultérieurement, nous négligerons la présence de ces quelques absences de matière dans le modèle de glacis proposé ne pouvant être certains que celles-ci sont intrinsèques à la matière picturale ou bien générées par les coupes nécessaires à l'observation. L'analyse au microscope électronique à balayage (spectrométrie par dispersion d'énergie) va permettre de quantifier la composition de ces zones.

II.2.b. Observations par microscopie électronique à balayage

L'observation stratigraphique au microscope électronique à balayage (imagerie par électron rétrodiffusé) et l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie (EDS) permet de connaître la répartition des pigments dans la couche. Elle a été réalisée sur des prélèvements comportant 13 couches de glacis sur fond blanc.

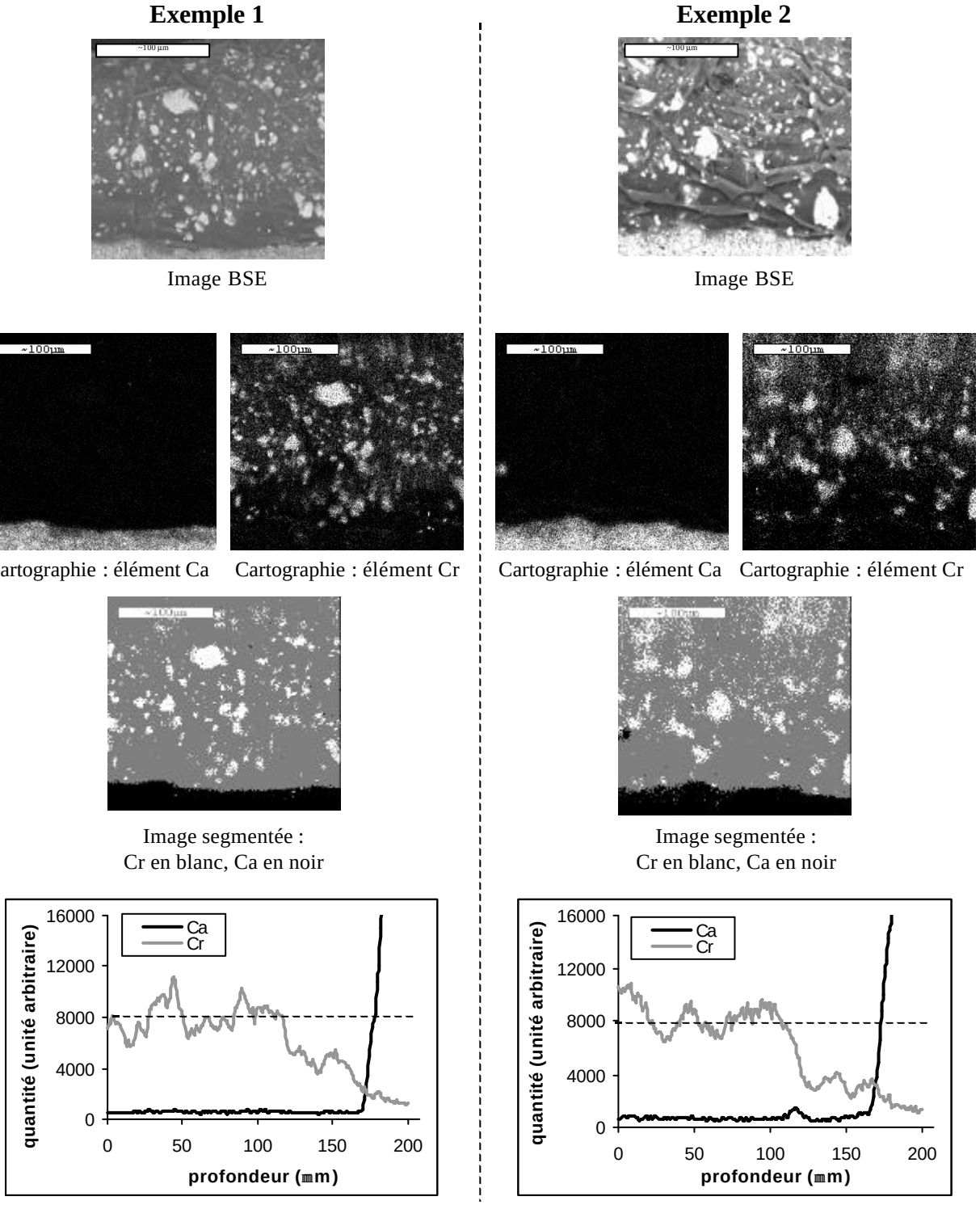


Figure 2. 12 : observation et analyse au microscope électronique à balayage pour 13 couches de glacis en deux localisations différentes

La figure précédente présente, pour deux localisations de la tranche observée :

- les images par électrons rétrodiffusés (BSE) ;
- les cartographies pour les éléments calcium (de la préparation blanche) et chrome (des pigments constitutifs du glacis) obtenues par spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) ;
- la segmentation de l'image distinguant calcium et chrome ;
- les profils verticaux cumulés réalisés sur les cartographies du calcium et du chrome. Ils donnent la répartition en profondeur des éléments.

Visuellement, aucune séparation n'est observée entre les différentes couches qui forment un seul et même milieu. Les profils de l'élément Cr selon la profondeur mettent en évidence une migration des pigments d'oxyde de chrome vers la surface. En particulier, les pigments sont deux fois plus nombreux dans une zone d'épaisseur 100 µm en dessous de la surface que dans une zone d'épaisseur 50 µm au-dessus de la préparation blanche.

Mais ces observations, réalisées à partir de prélèvements pour 13 couches de glacis, sont à confirmer sur le nuancier lui-même et quel que soit le nombre de couches.

II.2.c. Analyses PIXE et RBS

Pour avoir des informations quantitatives en fonction du nombre de couches et sans prélèvement, deux méthodes non destructives sont utilisées : l'émission de rayons X induits par bombardement de protons (méthode PIXE), et la rétrodiffusion élastique Rutherford de protons (RBS). Les expériences ont été réalisées sur l'Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE) dédié à l'étude des œuvres d'art. Plusieurs articles présentent les différents types de mesure et protocoles expérimentaux habituellement réalisés (**[MEN90]**, **[CAL96]**, **[CAL99]**).

Principe

Méthode PIXE : l'accélérateur fournit un faisceau de protons de 3 MeV. En pénétrant dans la matière à analyser, le proton éjecte un électron proche du noyau de l'atome. Le trou ainsi créé est comblé par un électron venant d'un niveau d'énergie plus important. Lors de ce réarrangement, l'atome émet un photon X par fluorescence dont l'énergie est propre à l'atome bombardé. Le spectre obtenu est constitué de raies ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$) caractéristiques des niveaux d'énergie des électrons, liés au numéro atomique Z de l'atome. Ainsi la méthode PIXE fournit une analyse élémentaire quantitative.

Méthode RBS : il s'agit de l'étude des chocs élastiques entre les protons issus de l'accélérateur et les atomes cibles de la matière. Le spectre en énergie des protons rétrodiffusés dépend de la masse de l'élément cible ainsi que de sa position en profondeur. Typiquement, l'élément le plus lourd de la cible et le plus près de la surface donnera lieu à la rétrodiffusion de protons possédant la plus forte énergie. Ainsi les spectres RBS fournissent des informations quantitatives sur la distribution en profondeur des éléments présents dans les couches superficielles.

Protocole expérimental

La particularité d'AGLAE est de permettre l'analyse non destructive des œuvres d'art. Pour cela, une ligne de mesure à faisceau extrait a été développée : le faisceau de proton généré

sous vide est extrait à l'air à travers une fenêtre ultra fine (0,1 µm) de nitrure de silicium. Cette fenêtre est à la fois résistante à la pression atmosphérique et au faisceau de protons et suffisamment fine pour minimiser la décélération des protons incidents et l'atténuation des rayons X recueillis. Pour cela, de l'hélium remplace l'air dans l'environnement du faisceau. Pour rendre l'analyse quantitative, il est nécessaire de contrôler précisément le nombre de protons incidents. Ceci est possible grâce aux rayons X émis par le silicium de la fenêtre de nitrure de silicium et collectés par un détecteur refroidi par effet Peltier.

Les méthodes PIXE et RBS ont déjà été utilisées pour étudier des peintures (**[NEE94]**, **[NEE95]**, **[NEE96]**, **[WEB98]**, **[NEE00]**). Cependant ces méthodes sont rarement appliquées aux objets contenant beaucoup de matière organique comme les liants d'une peinture à l'huile. Des précautions ont du être prises afin de réduire les risques d'endommagement liés aux effets thermiques. Les mesures sont réalisées avec un courant de protons relativement faible (70 pA) et en balayant une grande surface (5x5 mm^2) pendant environ 10 minutes. Dans les conditions expérimentales résumées ci-dessous, aucun dommage n'a été observé sous microscope optique après le bombardement protonique.

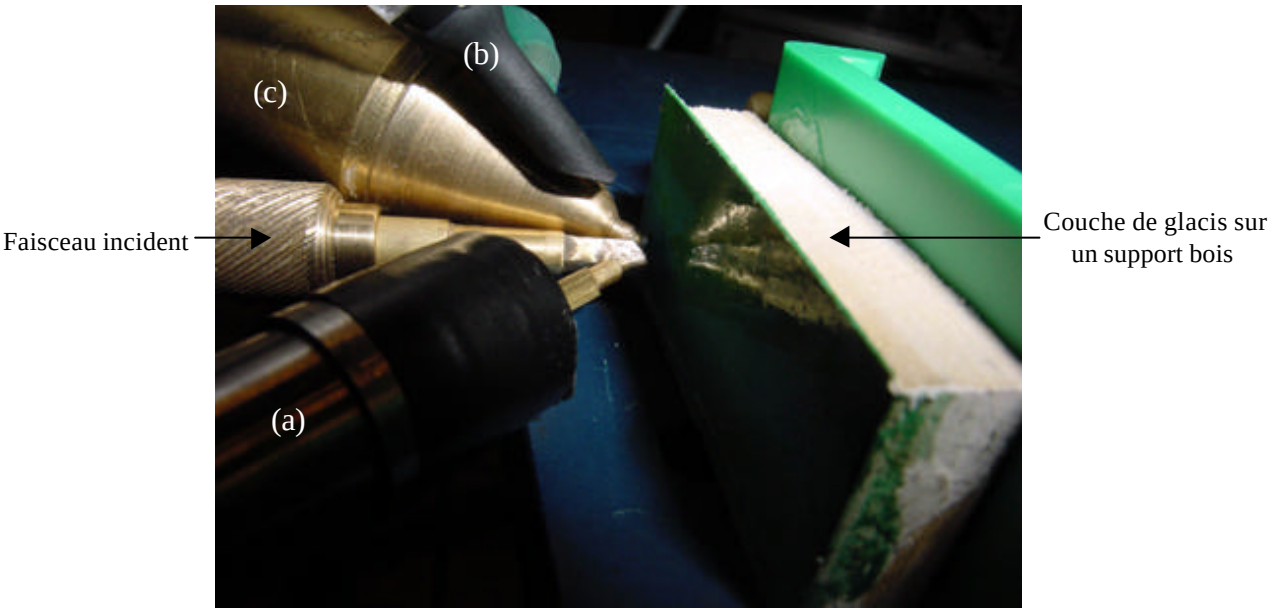


Figure 2. 13 : analyse PIXE et RBS sur des glacis (©C2RMF, photo : J. Salomon)
(La réflexion des instruments sur les glacis permet de souligner leur grande brillance)

	méthode	détecteur	fenêtre	Angle par rapport à la direction incidente
(a)	PIXE	détecteur Si(Li) basse énergie 0-15 keV	BN (0.25 µm)	45° (plan horizontal)
(b)	PIXE	détecteur Si(Li) haute énergie 3-40 keV	Be (5 µm)	45° (plan vertical)
(c)	RBS	détecteur au silicium à barrière de surface	Si_3N_4 (0.1 µm)	30° (plan horizontal)

Energie d'excitation	protons 3 MeV
Courant	70 pA
Balayage	5x5 mm^2
Temps d'acquisition	8-10 minutes
Absorbeur	He – épaisseur 3 mm, à la pression atmosphérique

Tableau 2. 1 : caractéristiques expérimentales

Il est important de préciser que les mesures PIXE et RBS ont été effectuées simultanément au même endroit. Ce fut une innovation et une amélioration certaine pour l'étude de surfaces inhomogènes comme c'est souvent le cas avec les œuvres d'art.

II.2.d. Analyse élémentaire globale

L'analyse PIXE des éléments majeurs permet d'identifier les éléments inorganiques de la peinture. Les deux figures suivantes (séparées en deux domaines d'énergie [3,6-6,2] keV et [6,2-12,7] keV) superposent les spectres PIXE dans quatre cas : fond blanc seul, médium sur le fond blanc, une et deux couches de glacis sur le fond blanc.

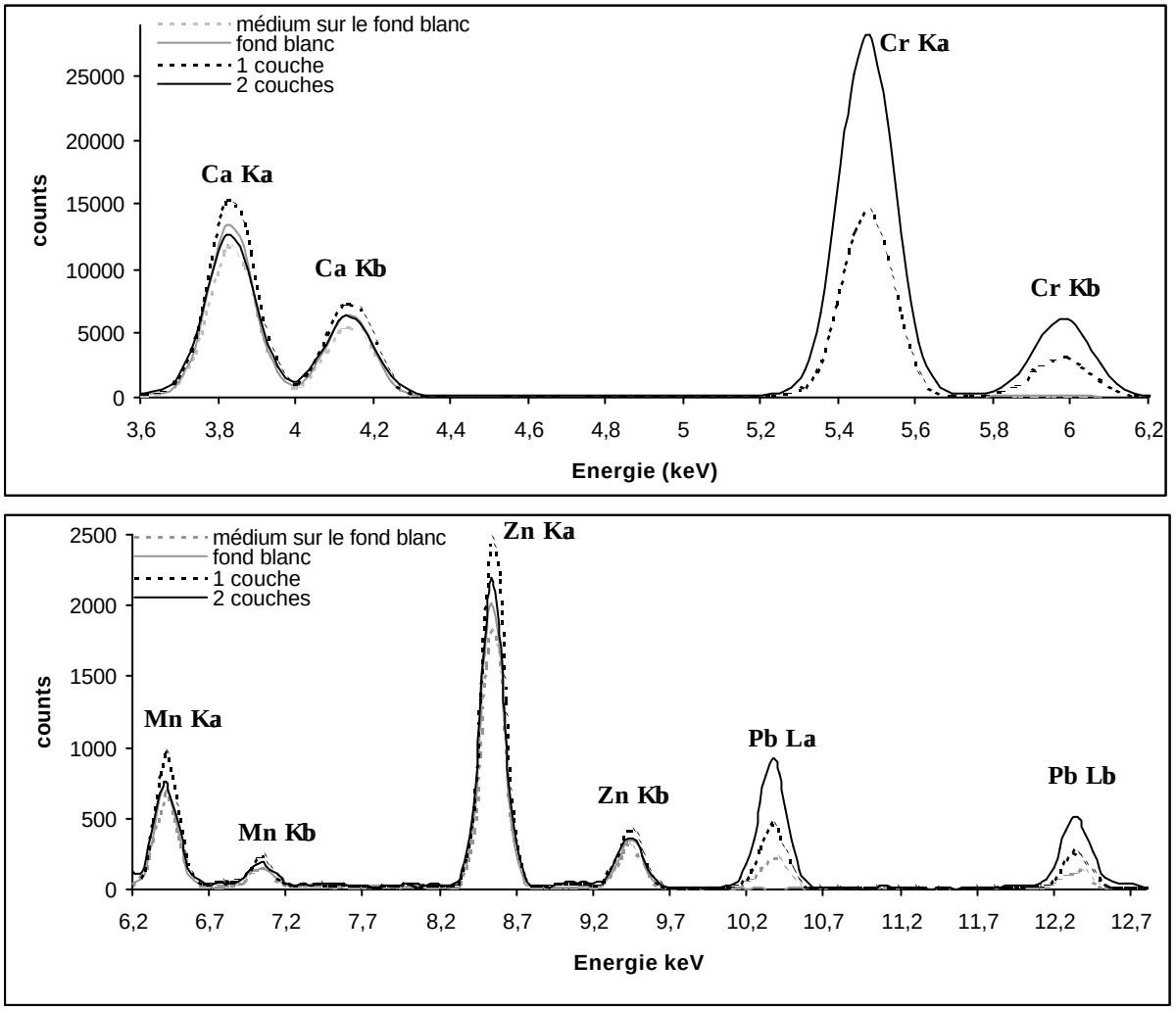


Figure 2. 14 : spectres PIXE (fond blanc, médium sur fond blanc, 1 et 2 couches de glacis) énergie des protons incidents à 3 MeV, détection des rayons X à 45° de la direction incidente

La quantité de calcium détectée (radiations Kα et Kβ à 3,8 et 4,15 keV) provenant du fond est à peu près la même dans les quatre cas. Les spectres montrent la présence de manganèse (radiations Kα et Kβ à 6,4 et 7,05 keV) et de zinc (radiations Kα et Kβ à 8,5 et 9,45 keV) comme impuretés du fond blanc. Pour tous les éléments du fond blanc – Ca, Mn et Zn – l'intensité des rayons X mesurée par l'intégrale des pics décroît avec le nombre de couches car le fond blanc se trouve de plus en plus en profondeur.

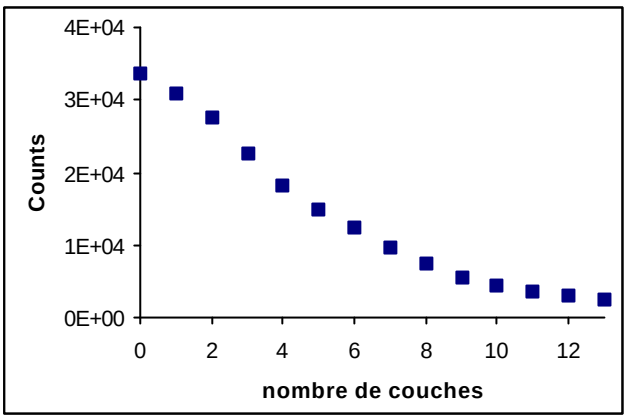


Figure 2. 15 : intégrale du pic du Ca Ka autour de 3,8 keV en fonction du nombre de couches

Cependant, en raison de la faible atténuation des rayons X par la matière organique, le calcium est détecté même pour 13 couches, soit pour une profondeur d'environ 150 µm. Par conséquent, les composants élémentaires des glacis sont également détectés avec une atténuation négligeable quelle que soit leur position en profondeur. Une telle analyse ne peut donc pas quantifier leur répartition en fonction de leur profondeur dans le glacis mais seulement leurs concentrations globales. Par exemple, les intégrales des pics de Cr (radiations Kα et Kβ à 5,5 et 6 keV) et de Pb (radiations Kα et Kβ à 10,4 et 12,4 keV) obtenus sur l'échantillon contenant deux couches de glacis sont deux fois plus importantes que celles obtenues sur une couche (rappelons que le chrome provient du pigment et le plomb de la litharge du médium).

La figure suivante montre la proportionnalité de l'intégrale du pic de Cr Kα en fonction du nombre de couches.

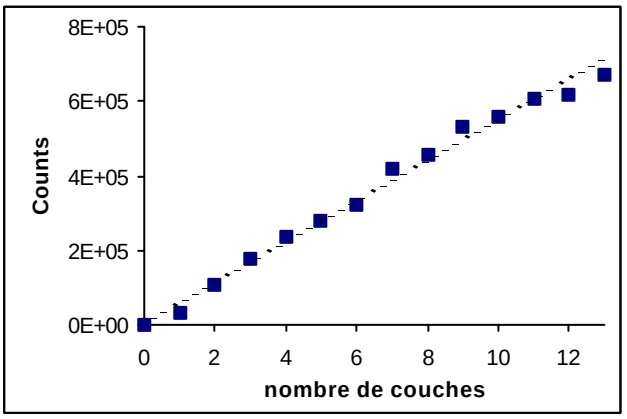


Figure 2. 16 : intégrale du pic du Cr Ka autour de 5,5 keV en fonction du nombre de couches

La concentration de chrome et donc de pigment croit linéairement avec le nombre de couches. Ceci confirme les observations de surface en microscopie optique et prouve la capacité du peintre à appliquer toujours la même quantité de pigment pour chaque couche. Toutefois les

mesures PIXE ne fournissent que des informations globales sur ces concentrations. Il faut donc utiliser une autre technique pour connaître la répartition en profondeur des pigments dans les différentes couches de glacis. Il a été fait appel alors à la méthode RBS.

II.2.e. Distribution élémentaire en profondeur

Il est possible d'avoir des informations qualitatives par des mesures PIXE (**[WEB98]**, **[NEE00]**) sur la répartition en profondeur de chaque élément. En diminuant l'énergie du faisceau de proton pour une configuration angulaire donnée ou en augmentant l'angle d'incidence (défini par rapport à la normale de l'échantillon) pour une énergie donnée, la contribution des éléments les plus en surface augmente.

La méthode RBS permet cependant d'obtenir des informations plus précises. Il est nécessaire de rappeler que le spectre RBS d'un matériau contenant plusieurs éléments est constitué de différents échelons correspondant à la contribution de chaque élément. Pour un élément donné, la position du front correspond aux particules rétrodiffusées à la surface et le plateau de plus basse énergie aux particules rétrodiffusées par les noyaux de cet élément situés en profondeur et par conséquent perdant de l'énergie à l'aller et au retour. La position en énergie du front dépend de la masse de l'élément. La hauteur du plateau varie avec la concentration détectée.

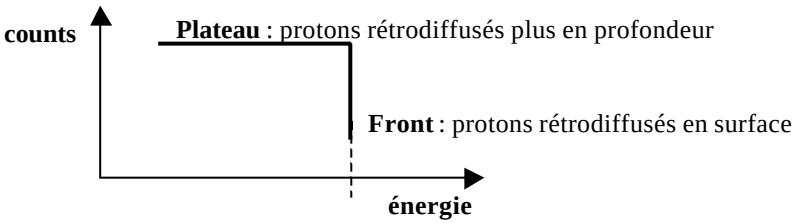


Figure 2. 17 : échelon type d'un élément donné sur un spectre RBS : front et plateau

Les éléments sont ici connus grâce à l'analyse PIXE réalisée simultanément avec le même faisceau de protons. Ces derniers ont été choisis car ils permettent d'atteindre des profondeurs plus importantes que les particules alpha. Cependant, pour des cibles contenant plusieurs éléments, les spectres sont plus difficiles à interpréter que ceux obtenus par RBS conventionnel utilisant des particules alpha :

- pour les éléments lourds et intermédiaires, les échelons des différents éléments peuvent se recouvrir en raison de la faible résolution en masse ;
- pour les éléments légers, la diffusion ne suit pas la loi de Rutherford basée sur une interaction Coulombienne et sa probabilité ne varie pas de manière uniforme avec l'énergie.

La figure suivante montre les spectres RBS dans les quatre cas précédents.

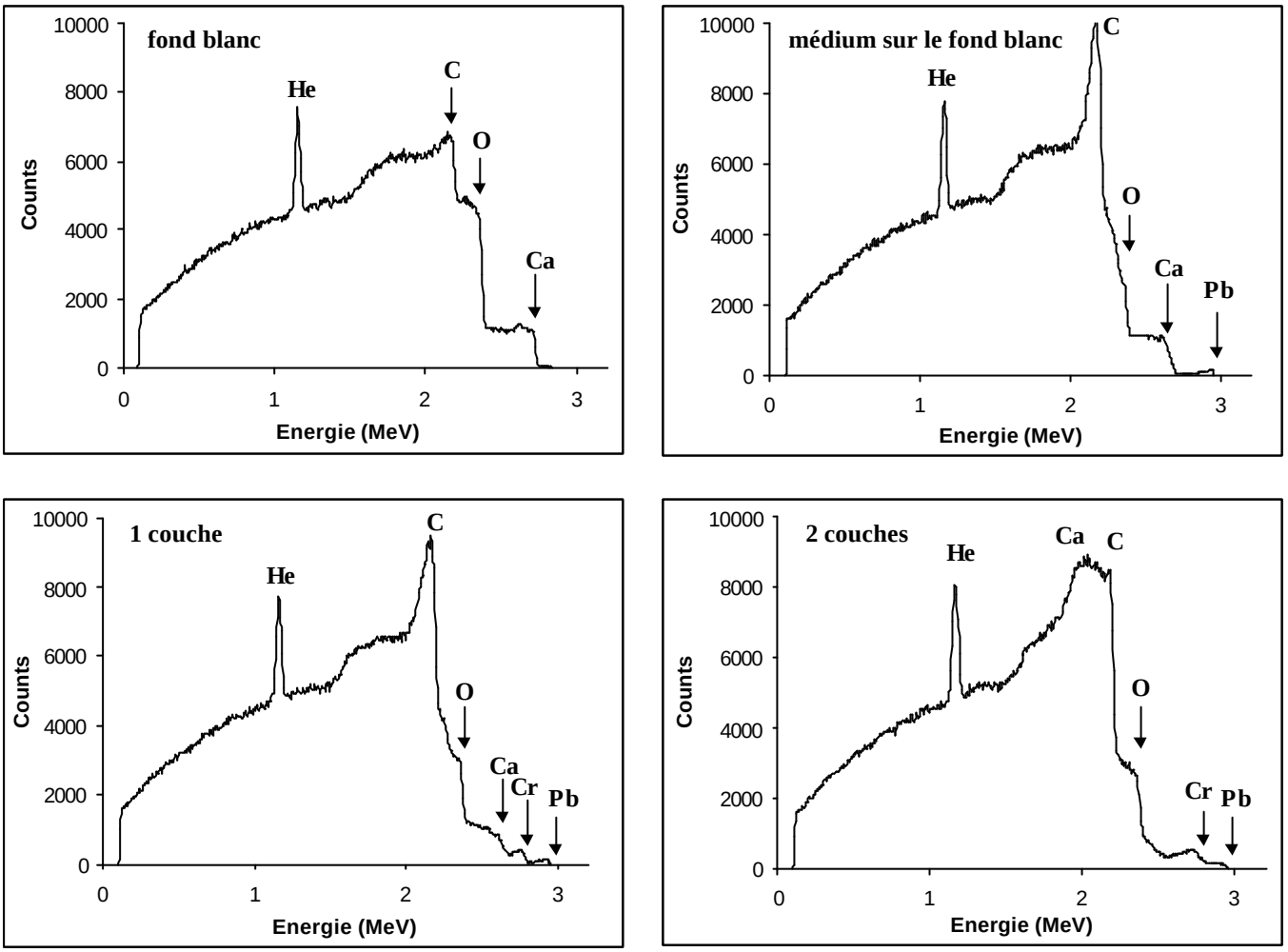


Figure 2. 18 : spectres RBS (fond blanc, médium sur fond blanc, 1 et 2 couches de glacis)
énergie des protons incidents : 3 MeV, détection des rayons X à 30° de la direction incidente

Pour tous les spectres, le pic étroit situé à 1,2 MeV est dû à la diffusion résonnante du gaz d'hélium. Sa hauteur permet de contrôler le faisceau et de vérifier que le nombre de protons incidents est constant pour toutes les mesures. Le spectre du fond blanc seul met bien sûr en évidence les composants élémentaires du carbonate de calcium. Cependant les impuretés, Mn et Zn, détectées par PIXE, n'apparaissent pas ici en raison de leur trop faible quantité. En ajoutant une couche de médium (sans pigment), on remarque que :

- le signal du carbone devient plus marqué et plus étroit car la concentration de carbone est plus importante dans le liant que dans la préparation blanche ;
- le front du calcium provenant du fond se déplace vers les basses énergies (de 2,73 MeV à 2,64 MeV) puisque le fond se trouve plus en profondeur ;
- le signal du plomb, lié à la présence de litharge dans le médium, apparaît faiblement à haute énergie.

Quand on ajoute une ou plusieurs couches de glacis, les variations observées pour les différents éléments sont les suivantes :

- le signal du plomb ne varie pas de manière significative : le liant semble réparti uniformément en profondeur ;
- le front du chrome apparaît toujours à la même énergie (2,8 MeV) sur le spectre prouvant la présence des grains de pigments à la surface ; cependant la hauteur du plateau varie avec le nombre de couches et sera étudiée plus en détail ;
- le front du calcium se déplace vers les basses énergies car le fond est de plus en plus loin de la surface ; après deux couches, le front du calcium est situé en dessous de celui du carbone.

Le déplacement du front du calcium peut donc être utilisé pour estimer l'épaisseur du glacis. L'énergie des protons rétrodiffusés sur le calcium est de 2,64 MeV et 2,5 MeV respectivement pour une et deux couches de glacis.

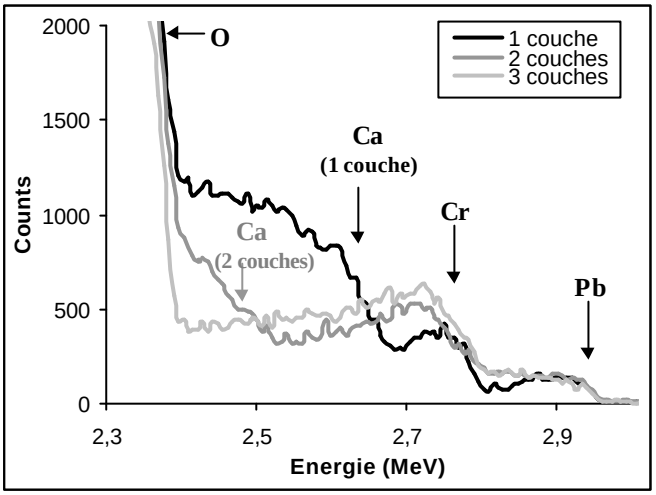


Figure 2. 19 : spectres RBS sur l'intervalle [2.3-3] MeV pour 1, 2 et 3 couches
énergie des protons incidents : 3 MeV, détection des rayons X à 30° de la direction incidente

En estimant la densité de la matière picturale à environ 1,1 et sa composition chimique élémentaire à 73% C, 21 % O, 6% Cr, le programme SIMNRA (SIMulation Nuclear Reaction Analyses **[MAY97]**) permet d'estimer l'épaisseur entre la surface supérieure et la préparation blanche à 10 µm et 25 µm respectivement pour une et deux couches. Pour un nombre de couches plus important, les signaux de l'oxygène et du carbone masquent le front du calcium et cette estimation devient impossible.

Le signal du chrome dû au pigment a été étudié plus en détail pour évaluer sa répartition en profondeur et recouper les résultats obtenus au MEB.

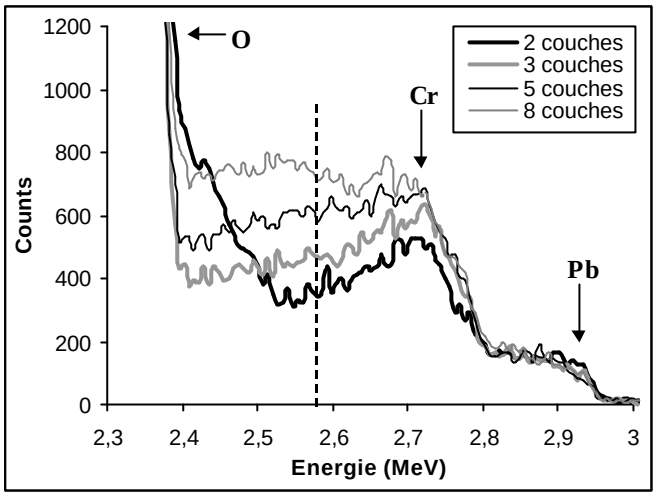


Figure 2. 20 : spectres RBS sur l'intervalle [2.3-3] MeV pour 2, 3, 5 et 8 couches énergie des protons incidents : 3 MeV, détection des rayons X à 30° de la direction incidente

Le front du chrome débute toujours à la même énergie, 2,8 MeV mais un léger gradient décroissant vers les basses énergies peut être observé. On peut conclure que le pigment est présent à la surface et que sa concentration diminue sensiblement avec l'épaisseur. La variation de la hauteur du signal du chrome avec le nombre de couches est aussi significative. La figure suivante montre la variation du signal autour de l'énergie rétrodiffusée 2,6 MeV (soit une profondeur d'environ 15 µm).

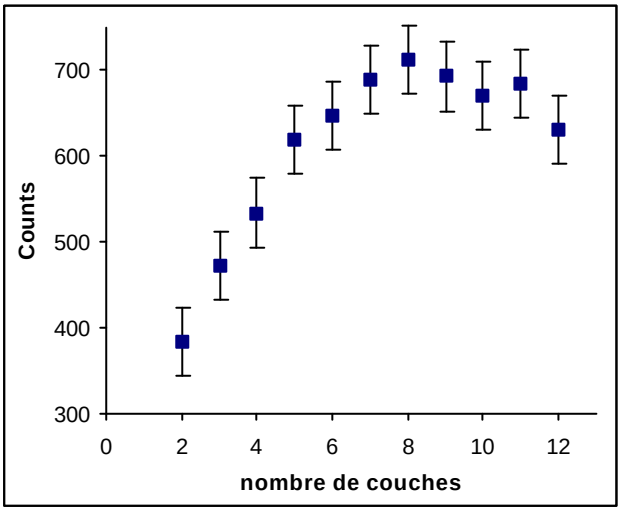


Figure 2. 21 : signal du chrome autour de 2,6 MeV (épaisseur d'environ 15 µm) en fonction du nombre de couches. Incertitude estimée à +/- 40 coups

(non accessible pour une couche car l'épaisseur de la couche est inférieure à 15 µm)

Si la concentration en Cr_2O_3 était constante, ce signal serait indépendant du nombre de couches. En fait, la concentration de pigment en surface augmente et atteint une saturation après environ 7 ou 8 couches. La même conclusion peut être formulée quelle que soit l'énergie considérée dans l'intervalle [2,4-2,8] MeV, c'est-à-dire de la surface jusqu'à une épaisseur d'environ 30 µm. Malheureusement, il n'est pas possible de vérifier que cet enrichissement en surface correspond à un appauvrissement pour des profondeurs plus importantes car les fronts de l'oxygène et du carbone masquent celui du chrome pour les plus basses énergies. Cependant, comme l'analyse PIXE a prouvé que la quantité de chrome apportée par chaque couche était constante, l'augmentation de la concentration superficielle

en pigment implique nécessairement une diminution en profondeur. Les analyses confirment la migration des pigments déjà observées par microscopie électronique.

L'ensemble de ces observations et analyses, notamment à l'aide de méthodes non-destructives, ont permis d'établir une caractérisation des couches de glacis.

- L'épaisseur d'une couche est estimée à 12 µm. Quand plusieurs couches sont superposées, aucune interface entre ces couches n'est observée. Elles se comportent comme une seule couche homogène d'épaisseur h=12 µm x nombre de couches posées.
- Il y a une grande dispersion de la forme et de la taille des particules. Par observation microscopique, on constate que leur forme est plutôt convexe et peu allongée (proche d'une sphère). Leur taille varie entre 0,1 et 30 µm pour une moyenne de l'ordre du micromètre.
- A partir des proportions choisies pour réaliser la pâte picturale des glacis et en considérant les particules sphériques de rayon 1 µm, le nombre de particules par unité de volume est estimé à $1{,}7\ 10^{16}\ m^{-3}$.
- Les particules sont réparties aléatoirement dans la couche. Une migration des pigments vers la surface est mise en évidence.

Ces caractéristiques seront prises en compte lors de la modélisation de la partie 4. Les simulations des flux diffusés obtenues à partir de ce modèle seront comparées aux mesures optiques présentées ci-dessous.

III. Mesures spectrales en rétrodiffusion et bidirectionnelles

Afin de caractériser l'apparence des glacis, il est nécessaire de connaître la répartition angulaire et spectrale de la lumière diffusée et réfléchie. L'évolution de cette répartition en fonction de l'épaisseur du glacis et de la nature du fond est obtenue expérimentalement à l'aide de la goniospectrophotométrie :

- en rétrodiffusion ;
- par mesure bidirectionnelle.

Ces deux techniques permettent des mesures non destructives et sans contact. La configuration en rétrodiffusion est particulièrement adaptée pour des mesures sur des œuvres d'art et éventuellement in situ car l'appareil compact et portatif du C2RMF permet des mesures quelles que soient la taille et l'orientation de l'échantillon. Pour les mesures bidirectionnelles, l'encombrement mécanique de l'appareil du LOS contraint les échantillons à être horizontaux et de taille réduite. Mais l'information récoltée est beaucoup plus générale car aussi bien pour l'incidence que pour la réception, les angles zénithal et azimutal peuvent varier indépendamment l'un de l'autre.

III.1. Mesures spectrales en rétrodiffusion

III.1.a. Goniospectrophotomètre à fibres optiques du C2RMF – Mesures en rétrodiffusion

Intérêt

Le goniospectrophotomètre à fibres optiques du C2RMF **[ELI00]** permet des mesures en rétrodiffusion, c'est-à-dire que la lumière est récoltée dans la même direction (mais en sens opposé) que le faisceau incident. Il n'y a alors qu'un seul paramètre angulaire qui peut être modifié à l'aide d'un goniomètre. La variation angulaire de la lumière recueillie en rétrodiffusion est ainsi obtenue. Cette configuration géométrique est peu habituelle : un objet est rarement observé dans la direction d'éclairage. Quels sont alors les avantages d'un tel appareil ? Compact, il permet des mesures non-destructives, très rapides et sans contact. L'instrument est de plus transportable et contrairement aux mesures bidirectionnelles habituelles, il n'y a pas de limitation ni pour la taille de l'échantillon, ni pour son orientation. C'est pourquoi cet appareil est parfaitement adapté aux mesures, éventuellement *in situ*, sur des œuvres d'art.

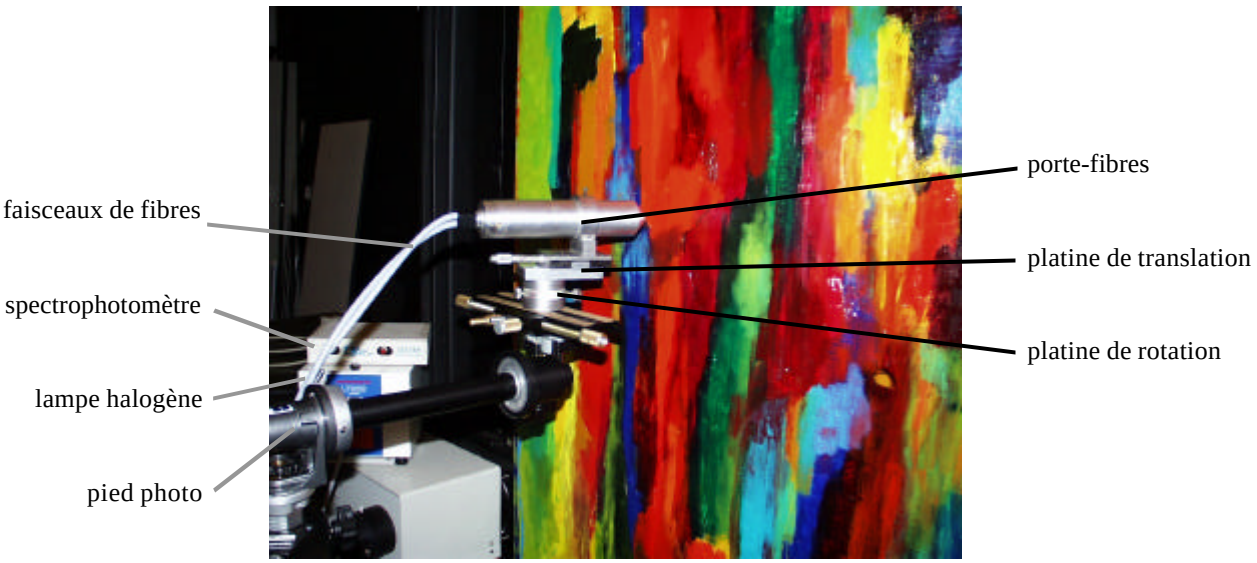


Figure 2. 22 : exemple de mesure sur une œuvre d'art contemporaine

Pour la composante diffuse de la lumière, et par conséquent pour la mesure de la couleur, on choisit un angle suffisamment éloigné de l'incidence normale (on choisit 22°). Pour le spéculaire, les mesures sont réalisés autour de 0°.

Description

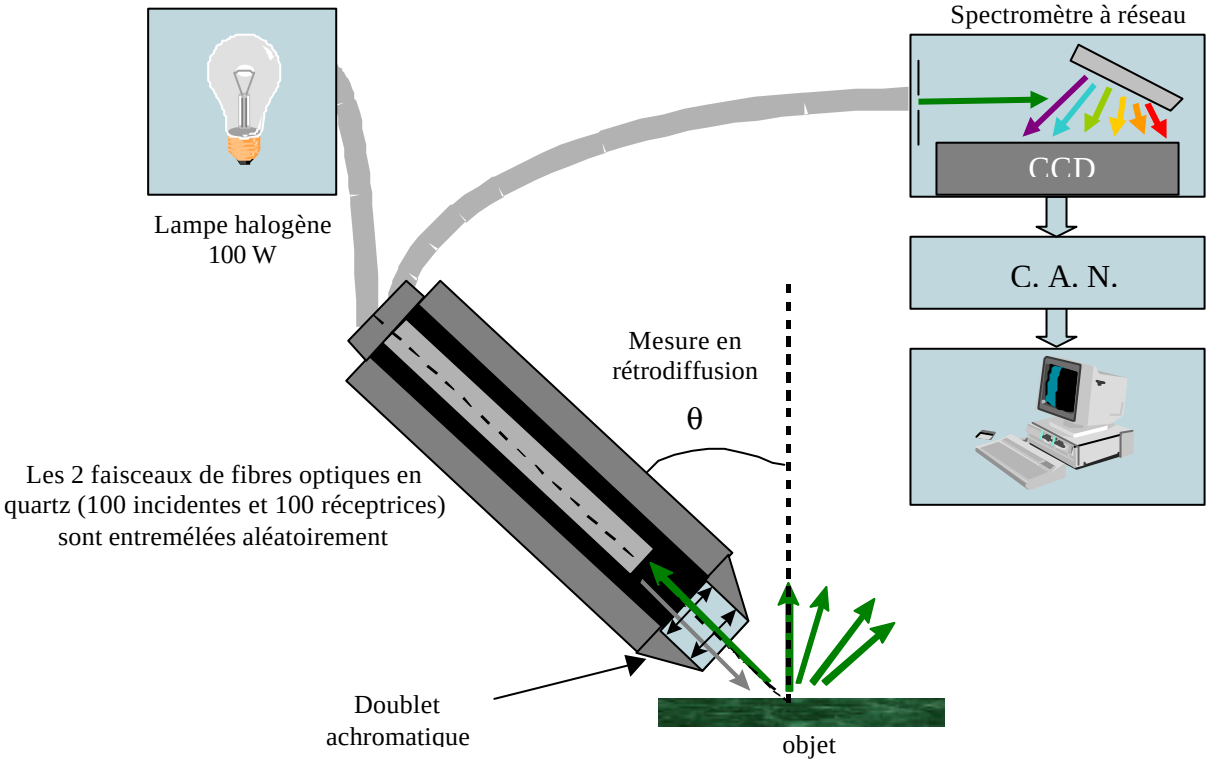


Figure 2. 23 : schéma de principe du goniospectrophotomètre du C2RMF

Développé en 1996 par Alain Chiron, l'appareil est constitué :

- d'une lampe halogène stabilisée 100 W choisie pour son spectre continu bien que sa réponse pour les courtes longueurs d'onde du visible soit faible.
- de deux faisceaux de 100 fibres disposées en Y : à l'aide de prises SMA, les fibres incidentes sont connectées à la lampe et les fibres réceptrices au spectrophotomètre. Enfin, dans la branche commune, les fibres incidentes et réceptrices sont entremêlées aléatoirement. Les fibres utilisées sont en quartz car elles permettent une meilleure transmission pour les courtes longueurs d'onde que les fibres en verre.
- d'une optique achromatique qui permet un réglage reproductible de la distance entre l'extrémité des fibres et l'échantillon. Pour cela, le maximum de lumière recueillie est recherché en modifiant cette distance à l'aide d'un vernier de translation. L'échantillon se trouve alors dans le plan focal image des lentilles.
- d'un système de détection (SD1000 ou USB2000) : la lumière recueillie pénètre dans un spectromètre à travers une fente (de 200 µm pour le SD1000 ou 25 µm pour le USB2000). Elle est ensuite dispersée au moyen d'un réseau par réflexion (600 traits par mm) puis convertie en information électrique par une CCD et numérisée par un CAN de 12 bits.
- d'un logiciel de visualisation et de contrôle (*spectrawin*).

Le diamètre de la zone éclairée est d'environ 6 mm, la distance entre l'extrémité des fibres et de l'objet est de 1 cm.

Afin de limiter toute réflexion parasite sur l'optique, le porte-fibre est recouvert intérieurement d'un velours noir. Pour une raison identique, l'axe optique et l'axe mécanique du porte-fibre ont été décalés de 6°. Ce décalage angulaire peut être corrigé mécaniquement mais les échantillons étudiés (œuvres d'art) ne sont jamais parfaitement plans. La détermination de la normale à la surface mesurée peut s'avérer difficile et longue. On préfère alors réaliser informatiquement un recentrage du signal de telle sorte que le maximum soit situé pour $\theta = 0°$.

A partir de 1999, le groupe « couleur » du C2RMF apporte des modifications importantes :

- l'ajout d'un goniomètre permet de mesurer et de modifier l'angle de rétrodiffusion ;
- l'appareil est rendu portable par son montage sur un pied photographique et par l'acquisition d'un nouveau spectrophotomètre, l'USB2000, pouvant être relié à un ordinateur portable.

Une description très détaillée des différentes sources d'erreurs (en distinguant reproductibilité, précision et répétabilité) a fait l'objet d'un stage (*spectrophotomètre : détermination des incertitudes et des erreurs de mesure*, rapport de stage d'Aurélie Montmerle, élève à l'Ecole Supérieure d'Optique, juin-juillet 2000, accessible au C2RMF). Cette étude a permis de quantifier et de hiérarchiser ces sources d'erreurs :

- un défaut de sensibilité des détecteurs aux faibles signaux a été mis en évidence pour le spectromètre SD1000. Ce défaut peut être corrigé informatiquement (la réponse des détecteurs n'est pas linéaire mais affine). Il n'existe pas pour le spectromètre USB2000.
- après 30 minutes environ, la lampe est stabilisée, ses fluctuations d'intensité deviennent négligeables. La puissance de la lampe étant suffisamment importante, l'éclairage ambiant n'a pas d'influence notable sur les résultats ce qui présente un avantage pour les mesures dans des musées.

– la position des fibres (en particulier à l'extrémité au niveau du spectromètre) a une influence non négligeable sur la reproductibilité des mesures. Il est nécessaire de limiter au maximum le déplacement et la rotation des fibres.

Pour les mesures de réflectance, i.e. normalisées par rapport à la réponse d'un blanc de référence, les difficultés de reproductibilité peuvent être en partie résolues si les réponses de l'échantillon et du blanc de référence sont enregistrées dans des conditions expérimentales exactement identiques. Cette règle de « bon sens » est difficile à réaliser en pratique puisque ces deux mesures ne se font pas simultanément. C'est pourquoi il est nécessaire d'enregistrer régulièrement la réponse du blanc de référence.

Les caractéristiques spectrales et angulaires de l'appareil sont résumées ci-dessous.

Caractéristiques spectrales (mesures de réflectance)

Le tableau suivant présente les caractéristiques mesurées au laboratoire du spectrophotomètre USB2000 dont les performances sont sensiblement meilleures que celles du SD1000 également utilisé.

Domaine spectral	**250–800 nm**
Pas d'échantillonnage du spectre en longueur d'onde	**0,35 nm**
Ecarts en longueurs d'onde par rapport aux raies tabulées du Mercure et de l'argon	**< 1,3 nm**
Résolution spectrale déterminée par la largeur à mi-hauteur des raies du Mercure et de l'argon	**≈ 1,7 nm** (donnée constructeur : 1,5 nm)

Tableau 2. 2 : caractéristiques spectrales

Afin de réduire le bruit, la réponse spectrale est lissée sur 9 échantillons successifs du signal de par et d'autre de la longueur d'onde considérée. Cela entraîne en contrepartie une moindre résolution spectrale : la largeur à mi-hauteur des pics devient égale à **4,5 nm**.

La répétabilité des mesures dépend beaucoup de la moyenne temporelle et du lissage. On considérera des conditions expérimentales les plus proches possibles : moyenne temporelle sur 5 acquisitions successives, lissage spectral sur 9 échantillons. La répétabilité est estimée par $\sigma_R/\overline{R}$ où σ_R est l'écart type et $\overline{R}$ la moyenne obtenue à partir de l'enregistrement de 8 spectres dans un temps relativement court (un spectre par minute). On obtient $\sigma_R/\overline{R} \approx$ **0,5 %**.

Caractéristiques angulaires (pour les mesures d'état de surface)

Domaine angulaire (limitations mécaniques)	**-45–45°**
Précision angulaire du goniomètre	**0,5°**
Résolution angulaire déterminée par la largeur à mi-hauteur du pic spéculaire obtenu pour un miroir et due à l'ouverture des fibres optiques et du doublet achromatique	**5°**

Tableau 2. 3 : caractéristiques angulaires

III.1.b. Mesures effectuées

La Figure 2. 24 montre les spectres de réflectance de 0 à 13 couches pour 6 fonds différents : blanc, bleu, jaune, rouge, noir et un fond d'or, et pour un angle de rétrodiffusion de 22°. Cette valeur ne doit pas être choisie trop petite afin de minimiser la réflexion spéculaire (c'est la réflectance diffuse qui nous intéresse) mais pas trop grande non plus afin d'éviter, d'un point de vue pratique, tout contact entre l'appareil de mesure et la surface étudiée.

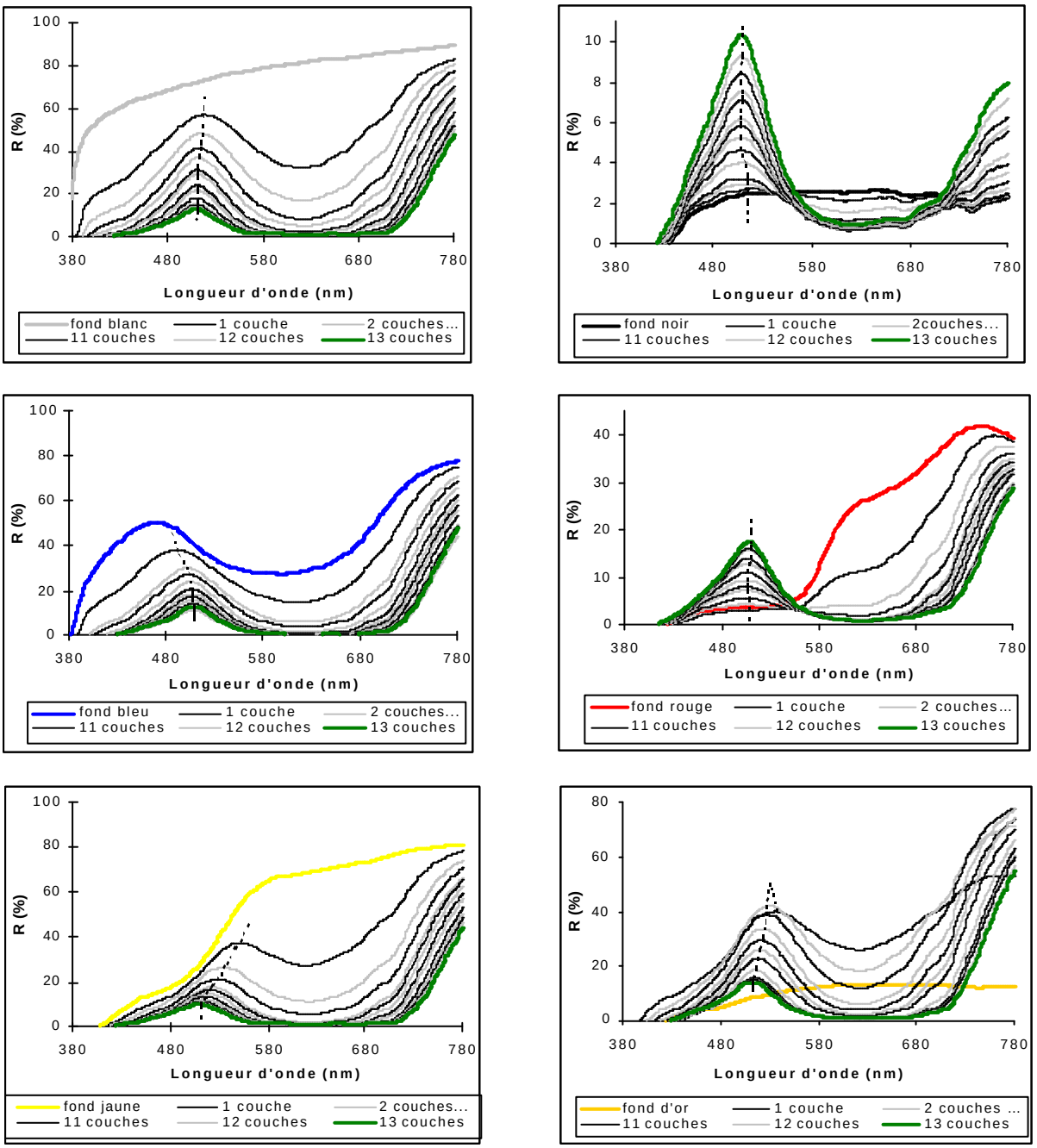


Figure 2. 24 : spectres de réflectance mesurés pour un angle de rétrodiffusion de 22° de 0 à 13 couches de glacis pour différents fonds.
Les courbes en pointillés relient les maxima pour les différentes épaisseurs

III.1.c. Spectres de réflectance pour différents fonds et différentes épaisseurs de glacis

Pour les 5 fonds diffus, les spectres de réflectance varient de manière monotone de la réflectance ρ_g du fond à la réflectance ρ_∞ d'une couche d'épaisseur infinie (en pratique pour 13 couches). Pour les fonds blanc, bleu et jaune, comme $\rho_g(\lambda)$ est supérieur à $\rho_\infty(\lambda)$ pour toutes les longueurs d'onde λ dans le domaine du visible, les spectres décroissent de manière monotone avec le nombre de couches. Pour les fonds noir et rouge, le sens de variation dépend de la longueur d'onde. Par exemple, il est remarquable que le facteur de réflectance ne varie pas en fonction du nombre de couches quand $\rho_g(\lambda)=\rho_\infty(\lambda)$: à 560 nm et 715 nm pour le fond noir et à 555 nm pour le fond rouge.

Le fait que le facteur de réflectance puisse augmenter pour certaines longueurs d'onde avec le nombre de couches prouve la présence de particules diffusantes dans les couches de glacis. En effet, pour des couches non diffusantes le flux lumineux (en dehors de la direction spéculaire) ne pourrait que diminuer par absorption. En d'autres termes, ρ_∞ serait nul.

Le taux de variation du facteur de réflectance pour une longueur d'onde λ, dépend à la fois de la différence $\rho_\infty(\lambda)-\rho_g(\lambda)$ et des propriétés d'absorption et de diffusion des pigments à cette longueur d'onde.

Ces descriptions ne sont valables que pour des fonds diffusant la lumière de manière relativement isotrope, hypothèse vérifiée expérimentalement par la suite.

Pour le fond d'or, les variations du spectre de réflectance en fonction de l'épaisseur ne sont pas monotones. Les surfaces métalliques réfléchissent la lumière dans la direction spéculaire. Ainsi en rétrodiffusion à 22° (donc en dehors de la direction spéculaire), le spectre de l'or est faible. Mais avec une couche de glacis, une partie de la lumière réfléchie par le fond d'or dans la direction spéculaire est diffusée par les pigments et émerge de la couche en particulier à 22°. La lumière réfléchie spéculairement par le fond métallique s'est transformée en lumière diffuse. A partir de 3 couches la lumière diffuse est dominante et comme $\rho_{3\ couches}(\lambda)>\rho_\infty(\lambda)$, le spectre décroît de manière monotone.

III.1.d. Identification de pigment dans un glacis par spectrophotométrie

L'identification des centres colorés par spectrophotométrie et comparaison à une base de données spectrales est un des axes majeurs du groupe « couleur » du C2RMF. Le cas d'un mélange de pigments fait d'ailleurs l'objet d'une thèse actuellement en cours au C2RMF. Nous avons montré dans le paragraphe II.1 que l'oxyde de chrome hydraté a pu être identifié à l'aide de mesures spectrophotométriques sur des pigments en poudre. On s'interroge ici sur la possibilité de reconnaître, par cette même méthode, les centres diffusants lorsqu'ils sont inclus dans une couche translucide.

Le fond sur lequel repose la couche translucide influence la position des caractéristiques spectrales du pigment contenu dans le glacis. Le maximum à 509 nm du spectre de l'oxyde de chrome hydraté est par exemple décalé vers les grandes longueurs d'onde pour des glacis sur un fond jaune et vers les basses longueurs d'onde pour un fond bleu. Pour une couche de glacis sur un fond bleu, le maximum du spectre de l'ensemble se situe à 492 nm : ceci ne correspond ni à la caractéristique du pigment bleu du fond (λ_{max}=447 nm), ni à celle du pigment vert du glacis (λ_{max}=509 nm).

Comme l'influence du fond est moins importante quand le nombre de couche augmente, la position du maximum tend vers la longueur d'onde caractéristique du pigment vert d'oxyde de

chrome hydraté contenu dans le glacis (λ_{max}=509 nm) et l'identification devient possible. Pour 13 couches, λ_{max}=509 nm apparaît quelle que soit la nature du fond même pour l'or.

Le fond blanc est un cas particulier de grand intérêt puisqu'il était souvent utilisé par les Primitifs Flamands. La position du maximum est pratiquement constante quel que soit le nombre de couches (un petit décalage vers les grandes longueurs d'onde est dû au fait que le fond est très légèrement jaune). Ce résultat est valable pour tous les fonds achromatiques ($\rho(\lambda)$=cte pour toutes les longueurs d'onde dans le domaine du visible) et plus généralement, pour tous les fonds dont le spectre de réflectance est plat dans un domaine spectral contenant la longueur d'onde caractéristique du pigment. Par exemple, la longueur d'onde caractéristique du pigment vert est inchangée sur un fond rouge car $\rho(\lambda)$=cte pour $\lambda \in [480\text{-}550]$ nm et 509 nm appartient à cet intervalle. L'identification du pigment utilisé dans le glacis est possible dans ces cas.

III.2. Mesures bidirectionnelles

III.2.a. Goniospectrophotomètre à fibres optiques du LOS – Mesures bidirectionnelles

Les mesures bidirectionnelles ont été effectuées avec Eric Charron au Laboratoire d'Optique des Solides (LOS - Paris VI).

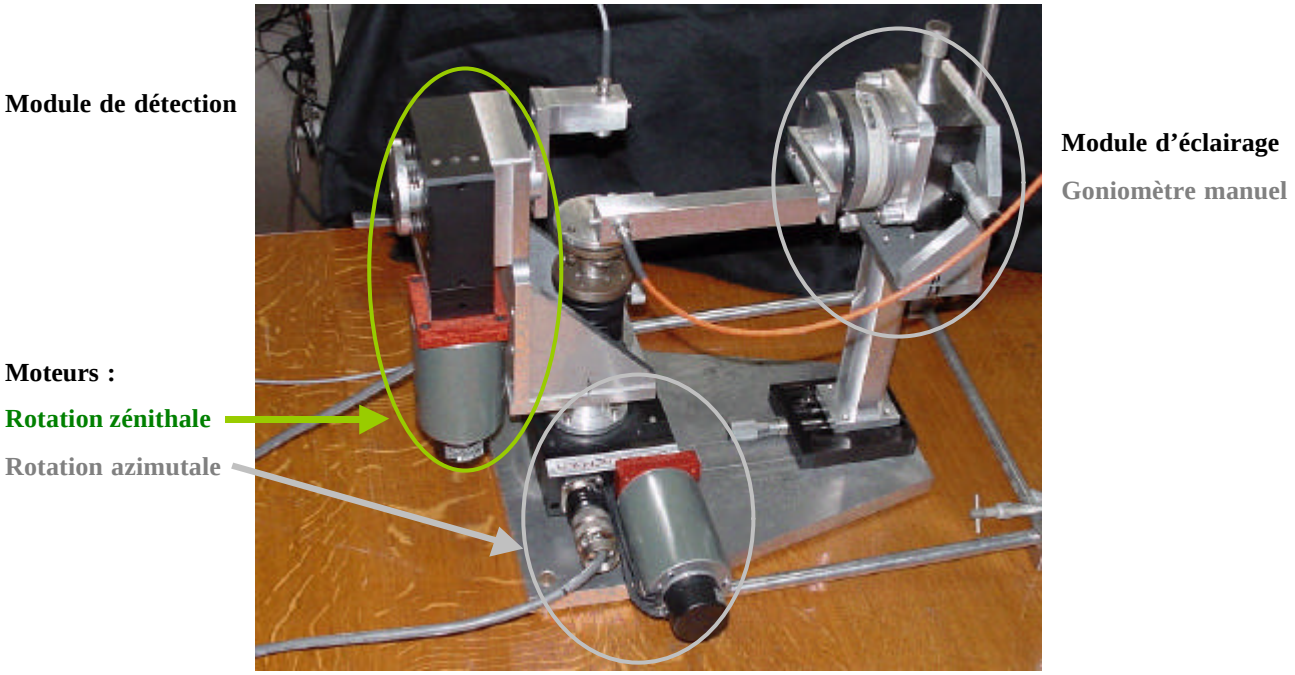


Figure 2. 25 : goniospectrophotomètre du LOS

La transmission de la lumière est assurée par une seule fibre et une lentille collimatrice en incidence et en réception. Le diamètre de la zone éclairée est d'environ 4 mm. Le réglage de l'angle d'incidence se fait manuellement par un goniomètre. Pour la réception, deux moteurs permettent les variations angulaires soit de l'angle zénithal, soit de l'angle azimutal.

L'encombrement mécanique limite la taille des échantillons (longueur et largeur ne peuvent excéder environ 5 cm) et l'étendue angulaire (les bras d'incidence et de réception doivent être suffisamment loin l'un de l'autre et ne peuvent se croiser).

Des essais préliminaires ont montré le manque de sensibilité du système initial pour des mesures hors spéculaire. C'est pourquoi la source et le détecteur ont été remplacés respectivement par la lampe halogène 100W et le spectromètre USB2000 du dispositif du C2RMF. Les caractéristiques spectrales sont donc les mêmes que celles présentées précédemment.

Le logiciel associé à l'USB2000 permet des mesures temporelles qui sont couplées aux déplacements angulaires par le biais de la vitesse des moteurs. Les acquisitions sont réalisées toutes les secondes. La vitesse des moteurs est choisie à 0,5°/s.

L'échantillon est placé sur un plateau muni d'un réglage de translation verticale et d'un réglage d'assiette de manière à régler l'orientation et l'horizontalité du plan défini par la surface de l'échantillon. Si le réglage est aisé pour un matériau réfléchissant en recherchant le maximum de signal dans la direction spéculaire, il est plus délicat pour les matériaux mats comme, par exemple, le blanc de référence.

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, la précision angulaire est de l'ordre de 0,5° et la répétabilité relative du facteur de réflectance de l'ordre de 3 %.

III.2.b. Mesures effectuées

Les mesures ont été effectuées sur des glacis verts d'oxyde de chrome posés sur un fond blanc de carbonate de calcium pour 0, 1, 2 et 13 couches. Il s'agit d'échantillons de taille réduite (2 x 5 cm). En effet, il n'a pas été possible d'effectuer les mesures directement sur les nuanciers (et donc pour les autres nombres de couches) en raison de la limitation sur la taille. Les réponses angulaires sont étudiées essentiellement à la longueur d'onde 509 nm qui correspond à un maximum du spectre de réflectance du pigment vert. Deux autres longueurs d'onde (585 et 750 nm) sont également considérées.

La vitesse du moteur et la fréquence d'enregistrement des mesures sont choisies de telle sorte que le pas angulaire soit de 0,5°. Les mesures suivantes ont été enregistrées pour les quatre échantillons considérés :

	Angle d'incidence θ_i=30°, φ_i=0°	Angle d'incidence θ_i=60°, φ_i=0°
φ_f = 0° (plan d'incidence)	θ_f de 0° à 90° + mesure spéculaire	θ_f de 0° à 90° + mesure spéculaire
θ_f =10°		φ_f de –100° à 30°
θ_f =20°	φ_f de –30° à 30°	φ_f de –100° à 30°
θ_f =30°	φ_f de –50° à 30° + mesure spéculaire	φ_f de –100° à 30°
θ_f =40°	φ_f de –60° à 60°	φ_f de –100° à 30°
θ_f =50°	φ_f de –60° à 60°	φ_f de –100° à 30°
θ_f =60°	φ_f de –60° à 60°	φ_f de –100° à 30° + mesure spéculaire
θ_f =70°	φ_f de –60° à 60°	φ_f de –100° à 30°
θ_f =80°	φ_f de –60° à 60°	φ_f de –80° à 30°

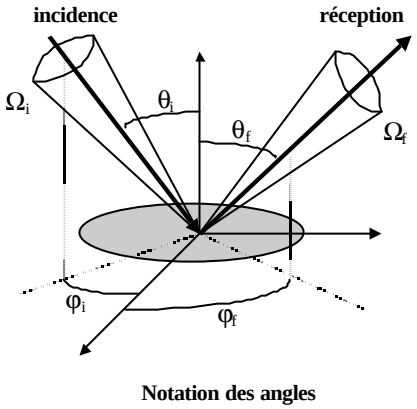


Figure 2. 26 : Mesures effectuées pour 0, 1, 2, 13 couches de glacis sur un fond blanc

La partie spéculaire sera étudiée plus en détail dans la partie 6 concernant le brillant des glacis.

III.2.c. Obtention du facteur de réflectance - Variation dans le plan d'incidence

Pour obtenir le facteur de réflectance, la réponse de l'échantillon étudié est normalisée par rapport à celle d'un blanc de référence obtenue dans les mêmes conditions expérimentales. Le temps d'intégration (temps durant lequel le flux lumineux est recueilli par les détecteurs) étant différent pour l'échantillon et pour le blanc de référence, celui-ci doit être pris en compte lors de la normalisation.

	Temps d'intégration
Blanc de référence	200 ms
Fond blanc	200 ms
1 couche	500 ms
2couches	500 ms
13 couches	1000 ms

Tableau 2. 4 : temps d'intégration choisis pour les différents échantillons

Le schéma suivant explique l'obtention du facteur de réflectance pour une couche de glacis sur un fond blanc (θ_i=30° et λ=509 nm) :

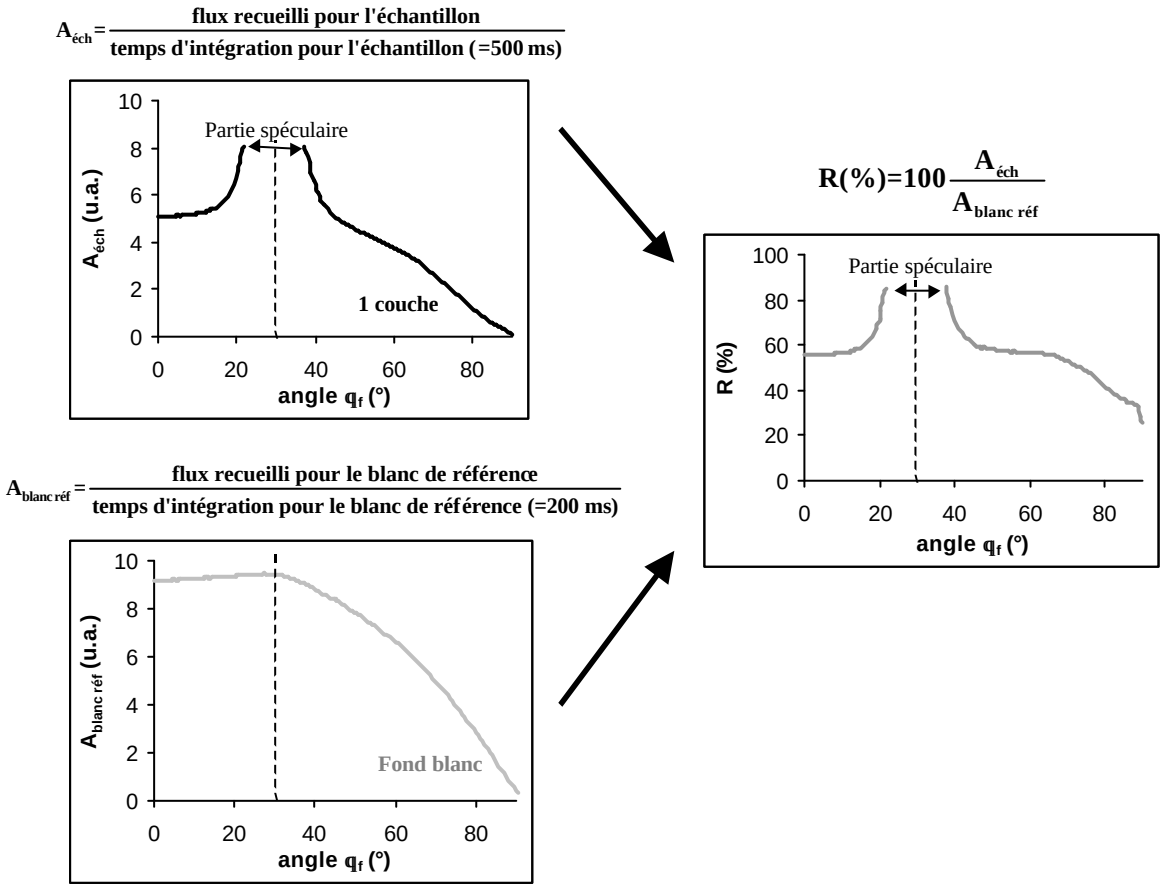


Figure 2. 27 : exemple d'obtention du facteur de réflectance pour une couche de glacis sur un fond blanc - q_i=30° -Variation en fonction de l'angle q_f dans le plan d'incidence

Le flux recueilli pour une couche de glacis est caractérisée par :

- un pic autour de la direction spéculaire (ici 30°) ;
- la décroissance de la partie diffuse avec l'angle zénithal θ_f.

Cette décroissance se retrouve également pour la réponse brute du blanc de référence. En effet, pour un diffuseur Lambertien, le flux recueilli varie en cos θ_f.

Hors de la direction spéculaire, le facteur de réflectance est cependant relativement constant quand l'angle zénithal θ_f croît et il ne décroît sensiblement que pour les grands angles supérieurs à 60°.

III.2.d. Variations en fonction de l'angle azimutal

Nous étudions à présent les variations du facteur de réflectance en fonction de l'angle azimutal φ_f pour différents angles zénithaux θ_f.

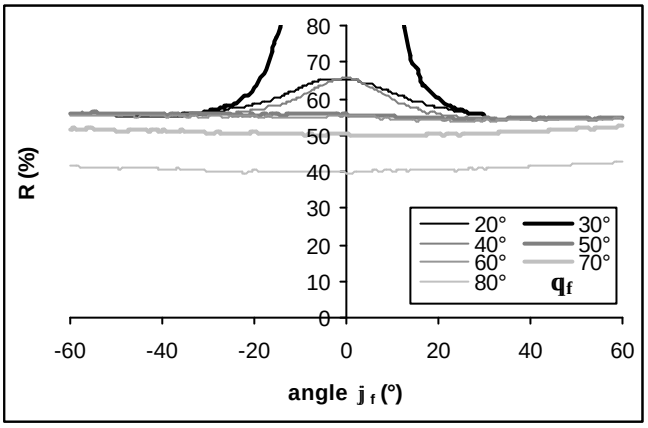


Figure 2. 28 : variation du facteur de réflectance en fonction des angles azimutaux j_f pour différents angles zénithaux q_f. Mesure pour une couche de glacis sur un fond blanc - q_i=30°

Une cartographie dans le plan (X,Y) avec

$$\begin{cases} X = \sqrt{2}\sin\left(\theta_f / 2\right)\cos\varphi_f \\ Y = \sqrt{2}\sin\left(\theta_f / 2\right)\sin\varphi_f \end{cases}$$

est également présentée. Celle-ci présente l'avantage de conserver les angles solides : dXdY=1/2.dΩ. Ainsi une surface unité de ce plan correspond toujours au même angle solide quelle que soit sa position dans le plan. Cette représentation est intéressante ici car la grandeur mesurée est le flux diffus exprimé en $W.m^{-2}.sr^{-1}$.

Dans le diagramme suivant, chaque cercle concentrique représente toutes les valeurs de l'angle azimutal φ_f comprises entre 0 et 2π pour un angle zénithal θ_f fixé $\left(X^2 + Y^2 = 2\sin^2\frac{\theta_f}{2} = cte\right)$. L'échelle du facteur de réflectance est représentée en niveaux de gris à droite du diagramme XY. Les zones laissées en blanc, hormis la zone représentant le pic spéculaire, correspondent aux configurations géométriques non accessibles expérimentalement.

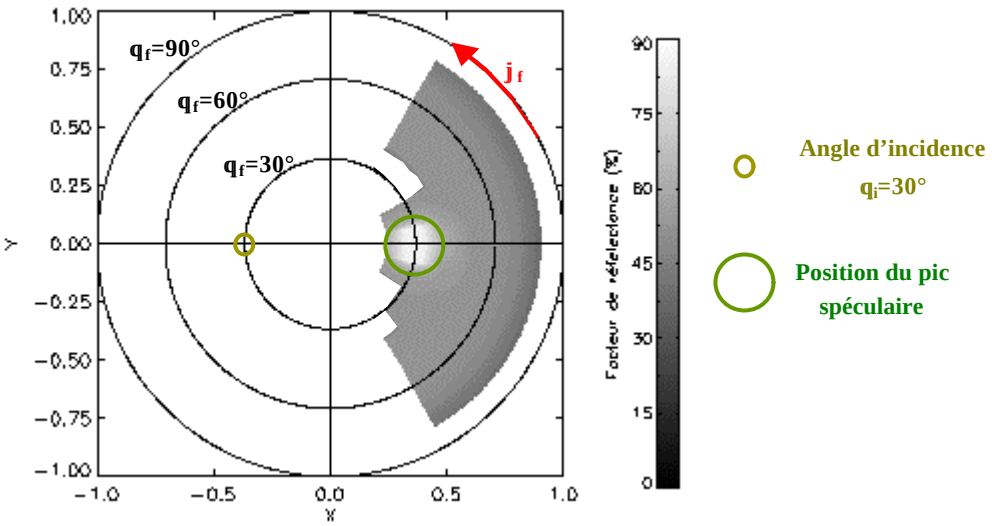


Figure 2. 29 : représentation dans le plan (X,Y)
Mesure pour une couche de glacis sur un fond blanc - q_i=30°

On retrouve ici les caractéristiques précédemment décrites (pic spéculaire, facteur de réflectance constant puis légèrement décroissant avec l'angle θ_f). Les graphes ci-dessus mettent de plus en évidence l'indépendance du facteur de réflectance par rapport à l'angle azimutal φ_f pour un angle zénithal θ_f donné et en dehors de la direction spéculaire. Pour cette raison nous adopterons, lors de la modélisation, l'hypothèse de l'isotropie de la diffusion de chaque pigment et donc de la fonction de phase.

III.2.e. Variations en fonction de la longueur d'onde

Le facteur de réflectance varie bien sûr avec la longueur d'onde comme nous l'avons vu avec les mesures en rétrodiffusion :

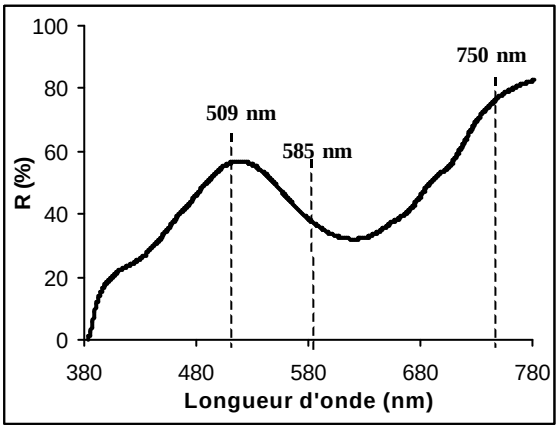


Figure 2. 30 : mesure en rétrodiffusion à 22° du spectre de réflectance pour une couche de glacis sur un fond blanc

Par exemple, pour les 3 longueurs d'onde considérées : $R_{585\ nm} < R_{509\ nm} < R_{750\ nm}$. Cet ordre se retrouve lorsque les variations en fonction de l'angle θ_f dans le plan d'incidence sont étudiées.

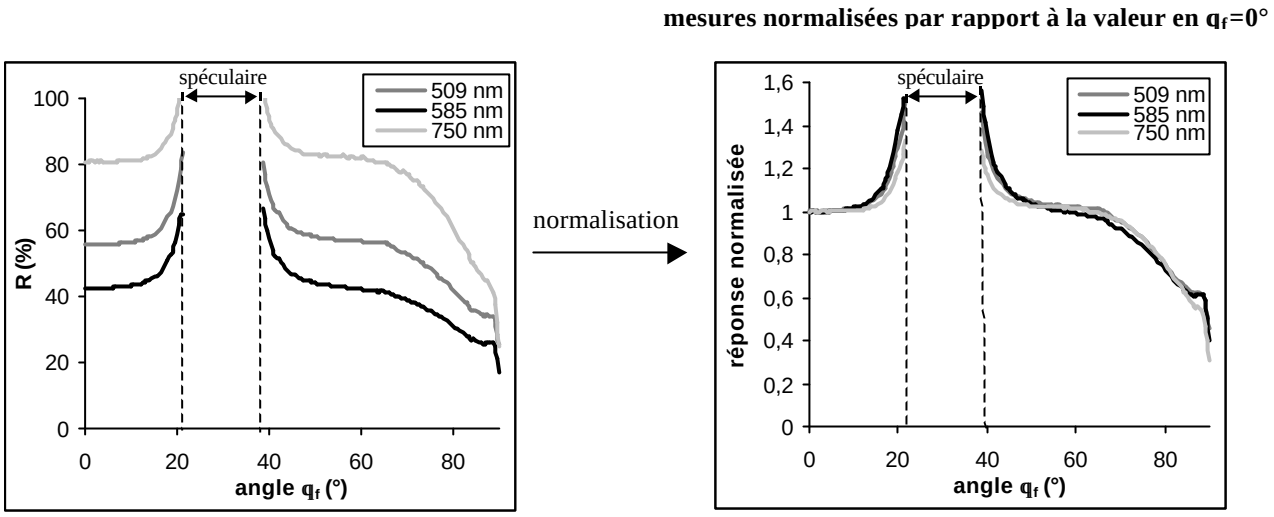


Figure 2. 31 : variation du facteur de réflectance en fonction de q_f dans le plan d'incidence pour trois longueurs d'onde différentes

Si les mesures sont normalisées par rapport à la valeur en θ_f=0°, il est frappant de constater que les courbes pour les différentes longueurs d'onde sont confondues. Ainsi les variations angulaires relatives sont indépendantes de la longueur d'onde. L'étude menée pour λ=509 nm peut donc être généralisée pour n'importe quelle autre longueur d'onde.

III.2.f. Le fond est-il Lambertien ?

Cette question est d'importance car l'hypothèse simplificatrice d'un fond Lambertien sera utilisée pour la modélisation.

Or un fond peut être considéré comme Lambertien lorsque le facteur de réflectance est indépendant des angles d'incidence et d'observation. Les mesures effectuées sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30° et 60° donnent les résultats suivants :

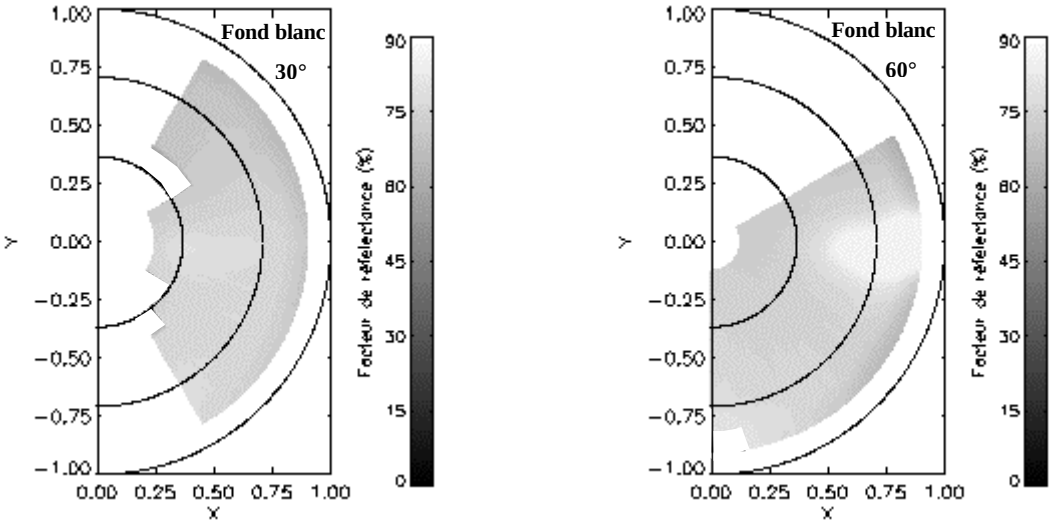


Figure 2. 32 : représentation dans le plan (X,Y) du facteur de réflectance du fond blanc pour des angles d'incidence de 30° et 60°

Si, pour un angle d'incidence de 30°, le facteur de réflectance du fond est relativement constant (environ 70 %), ceci n'est pas vrai à 60° car la partie spéculaire n'est alors plus négligeable. Les mesures ci-dessous réalisées dans le plan d'incidence soulignent cette caractéristique.

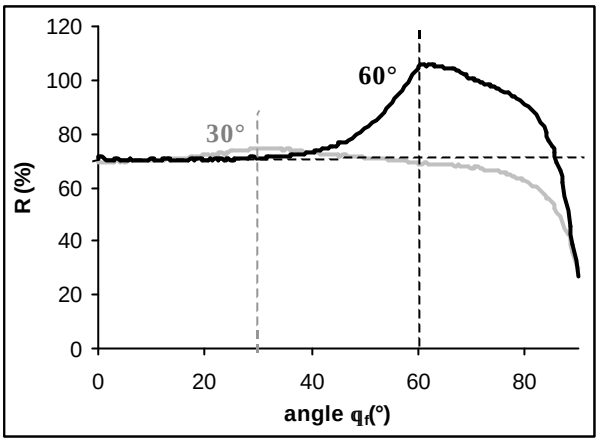


Figure 2. 33 : variation du facteur de réflectance du fond en fonction de q_f dans le plan d'incidence pour des angles d'incidence de 30° et 60°

Rappelons que le fond blanc est généralement poli pour obtenir une surface lisse favorisant l'aspect brillant final. Ce polissage peut expliquer pourquoi la diffusion du support s'écarte un peu du modèle Lambertien.

D'autre part, les résultats précédents étant normalisés par rapport à un blanc de référence, le fond mais également la référence peuvent être responsables de cet écart. Or les mesures brutes reportées ci-dessous, montrent un pic spéculaire important du blanc de référence pour un angle d'incidence de 60°.

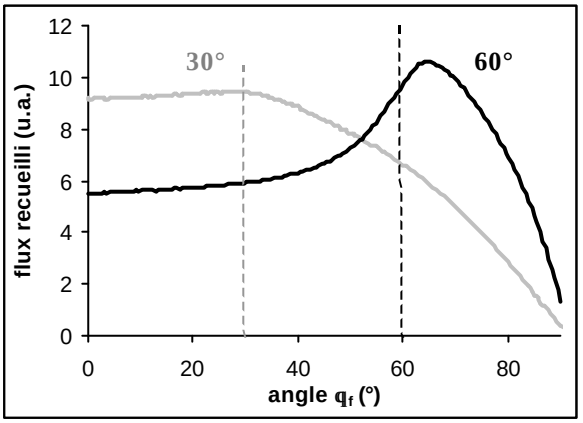


Figure 2. 34 : mesures brutes (ramenées à un même temps d'intégration) pour le blanc de référence. Variations en fonction de q_f dans le plan d'incidence pour des angles d'incidence de 30° et 60°

La normalisation effectuée pour l'obtention du facteur de réflectance est donc faite par rapport à un blanc de référence qui n'est pas Lambertien. Cependant, il n'existe pas, à ce jour, d'étalon dont la luminance est indépendante de θ_f. Le blanc de référence utilisé est étalonné uniquement en longueur d'onde pour une configuration géométrique de mesure donnée.

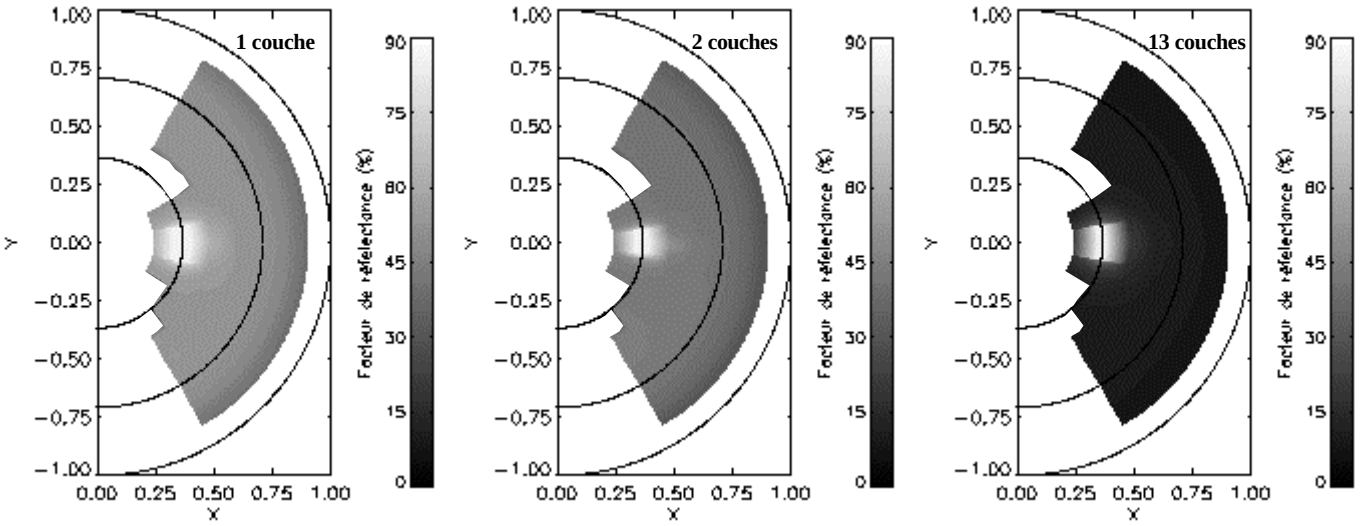
Enfin, il faut remarquer que le pic spéculaire de l'étalon est toujours de hauteur beaucoup plus faible que celui des échantillons mesurés. Il est aussi relativement large ce qui indique une certaine rugosité.

Malgré ces difficultés, l'hypothèse d'un fond Lambertien sera conservée pour la modélisation.

III.2.g. Variations en fonction de l'angle d'incidence et du nombre de couches de glacis

Les résultats obtenus pour différentes couches de glacis sont représentés dans le plan (X,Y) pour θ_i=30° puis 60°.

q_i=30°



q_i=60°

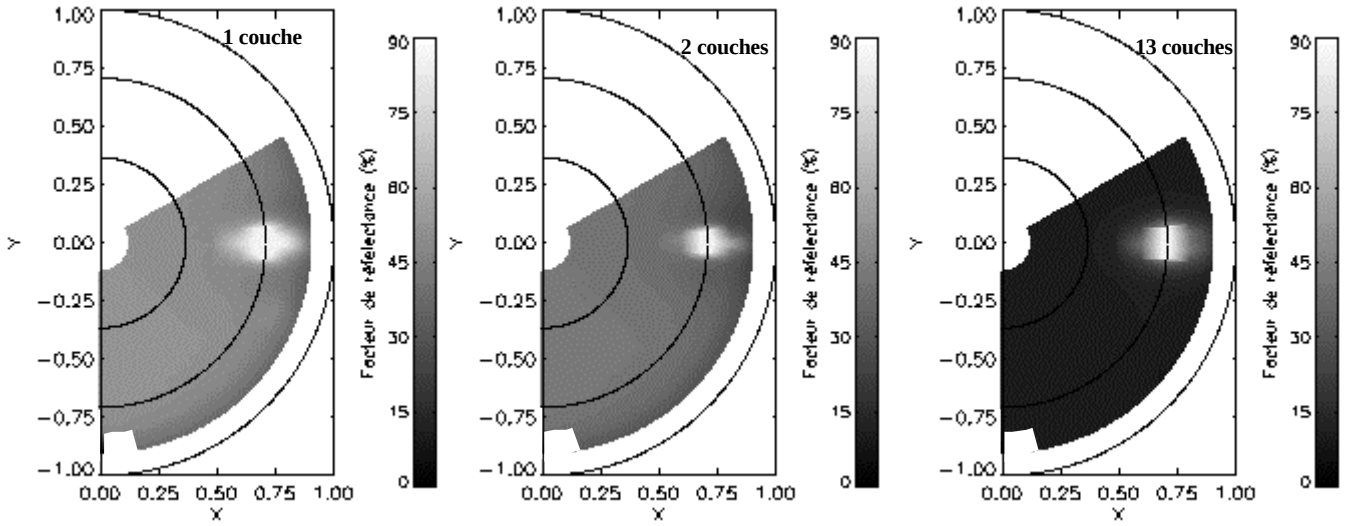


Figure 2. 35 : représentation dans le plan (X,Y) du facteur de réflectance pour 1, 2 et 13 couches de glacis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30° (en haut) et 60° (en bas)

Chacune de ces cartes montrent clairement une répartition uniforme du flux diffus recueilli : quel que soit le nombre de couches de glacis ou l'angle d'incidence de la lumière collimatée, le facteur de réflectance est quasi indépendant des angles θ_f et φ_f, hormis la tache blanche correspondant au spéculaire.

Pour un même nombre de couches, le facteur de réflectance est quasi indépendant de θ_i. En revanche, pour un même angle d'incidence, il décroît quand le nombre de couches de glacis augmente.

Les observations faites pour une couche de glacis et un angle d'incidence de 30° (§ III.2.c. d. et e.) sont valables quel que soit le nombre de couches (ici 1,2 ou 13) ou l'angle d'incidence (ici 30° et 60°) : hormis autour de la direction spéculaire le facteur de réflectance est relativement constant, est indépendant de φ_f et baisse légèrement pour les grands angles θ_f.

L'ensemble de ces résultats peut également être visualisé dans le plan d'incidence.

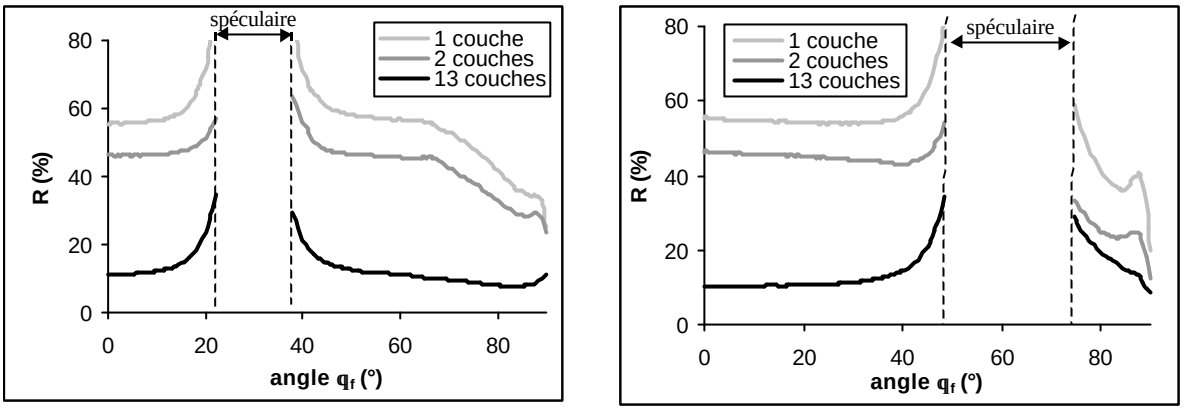


Figure 2. 36 : variation du facteur de réflectance pour 1,2 et 13 couches de glacis en fonction de q_f dans le plan d'incidence pour des angles d'incidence de 30 et 60°

Remarque : équivalence entre les mesures bidirectionnelles et les mesures en rétrodiffusion

Pour un angle de rétrodiffusion de 22°, l'angle de réception (égal à l'angle d'incidence) est suffisamment éloigné de la direction spéculaire pour que seule la lumière diffusée soit recueillie et nettement inférieur à 60° : il s'agit donc d'une configuration géométrique pour laquelle le facteur de réflectance doit être constant d'après l'étude bidirectionnelle précédente. Il est donc possible de comparer les deux types de mesure sur les mêmes échantillons et donc d'accéder à une configuration angulaire que le goniospectrophotomètre bidirectionnel ne peut permettre pour des raisons mécaniques. Le tableau suivant montre la bonne concordance entre les mesures réalisées en rétrodiffusion avec l'appareil du C2RMF et celles réalisées à 30° et 60° avec l'appareil du LOS.

	Rétrodiffusion $\theta_f=\theta_i=22°$	$\theta_i=30°$, $\theta_f=0°$	$\theta_i=60°$, $\theta_f=0°$
Fond blanc	72,1 %	69,6 %	71,2 %
1 couche	56,1 %	55,5 %	55,5 %
2 couches	47,9 %	46,2	46,4 %
13 couches	12,7 %	10,9 %	10,4%

Tableau 2. 5 : facteurs de réflectance mesurés pour 0, 1, 2 et 13 couches de glacis sur un fond blanc à 509 nm pour 3 configurations de mesure

Les mesures expérimentales permettent de connaître :

- pour une configuration angulaire donnée, la répartition spectrale du flux recueilli.

  L'évolution des spectres de réflectance en fonction du nombre de couches de glacis ou de la nature du fond peut alors être déterminée. Lorsque l'épaisseur des glacis posés sur un fond diffus augmente, le spectre de réflectance varie de manière monotone de ρ_g, le spectre du fond à ρ_∞, le spectre obtenu pour une épaisseur infinie, c'est-à-dire lorsque la couche est perçue comme opaque.

  Il est important de souligner que, grâce à cette mesure spectrale non destructrice et sans contact, il est possible d'identifier le pigment employé lorsque le fond est achromatique comme c'est le cas pour les fonds blancs habituellement utilisés par les Primitifs Flamands.

- pour une longueur d'onde donnée, de connaître la répartition angulaire du flux recueilli.

  Ce flux se décompose en un pic spéculaire (étudié plus en détail dans la partie 6) et une partie diffuse. Cette dernière est indépendante de l'angle azimutal. Elle est pratiquement constante pour des angles zénithaux inférieurs à 60° et baisse fortement pour les grands angles.

Les glacis ont donc été caractérisés par des analyses physico-chimiques et optiquement à l'aide de la goniospectrophotométrie. Même si les glacis étudiés sont des échantillons réalisés par un peintre contemporain, ces expériences ont permis de valider un protocole de mesure qui pourra être appliqué directement sur des œuvres d'art. C'est pourquoi nous avons insisté sur l'utilisation de méthodes non destructives et sans contact.

La caractérisation physico-chimique de la couche picturale permettra d'établir un modèle de glacis puis une modélisation des flux lumineux diffusés. Ceux-ci seront alors comparés aux résultats expérimentaux dans la partie 4.

Références bibliographiques

[CAL96] **Calligaro, T ; MacArthur, JD; Salomon, J (1996) :** *An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam*, NIMB 109/110, 125-128.

[CAL99] **Calligaro, T; Dran, JC ; Ioannidou, E; Moignard, B; Pichon, L ; Salomon, J (1999) :** *Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum.* NIMB 161-163, 328-333.

[CRE00] **Cren-Olivé, C ; Martin, E ; Vieillescazes, C ; Rolando, C (2000) :** In situ analysis of proteins in binding media using specific coloration by Naphthol Blue Black : contribution to the study of the reaction mechanism, Acta of "Art et chimie – La couleur" – Paris, 16-18 Sept. 1998, 111-114.

[DUP02] **Dupuis,G ; Elias,M ; Simonot,L (2002) :** *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. Applied Spectroscopy 56, 44-51.

[ELI00] **Elias,M ; Menu,M (2000) :** *Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range*. Optics communications 180, 191-198.

[GAR90] **Garcia, P (1990) :** *Les métiers du peintre*. Dessain et Tolra, Paris.

[MAR86] **Maroger, J (1986) :** *A la recherche des secrets des grands peintres*. Dessain et Tolra, Paris.

[MAY97] **Mayer, M (1997) :** *SIMNRA user's guide*, technical report I. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 9-113.

[MEN90] **Menu, M. ; Calligaro, T; Salomon, J (1990) :** *The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre*, NIMB 45, 610-614.

[NEE94] **Neelmeijer, C ; Wagner, W ; Schramm, HP (1994) :** *Analysis of art objects by the combined application of three ion beam methods on air*. In : *4th International Conference on Non-Destructive Testing of Works of Art* - Berlin 3-8 oct 1994. Deutsche Gesellshaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., Berlin, 296-305.

[NEE95] **Neelmeijer, C ; Wagner, W ; Schramm, HP ; Thiel, U (1995) :** *"De re metallica" (G. Agricola) - IBA on air.* NIMB 99, 390-393.

[NEE96] **Neelmeijer, C ; Wagner, W ; Schramm, HP (1996) :** *Depth resolved ion beam analysis of objects of art.* NIMB 118, 338-345.

[NEE00] **Neelmeijer, C ; Brissaud, I ; Clligaro, T ; Demortier, G ; Hautojärvi, A ; Mäder, M ; Martnot, L ; Schreiner, M; Tuurnala, T ; Weber, G (2000) :** *Paintings - a challenge for XRF and Pixe Analysis*. X-Ray Spectrometry 29, 101-110.

[SIM00] **Simonot, L ; Elias, M ; Menu, M (2000) :** *Pigment recognition in works of art thanks to a spectrophotometric database.* Acta of Color Image Science Conference CVS 2000. University of Derby (GB), 10-12 April 2000. 4p.

[SIM02] **Simonot, L ; Zobelli, A ; Elias, M ; Salomon, J ; Dran, JC (2002) :** *Pigment distribution in art glazes,* accepted to be published in Journal of Trace and Microprobe Techniques.

[WEB98] **Weber, G; Delbrouk, JM; Strivay, D; Kerff, F; Martinot, L (1998) :** *Use of a variable incidence angle PIXE arrangement for studying pigment multilayers*. NIMB 139, 196-201.

Partie 3

Modélisation
de la diffusion de la lumière
dans une couche de glacis

A partir du contexte historique, de la définition des glacis précisée en première partie, et des constatations expérimentales effectuées en deuxième partie, un modèle physique permettant de décrire le parcours de la lumière dans une couche de peinture peut être proposé. Le but est de comprendre et de simuler la modification de l'apparence visuelle due, en particulier, à l'augmentation de l'épaisseur d'une couche de glacis. Pour quantifier la couleur et le brillant, il faut connaître la répartition spectrale et angulaire de la lumière réfléchie. Dans le cadre de la diffusion multiple incohérente, l'équation de transfert radiatif (ETR) est applicable. La mise en place de cette équation est présentée ici en insistant sur les paramètres nécessaires à sa résolution (**I. Equation de transfert radiatif**). Il existe des méthodes simples permettant d'aboutir à une résolution complètement analytique de l'ETR mais dont le domaine de validité est restreint (méthode à 2 flux). D'autres, au contraire, sont plus générales mais nécessitent une résolution numérique souvent coûteuse en temps de calcul (méthode à N flux) (**II. Résolution de l'ETR par des méthodes multi-flux**). La présentation de la théorie de Kubelka-Munk permet, d'une part, de résoudre entièrement l'ETR dans le cas très simple de la méthode à deux flux, d'autre part, de comprendre, en première approximation et à l'aide de formules analytiques, le comportement spectral des glacis lorsque le fond ou le nombre de couches varient. Mais nous précisons aussi les limites de cette théorie (**III. Théorie de Kubelka-Munk**). Il s'agit, à notre connaissance, de la première et seule modélisation appliquée à une couche picturale mais qui ne peut, de par ses hypothèses très simplificatrices, rendre compte de la dépendance angulaire des flux lumineux.

La résolution de l'ETR à l'aide d'une méthode générale faisant intervenir une fonction auxiliaire (AFM) sera présentée et appliquée à l'étude des glacis dans la partie suivante.

I. Equation de transfert radiatif

Lorsque la lumière pénètre à l'intérieur d'une couche, elle peut être absorbée ou diffusée par un grain de pigment. Cette lumière diffusée peut rencontrer une autre particule et être à nouveau absorbée ou diffusée. A partir de ces interactions élémentaires* et sous certaines hypothèses précisées ici, il est possible d'établir un bilan des flux à l'intérieur d'une couche infinitésimale de glacis. Ce bilan constitue l'équation de transfert radiatif. La résolution de cette équation doit prendre en compte le comportement (réflexion et transmission) du flux lumineux aux interfaces de la couche.

I.1. De la technique artistique à la modélisation physique

La réalité picturale est souvent complexe. L'art de la modélisation physique consiste alors à émettre des hypothèses afin d'aboutir à des modèles plus simples. Les hypothèses doivent être validées ou si ce n'est pas le cas, l'écart par rapport à ces hypothèses ne doit pas avoir de conséquence importante sur le résultat. Ces hypothèses se formulent dès le passage du vocabulaire lié à la technique artistique à celui lié à la modélisation physique. Le tableau suivant résume ces changements de vocabulaire :

* Les lois physiques régissant ces interactions élémentaires sont présentées dans une partie autonome : *Annexe 2 Interactions lumière/matière.*

réalité picturale	modèle physique
grains de pigment	particules
liant/médium	milieu
préparation	fond
surfaces polies ou lisses	interfaces planes

Tableau 3. 1 : correspondance des termes décrivant la matière picturale et utilisés pour la modélisation

Une couche picturale peut donc être considérée comme un milieu dans lequel baignent des particules diffusantes.

Le schéma suivant résume le modèle proposé :

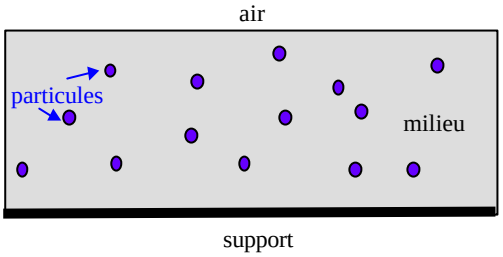


Figure 3. 1 : modélisation d'une couche diffusante (particules baignant dans un milieu homogène)

Le changement de vocabulaire et le modèle proposé (Figure 3. 1) induisent implicitement un certain nombre d'hypothèses. Nous considèrerons :

- des grains de pigment individualisés en particules et non des structures plus complexes tels que des agrégats de grains ;
- des particules identiques : même taille, même forme (éventuellement sphérique), même indice complexe de réfraction ;
- une répartition des particules homogène ;
- un liant ou milieu homogène caractérisé par un seul indice de réfraction complexe ;
- des interfaces planes et parallèles.

La complexité de la réalité picturale sera donc étudiée par le biais de ce modèle. Toutefois de nombreuses extensions de ce modèle sont envisageables (cf § I.5) et permettent de décrire plus finement la réalité.

Si, pour la modélisation, le vocabulaire concernant la description d'une couche de glacis change, il en est de même pour la description des flux réfléchis ou diffusés. Le tableau suivant indique les termes photométriques utilisés.

	Flux de puissance	Flux de puissance par unité d'angle solide
unités	$W.m^{-2}$	$W.m^{-2}.sr^{-1}$
équivalent photométrique en français	éclairement	luminance
en anglais	illuminance	luminance

Tableau 3. 2 : unités et termes photométriques

Nous cherchons à modéliser le facteur de réflectance d'une surface quelles que soient les directions d'incidence ou d'observation. Dans ce but, il est nécessaire d'adopter une approche photométrique **[MEY99]**.

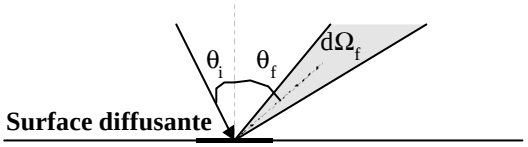


Figure 3. 2 : facteur de réflectance – Notations angulaires

Soit

- W_i (en $W.m^{-2}$), l'éclairement total incident (diffus + collimaté) arrivant sur la surface.
- dW_f (en $W.m^{-2}$), l'éclairement diffusé par la surface dans l'angle solide $d\Omega_f$ autour de la direction θ_f. On définit la luminance L (en $W.m^{-2}.sr^{-1}$) par la relation :

$$dW_f(\theta_f, \varphi_f) = w_f(\theta_f, \varphi_f)d\Omega_f \quad \text{avec} \quad w_f(\theta_f, \varphi_f) = L(\theta_f, \varphi_f)\cos\theta_f$$

Le facteur de réflectance bidirectionnelle ρ (sans dimension) pour les directions d'illumination (θ_i, φ_i) et d'observation (θ_f, φ_f) est défini par le rapport entre la luminance de la surface à celle du diffuseur parfait placé dans les mêmes conditions.

Or par définition, $L_{\text{diffuseur parfait}} = \dfrac{W_i(\theta_i, \varphi_i)}{\pi}$ donc $\rho(\theta_i, \varphi_i, \theta_f, \varphi_f) = \dfrac{L(\theta_f, \varphi_f)}{L_{\text{diffuseur parfait}}} = \pi \dfrac{L(\theta_f, \varphi_f)}{W_i(\theta_i, \varphi_i)}$.

D'où : $\rho(\theta_i, \varphi_i, \theta_f, \varphi_f) = \dfrac{\pi}{W_i(\theta_i, \varphi_i)} \dfrac{w_f(\theta_f, \varphi_f)}{\cos\theta_f}$

Un support est Lambertien lorsque sa luminance est uniforme quelle que soit la géométrie de l'éclairage. Il en est de même du facteur de réflectance. Pour un diffuseur Lambertien parfait, on a en outre ρ=1.

I.2. Paramètres du modèle

Nous avons vu dans la première partie que Van Eyck pouvait représenter une multitude d'interactions entre la lumière et la matière : réflexion métallique, propagation dans un milieu transparent ou translucide, réflexion par un miroir… Ces différents phénomènes se retrouvent quand la lumière éclaire un glacis. Les lois physiques régissant les interactions élémentaires entre la lumière et la matière sont détaillées dans l'annexe 2 et sont présentées ici afin de dégager les paramètres nécessaires à la description du modèle.

I.2.a. Interactions lumière / matière aux interfaces

Ces interactions permettent d'établir les conditions aux limites du modèle. On distingue les interfaces entre l'air et la couche et entre la couche et le fond.

- A l'interface entre l'air et la couche se produisent réflexions et transmissions de la lumière régies par les lois de Descartes et Fresnel. Le paramètre déterminant est l'indice de réfraction relatif entre le milieu et l'air.

- Au niveau du fond, le comportement optique global de celui-ci, c'est-à-dire son indicatrice de diffusion ou sa BRDF, doit être pris en compte. Mais un cas particulier sera privilégié : le fond Lambertien, c'est-à-dire diffusant la totalité ou une partie de la lumière incidente de manière isotrope dans toutes les directions du demi-espace. Ce cas

constitue un bon modèle pour une peinture opaque mate. Il devra être vérifié expérimentalement.

I.2.b. Interactions lumière / matière à l'intérieur de la couche de glacis

Plusieurs interactions élémentaires se produisent à l'intérieur de la couche : l'absorption par le milieu, l'absorption et la diffusion par une particule isolée. Le tableau suivant présente les lois et les paramètres décrivant ces phénomènes.

interactions	lois	paramètres
absorption par le milieu	loi de Beer-Lambert	coefficient d'absorption α (lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu)
absorption et diffusion par une particule isolée	théorie de Mie	(i) indice de réfraction complexe relatif de la particule par rapport au milieu (ii) taille et forme de la particule

Tableau 3. 3 : interactions lumière / matière à l'intérieur de la couche de glacis. Lois et paramètres associés

La théorie de Mie permet de calculer les champs électromagnétiques diffusés et absorbés par une particule de taille, de forme et d'indice connus. Pour une particule sphérique de rayon R, d'indice n_1, dans un milieu d'indice n et pour une longueur d'onde λ, le paramètre de taille (sans dimension) $\frac{2\pi}{\lambda} nR$ et le rapport des indices $\frac{n_1}{n}$ permettent de déterminer la diffusion par une particule isolée selon la théorie de Mie.

A partir de ces éléments, la diffusion de la lumière dans un milieu contenant un ensemble de particules peut être décrite. Si la distance entre particules est suffisamment grande pour que la lumière diffusée par une particule ne puisse pas atteindre une autre particule, il y a diffusion simple et l'intensité résultante est proportionnelle au nombre de particules et à l'intensité diffusée par une particule isolée selon la théorie de Mie. Si ce n'est pas le cas, la lumière diffusée par une particule peut être à nouveau diffusée par une autre particule et ainsi de suite, il y a diffusion multiple.

Dans tous les cas, les paramètres propres à la nature de la particule sont nécessaires pour la modélisation. Ce sont la fonction de phase $p\left(\vec{u},\vec{u}'\right)$ et les coefficients intrinsèques d'absorption k et de diffusion s (qui dépendent de la longueur d'onde incidente).

I.2.c. Fonction de phase

La fonction de phase $p\left(\vec{u},\vec{u}'\right)$ décrit la quantité de lumière diffusée dans la direction $\vec{u}$ pour une lumière incidente provenant de la direction $\vec{u}'$ (vecteurs unitaires). Cette grandeur s'exprime en sr^{-1} et est normalisée telle que : $\int_{4\pi} p\left(\vec{u},\vec{u}'\right) d\Omega = 4\pi$.

Remarque : lorsqu'elle est normalisée à 1, la fonction de phase peut également s'interpréter comme la probabilité qu'un photon incident dans la direction $\vec{u}'$ soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction $\vec{u}$.

On suppose couramment que la fonction de phase ne dépend que de l'angle θ entre les deux directions $\vec{u}$ et $\vec{u}'$, c'est-à-dire que la diffusion est invariante par rotation du système. C'est en particulier le cas pour des particules sphériques.

$$p\left(\vec{u},\vec{u}'\right)=p\left(\vec{u}\cdot\vec{u}'\right)=p\left(\cos\theta\right)$$

La fonction de phase peut être développée en série de polynômes de Legendre $P_n(\cos\theta)$:

$$p\left(\cos\theta\right)=\sum_{n=0}^{+\infty}\left(2n+1\right)g_n P_n\left(\cos\theta\right)$$

g_n sont les moments de Legendre d'ordre n de la fonction de phase :

$$g_n=\int_{4\pi}P_n\left(\cos\theta\right)p\left(\cos\theta\right)d\Omega$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}P_n\left(\cos\theta\right)p\left(\cos\theta\right)\sin\theta d\theta$$

g_0=1 par normalisation.

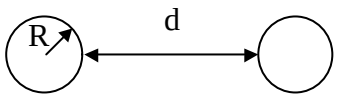
Le choix des fonctions de phase constitue toujours un compromis entre réalisme et facilité calculatoire déterminée en particulier par le nombre de paramètres nécessaires pour décrire la diffusion. Le tableau suivant présente quelques fonctions de phase parmi les plus simples et les plus fréquemment utilisées.

Fonction de phase	**Expression de la fonction de phase**	**Expressions des moments g_n de la fonction de phase**
Isotropie	$p\left(\cos\theta\right)=1$	g_n=0 pour n≥1
Isotropie + pic de diffusion avant	$p\left(\cos\theta\right)=1-g'+2g'\delta\left(1-\cos\theta\right)$	g_n=g' pour n≥1
Eddington **[MEA79]**	$p_E\left(\cos\theta\right)=1+3g_E\cos\theta$	$g_1=g_E$ et g_n=0 pour n≥2
Henyey-Greenstein **[PRA88]**	$p_{HG}\left(\cos\theta\right)=\dfrac{1-g_{HG}^{\ 2}}{\left(1+g_{HG}^{\ 2}-2g_{HG}\cos\theta\right)^{\frac{3}{2}}}$	$g_n=g_{HG}^{\ n}$ pour tout n
Puissances de cosinus **[BEV99]**	$p_{PC}\left(\cos\theta\right)=\dfrac{N+1}{2^N}\left(1+\cos\theta\right)^N$	$g_n=\dfrac{N(N+1)\cdots(N-n+1)}{(N+2)\cdots(N+n+1)}$ pour $0\le n\le N$ g_n=0 pour n>N

Tableau 3. 4 : fonctions de phase couramment utilisées

I.2.d. Coefficients intrinsèques d'absorption et de diffusion pour un ensemble de particules

On considère des particules identiques, sphériques de rayon R, et séparées entre elles d'une distance d.



Différentes grandeurs peuvent être définies :

*le nombre de particules par unité de volume : **r** (m^{-3})*

- si c est le nombre de moles de particules diffusantes par unité de volume et N_A le nombre d'Avogadro : $\rho = N_A.c$
- si f est la fraction volumique pigmentaire (Pigment to Volume Concentration) : $\rho = \frac{3f}{4\pi R^3}$

  ρ peut être exprimé en fonction de d, si les particules sphériques sont supposées être régulièrement espacées aux nœuds d'un réseau cubique :

  $f = \frac{4\pi R^3}{3(d+2R)^3}$ et $\rho = \frac{1}{(d+2R)^3}$

En connaissant l'indice de réfraction complexe et la taille de la particule, la théorie de Mie permet de définir :

la section efficace de diffusion pour une particule : C_{sca} (m^2)

$C_{sca} = \pi R^2 Q_{sca}$ où Q_{sca} est le facteur d'efficacité de diffusion.

le coefficient de diffusion intrinsèque : $s = \mathbf{r}\, C_{sca}$ (m^{-1})

Ce résultat sous entend que les particules sont identiques et que la diffusion est incohérente (milieu suffisamment dilué afin que les particules diffusent indépendamment les unes des autres cf. § I.3).

le libre parcours moyen des photons lié à la diffusion : $l_{sca} = 1/s$ (m).

Les mêmes grandeurs peuvent être définies, de manière tout à fait identique, pour l'absorption et l'extinction (absorption + diffusion). On définit en particulier le coefficient énergétique d'absorption intrinsèque : $k = \rho\, C_{abs}$ (m^{-1}) où C_{abs} est la section efficace d'absorption pour une particule.

I.3. Diffusion multiple incohérente

I.3.a. Les différents régimes de diffusion

La théorie de Mie permet de connaître le champ diffusé par une particule sphérique isolée quelle que soit sa taille. Si celle-ci est très faible par rapport à la longueur d'onde ($R \ll \lambda$), la théorie particulière de Rayleigh s'applique.

Dans le cas d'un ensemble de diffuseurs, une discussion doit être menée suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen d'extinction $l_{ext}\left(=\frac{1}{k+s}\right)$, et de la distance totale L parcourue par l'onde **[DAS01]**.

- **$L << l_{ext}$** : la diffusion est très faible, le milieu hétérogène peut être assimilé à un **milieu homogène effectif** et la propagation de la lumière peut être considérée comme linéaire. On peut alors définir un indice moyen de réfraction selon les différentes théories du milieu effectif (**[WIT95]** pp. 11-14).
- **$L \sim l_{ext}$** : la lumière est diffusée en moyenne une fois : il y a **diffusion simple**. L'intensité diffusée par N particules est égale à N fois l'intensité diffusée par une particule isolée donnée par la théorie de Mie.
- **$L >> l_{ext}$** : la lumière diffusée par une particule est, en moyenne, diffusée au moins une fois par une autre particule, il y a **diffusion multiple**.

Dans le cas de la diffusion multiple, deux régimes de diffusion peuvent être distingués selon la valeur de la distance moyenne entre particules ou du nombre de particules par unité de volume (cf. **[DAS01]**) :

- Les particules sont proches les unes des autres, il existe une relation de phase entre les champs diffusés par des particules différentes : il y a **diffusion multiple cohérente**.
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres : il n'y a pas de relation de phase entre les champs diffusés par des particules différentes. Les intensités diffusées peuvent être additionnées : il y a **diffusion multiple incohérente**.

Les glacis étant des milieux relativement dilués pour assurer la translucidité (l'ordre de grandeur de la distance entre particules est de 10 µm), c'est dans le cadre de la diffusion multiple incohérente que nous nous plaçons.

I.3.b. Les différentes approches de résolution

Pour quantifier la propagation de la lumière dans le cadre de la diffusion multiple, plusieurs approches sont possibles :

Approche électromagnétique

L'approche la plus rigoureuse est de partir des équations vectorielles de Maxwell, cependant l'utilité de cette méthode est limitée par sa complexité mathématique.

Méthode de Monte Carlo

Il s'agit d'une méthode statistique qui génère des nombres pseudo aléatoires en relation avec les fonctions de densité de probabilité liées au système. Pour la propagation de la lumière, il s'agit de tirs aléatoires de rayons lumineux **[MAH89]**. Dans le cas d'un milieu diffusant, la probabilité pour qu'un photon soit diffusé dans un angle solide autour d'une direction donnée est fournie par la fonction de phase. On suppose que chaque faisceau de lumière est dispersé dans une seule direction et qu'il se termine lorsqu'il est entièrement absorbé ou quand il émerge de la couche diffusante. Le nombre de faisceaux utilisé pour la simulation détermine la précision des résultats. Cependant la méthode de Monte Carlo ne permet pas d'aboutir à une résolution analytique exacte.

Théorie du transfert radiatif

Cette méthode consiste à réaliser un bilan des flux lumineux à l'intérieur d'une épaisseur élémentaire de la couche. Ces flux peuvent diminuer par absorption et diffusion mais également augmenter en raison de la diffusion provenant d'autres particules. La théorie du transfert radiatif permet d'aboutir à une équation scalaire sur les flux sans considération de la nature vectorielle des ondes. Cette approche permet de suivre l'évolution des flux à l'intérieur

de la couche. De plus, des approximations sont possibles pour simplifier la résolution et aboutir, le cas échéant, à des formules analytiques (cf. § II).

C'est la théorie du transfert radiatif que nous adoptons.

I.4. Equation de transfert radiatif (ETR)

I.4.a. Mise en équation dans le cadre de la diffusion multiple incohérente.

Ce bilan énergétique est l'œuvre de S. Chandrasekhar **[CHA60]**. A l'intérieur de la couche, la lumière se décompose en flux collimatés $W_j(z)$ (en $W.m^{-2}$) dans les directions $\vec{u}_j$ et en flux diffus w(z) (en $W.m^{-2}.sr^{-1}$) dans la direction $\vec{u}$. Afin de réaliser un bilan des flux, on distingue également le sens de propagation : vers les z croissants (+) ou décroissants (-), l'axe (z'z) étant perpendiculaire aux interfaces et orienté vers le bas. z=0 correspond à l'interface supérieure. Une tranche d'épaisseur infinitésimale dz est considérée.

Le milieu est supposé non absorbant (α=0). Le bilan suivant est exprimé pour une longueur d'onde donnée.

Flux collimatés : W ($W.m^{-2}$)

Les flux collimatés ne peuvent que diminuer, le long de leurs directions de propagation $\vec{u}_j(\theta_j, \varphi_j)$, par absorption et par diffusion par les particules.

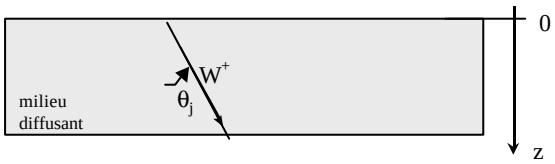
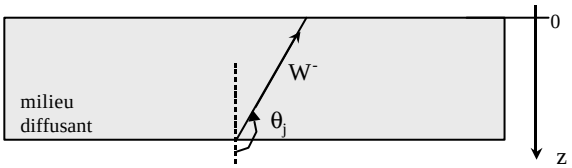
z croissant : $0<\theta_j<\pi/2$	z décroissant : $\pi/2<\theta_j<\pi$
$\frac{dW_j^+(z)}{dz} = -(k+s)\frac{W_j^+(z)}{\lvert\cos\theta_j\rvert}$	$\frac{dW_j^-(z)}{dz} = +(k+s)\frac{W_j^-(z)}{\lvert\cos\theta_j\rvert}$
	

Tableau 3. 5 : flux collimatés - Equations et notations

Flux diffus par unité d'angle solide : w ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)

Les différentes contributions à la variation de w^+ le long d'une couche dz sont les suivantes :

- Le flux diffus diminue, le long de sa direction de propagation $\vec{u}(\theta,\varphi)$, par absorption et par diffusion par les particules : $-(k+s)\frac{w^+(\vec{u},z)}{\lvert\cos\theta\rvert}$

Mais il faut ajouter des termes de gains :

- provenant de la diffusion des flux diffus de direction $\vec{u}_1(\theta_1,\varphi_1)$ par les autres particules dans la direction $\vec{u}(\theta,\varphi)$: $+\frac{s}{4\pi}\int_{4\pi}\frac{w(\vec{u}_1,z)}{\lvert\cos\theta_1\rvert}p(\vec{u}_1,\vec{u})\,d\Omega_1$ (terme de diffusion multiple)

- provenant de la diffusion des flux collimatés de direction $\vec{u}_j(\theta_j, \varphi_j)$ par les autres particules dans la direction $\vec{u}(\theta,\varphi)$: $+\frac{s}{4\pi}\sum_j \frac{W_j(z)}{|\cos\theta_j|} p(\vec{u}_j, \vec{u})$ (terme de diffusion simple)

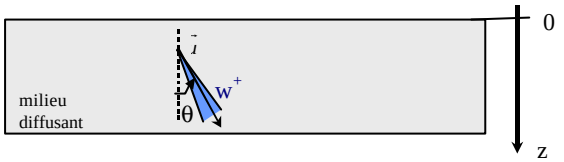
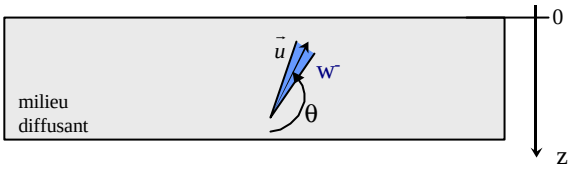
z croissant : $0<\theta<\pi/2$	z décroissant : $\pi/2<\theta<\pi$
$\frac{dw^+(\vec{u},z)}{dz} = -(k+s)\frac{w^+(\vec{u},z)}{\lvert\cos\theta\rvert} + \frac{s}{4\pi}\int_{4\pi}\frac{w(\vec{u}_1,z)}{\lvert\cos\theta_1\rvert}p(\vec{u}_1,\vec{u})\,d\Omega_1 + \frac{s}{4\pi}\sum_j\frac{W_j(z)}{\lvert\cos\theta_j\rvert}p(\vec{u}_j,\vec{u})$	$\frac{dw^-(\vec{u},z)}{dz} = +(k+s)\frac{w^-(\vec{u},z)}{\lvert\cos\theta\rvert} - \frac{s}{4\pi}\int_{4\pi}\frac{w(\vec{u}_1,z)}{\lvert\cos\theta_1\rvert}p(\vec{u}_1,\vec{u})\,d\Omega_1 - \frac{s}{4\pi}\sum_j\frac{W_j(z)}{\lvert\cos\theta_j\rvert}p(\vec{u}_j,\vec{u})$
	

Tableau 3. 6 : flux collimatés - Equations et notations

Remarque

L'ETR formulée par Chandrasekhar **[CHA60]** fait intervenir des intensités au lieu des flux élémentaires. Les deux sont liés par les relations suivantes **[MUD71]** :

$w(\vec{u},z) = |\cos\theta| I(\vec{u},z)$ et de même $W(z) = |\cos\theta| I(z)$

L'ETR s'écrit alors :

$$\cos\theta\frac{dI(\vec{u},z)}{dz} = -(k+s)I(\vec{u},z) + \frac{s}{4\pi}\int_{4\pi} I(\vec{u}_1,z)p(\vec{u}_1,\vec{u})\,d\Omega_1 + \frac{s}{4\pi}\sum_j I_j(z)p(\vec{u}_j,\vec{u})$$

Une fois l'ETR établie, la résolution se fait en utilisant les conditions aux limites, c'est-à-dire aux deux interfaces de la couche.

I.4.b. De la théorie de Mie à la résolution de l'ETR

En résumé, trois étapes principales peuvent être distinguées, chacune faisant intervenir des hypothèses différentes :

- Détermination des coefficients d'absorption et de diffusion, et de la fonction de phase par la théorie de Mie (**[BOH83]**).

  (1.a) : Particule isolée dans un milieu (cf. § I.2.b.)

  (1.b) : Milieu non absorbant (cf. § I.5.a).

- Etablissement de l'ETR.

  (2) : Diffusion incohérente (milieu suffisamment dilué afin que les particules diffusent indépendamment les unes des autres) – Particules identiques (cf. § I.3.a).

- Résolution de l'ETR à l'aide des conditions aux limites.
  (3) : Le choix de la méthode de résolution (2, 4 ou N flux) peut impliquer des hypothèses supplémentaires (cf. § II).

Le schéma suivant présente un organigramme de ces différentes étapes.

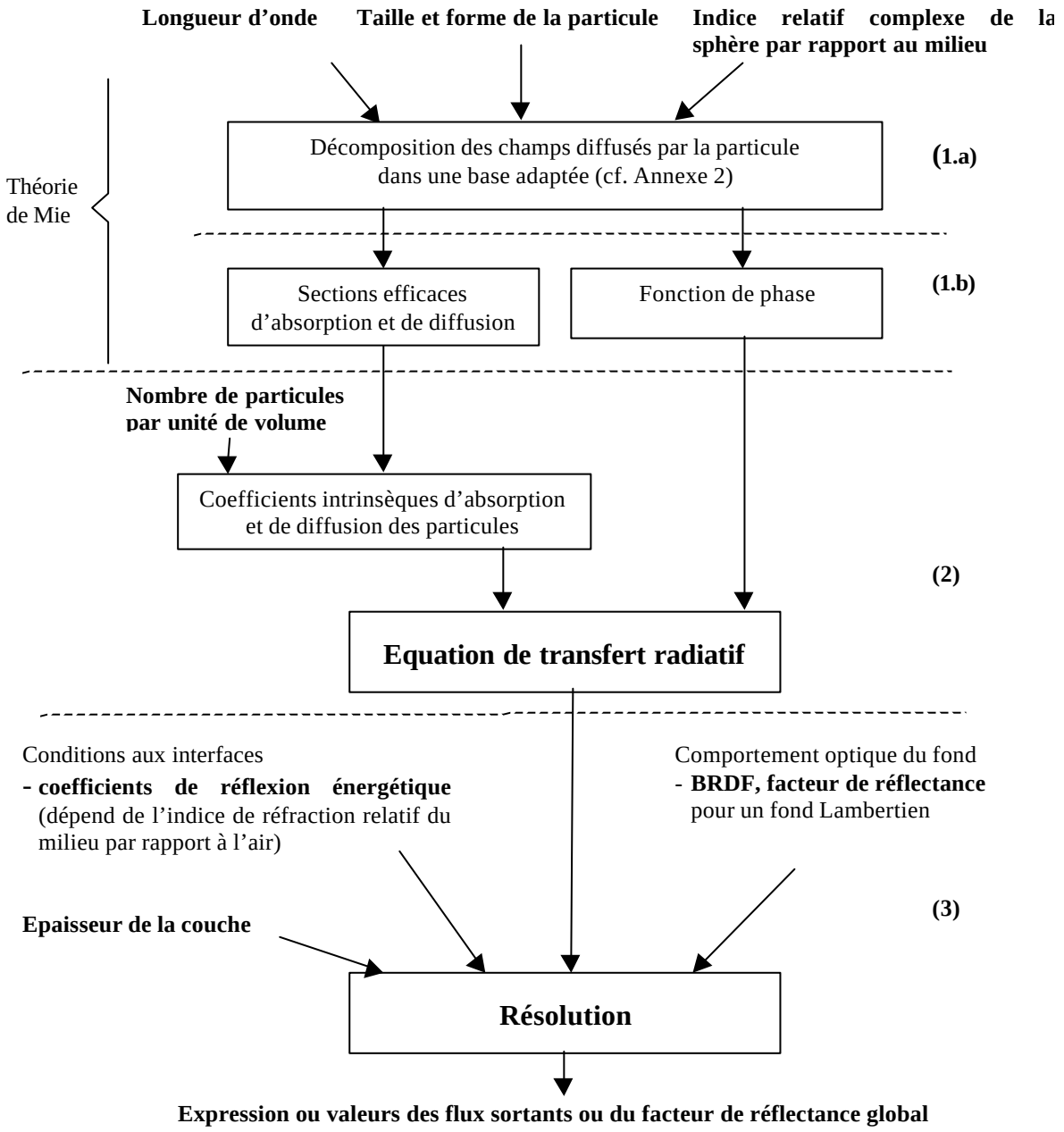


Figure 3. 3 : organigramme pour l'établissement et la résolution de l'équation de transfert radiatif

I.5. Extensions possibles du modèle

Un certain nombre d'hypothèses a été établi et sera conservé pour la suite de l'étude. Cependant des généralisations sont possibles et sont présentées succinctement ici en restant dans le cadre de la diffusion multiple incohérente.

I.5.a. Absorption par le milieu

On a considéré jusqu'à présent un milieu non absorbant. Pour tenir compte de l'absorption du milieu, il est possible d'ajouter un terme traduisant l'absorption par le milieu $-\alpha\frac{w(\vec{u},z)}{|\cos\theta|}$ dans l'ETR qui devient :

$$\frac{dw^{\pm}(\vec{u},z)}{dz} = \mp(\alpha+k+s)\frac{w^{\pm}(\vec{u},z)}{|\cos\theta|} \pm \frac{s}{4\pi}\int_{4\pi}\frac{w^{\pm}(\vec{u_1},z)}{|\cos\theta_1|}p(\vec{u_1},\vec{u})d\Omega_1 \pm \frac{s}{4\pi}\sum_j\frac{W_j^{\pm}(z)}{|\cos\theta_j|}p(\vec{u_j},\vec{u})$$

Ainsi le coefficient d'extinction devient $k_{ext} = \alpha + k + s$

Cette approche se justifie si l'on considère que les coefficients k et s sont propres aux particules et indépendants du milieu dans lequel elles se trouvent.

Or, les coefficients k et s déterminés par la théorie de Mie dépendent de l'indice du milieu qui a été considéré comme réel jusqu'ici. Que se passe-t-il quand il devient complexe ?

En fait, les expressions des coefficients a_n, b_n, c_n et d_n du développement des champs en harmoniques sphériques déterminées par la théorie de Mie (**[BOH83]**), ainsi que la fonction de phase (**[BRU93]**), sont généralisables à un milieu absorbant d'indice de réfraction complexe N. Le paramètre de taille $x = (2\pi/\lambda)NR$ est alors lui-même complexe. Il est ensuite possible d'obtenir le coefficient d'extinction des particules seules dans un milieu absorbant $k_{extpart}$, puis le coefficient d'extinction totale k_{ext} (comprenant l'absorption du milieu) **[FAR95]**.

Une approximation proposée par Kuga **[KUG91]** prend en compte les pertes du milieu environnant par le biais d'un terme additionnel au coefficient d'extinction des particules :

$$k_{ext} = (1-f)\alpha + k_{extpart}$$

où f est la fraction volumique de particules, α le coefficient énergétique d'absorption du milieu (directement proportionnel à la partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu). Cette formule permet de bonnes correspondances entre la théorie et l'expérience quand la fraction volumique est faible (f<5%) et la partie imaginaire de l'indice réduite (α<0,01) **[DUR01]**.

Mais l'interprétation de la diffusion en présence d'absorption ne semble pas être un sujet clos comme en témoignent des articles récents (**[FU01]**, **[SUD01]**).

I.5.b. Tailles et formes des particules

La forme et la taille des particules peuvent être prises en compte en amont par la théorie de Mie. La théorie « classique » considère une particule sphérique homogène mais l'étude a été généralisée à d'autres géométries simples : sphères avec gradient radial de l'indice de réfraction, cylindres… (cf. les travaux du Laboratoire d'Energétique des Systèmes et Procédés sur le site http://www.coria.fr/LESP/OP15/rapacti99.htm consulté en mars 2002).

Pour établir l'ETR, il est nécessaire que toutes les particules soient identiques et donc aient la même fonction de phase. Il est possible toutefois de tenir compte de la dispersion de la forme des particules en faisant intervenir, par exemple, une densité de probabilité pour la taille des particules **[JOS01]** ou pour les formes si elles sont orientées dans la même direction.

I.5.c. Autres extensions

- Les interfaces ont été considérées comme planes. Si une interface est rugueuse, il faut faire intervenir d'autres paramètres décrivant l'interface **[OGI91]**. Dans les limites de l'optique géométrique (rayon de courbure de la surface beaucoup plus grand que la longueur d'onde), il est possible d'introduire la densité de probabilité des pentes **[ELI00]** et le rapport h/l où h est la rugosité r.m.s. et l la longueur de corrélation.
- Les inhomogénéités en épaisseur peuvent être intégrées dans l'équation par l'intermédiaire d'une dépendance des coefficients k et s par rapport à la variable z.
- Il en est de même de la dépendance spectrale des différents paramètres.

Les différentes interactions élémentaires se produisant entre la lumière et une couche de glacis et les paramètres décrivant ces interactions ont été présentées dans ce chapitre. Plusieurs régimes de diffusion peuvent être distingués. Nous avons établi l'équation de transfert radiatif dans le cadre de la diffusion multiple incohérente.

Une fois l'ETR établie et les paramètres du modèle déterminés, il reste à choisir la méthode de résolution. Les différentes méthodes de multi-flux sont présentées dans le chapitre suivant. L'ETR peut être simplifiée selon que l'on considère ou non les flux collimatés ou/et que l'on néglige la dépendance angulaire des flux diffus. Le choix de la méthode dépend alors d'un compromis entre facilité / rapidité calculatoire et largeur du domaine de validité / précision du résultat recherché.

II. Résolution de l'ETR par des méthodes multi-flux

L'ETR **[CHA60]** a été établie selon l'hypothèse de diffusion multiple incohérente, c'est-à-dire en l'absence de corrélation entre les phases des champs. L'ETR est ainsi une équation scalaire sur les flux se propageant à l'intérieur de la couche. Les méthodes multi-flux, à l'aide d'hypothèses simplificatrices plus ou moins radicales, transforment la forme intégro-différentielle de l'ETR en un système d'équations solubles. Un bilan bibliographique se trouve dans l'article **[PHI01]**. Nous reprenons ici la présentation adoptée par Mady Elias **[ELI01]** en allant de la résolution la plus générale à la plus simplifiée, du N flux au 2 flux. Cette présentation permet de clairement expliciter les hypothèses successives relatives aux différentes méthodes.

II.1. Méthodes les plus générales (solution bidirectionnelle)

II.1.a. Méthode à N flux (hypothèse de l'isotropie en φ mais solution exacte)

La méthode multi-flux permet de passer de la forme intégro-différentielle de l'ETR à un système d'équations différentielles par une discrétisation angulaire. L'intégrale portant sur l'ensemble de l'espace est remplacée par une sommation sur N canaux. Les directions $\vec{u}(\theta,\varphi)$ sont discrétisées en N directions ce qui revient à discrétiser les variables d'espace θ et φ. Le flux w est supposé constant dans chaque canal. Ainsi, la précision augmente avec le nombre de canaux choisis.

En prenant l'exemple d'un milieu non absorbant et en l'absence de flux collimaté, le bilan des flux dans la direction $\vec{u}_j$ et à l'ordonnée z s'écrit :

$$\frac{dw_j(z)}{dz} = -(k+s)\frac{w_j(z)}{|\cos\theta_j|} + \frac{s}{4\pi}\sum_{i=1}^{N}\frac{w_i(z)}{|\cos\theta_i|}p\left(\vec{u}_i, \vec{u}_j\right)\Delta\Omega \qquad \text{avec } \Delta\Omega = \frac{4\pi}{N}$$

On obtient ainsi un système d'équations différentielles portant sur toutes les directions $\vec{u}_j$ et couplant les directions $\vec{u}_i$ et $\vec{u}_j$, ce qui explique la difficulté de résolution. Ce système d'équations peut ensuite être mis sous la forme matricielle suivante :

$$\left[\frac{dw}{dz}\right] = [S][w] \quad \Leftrightarrow \quad \left([S]-[I]\frac{d}{dz}\right)[w] = 0$$

$$\text{avec } [w] = \begin{bmatrix} w_1(z) \\ \vdots \\ w_j(z) \\ \vdots \\ w_N(z) \end{bmatrix} \qquad \text{et} \qquad [S] = \begin{bmatrix} \text{EXTINCTION} & \text{Gain par diffusion} \\ \text{Gain par diffusion} & \text{EXTINCTION} \end{bmatrix}$$

La résolution se complique encore si l'on tient compte de la double dépendance de chaque direction $\vec{u}_j$ avec θ_j et φ_j. Une première simplification a été apportée par Mudgett **[MUD71]** qui ne discrétise que sur les angles θ supposant toutes les grandeurs indépendantes de φ : chaque canal est défini par un secteur zénithal et le flux lumineux est intégré pour tous les angles azimutaux. Sans cette hypothèse, il est nécessaire de résoudre un système de très grande dimension posant en outre des problèmes d'échantillonnage pour $\theta \to \pi/2$ pour lequel le système diverge (en raison du terme cos θ au dénominateur).

II.1.b. Méthode des ordonnées discrètes (solution exacte mais longue)

La méthode des ordonnées discrètes (**[STA88]**) est une méthode qui lève l'hypothèse de l'isotropie en φ. L'échantillonnage en φ est évité grâce au développement en série de Fourier des flux diffus et en harmoniques sphériques de la fonction de phase. Néanmoins la discrétisation en θ est conservée ce qui oblige à augmenter le nombre de canaux autour de $\theta=\pi/2$ pour éviter les problèmes de divergences et conduit, de ce fait, à un temps de calcul important.

II.1.c. Méthode de la fonction auxiliaire (AFM) (solution exacte rapide)

La méthode de la fonction auxiliaire (AFM **[ELI02]**) évite de discrétiser les flux angulairement. Cette méthode consiste à introduire une fonction auxiliaire dans l'ETR et à la décomposer en harmoniques sphériques. L'ETR est alors transformée en un système d'équations intégrales et il n'y a plus de problèmes de divergence lorsque $\theta \rightarrow \pi/2$.

Cette méthode très générale et rapide sera développée dans la partie 4 et appliquée à la modélisation des glacis.

II.2. Méthode à 4 flux (solution sur les flux intégrés)

Par cette méthode, les deux équations sur les flux collimatés sont conservées mais la dépendance angulaire des flux diffus recueillis est perdue. Seuls les flux diffus totaux sont considérés afin d'aboutir à un système d'équations différentielles (**[MAH84]**, **[MAH86]**). Cette méthode est plutôt adaptée aux mesures par sphère d'intégration, par exemple pour la géométrie de mesure 0°/diffus (éclairage collimatée à 0°, réception du flux diffus total).

Les différents flux sont notés de la manière suivante :

- W^+ et W^-, les flux collimatés respectivement pour les z croissants et pour les z décroissants. L'incidence est supposée perpendiculaire à la couche : $\theta_0 = 0$.
- w_{tot}^+ et w_{tot}^-, les flux diffus totaux respectivement pour les z croissants et pour les z décroissants.

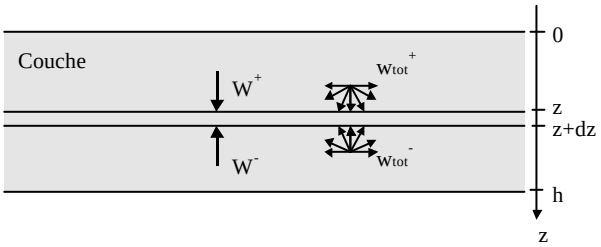


Figure 3. 4 : définition des 4 flux W^+, W^-, w_{tot}^+, w_{tot}^-

Le bilan des flux est similaire à celui établi pour l'ETR. Sur une tranche élémentaire d'épaisseur dz, les flux collimatés diminuent par absorption et diffusion par des particules. Il en est de même pour les flux diffus totaux mais, dans ce cas, le bilan tient également compte des gains par diffusion des flux collimatés et des flux diffus, en distinguant ce qui est diffusé vers l'avant et ce qui est diffusé vers l'arrière. Le système d'équations est le suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{dW^+(z)}{dz} = -(k+s)W^+ \\ \dfrac{dW^-(z)}{dz} = +(k+s)W^- \\ \dfrac{dw^+_{tot}(z)}{dz} = -\varepsilon(k+s)w^+_{tot} + s\varepsilon\zeta w^+_{tot} + s\varepsilon(1-\zeta)w^-_{tot} + s\zeta W^+ + s(1-\zeta)W^- \\ \dfrac{dw^-_{tot}(z)}{dz} = +\varepsilon(k+s)w^-_{tot} - s\varepsilon\zeta w^-_{tot} - s\varepsilon(1-\zeta)w^+_{tot} - s\zeta W^+ - s(1-\zeta)W^- \end{cases}$$

Dans ces équations :

– ε est un paramètre qui permet de tenir compte de la distance moyenne parcourue par les flux diffus.

  Lorsqu'un flux collimaté parcourt une distance dz, un flux diffus parcourt en moyenne une distance εdz avec ε variant de 1 (cas d'un flux collimaté) à 2 (cas d'un flux diffus isotrope)

  En effet, $\varepsilon dz = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{w^+_{tot}} \frac{\partial w^+}{\partial\theta} \frac{dz}{\cos\theta} d\theta$

  si les flux sont orthotropes : $\frac{\partial w^+}{\partial\theta} = 2w^+_{tot}\sin\theta\cos\theta$ et $\varepsilon = \int_0^{\pi/2} 2\sin\theta\cos\theta \frac{1}{\cos\theta} d\theta = 2$

– ζ est un paramètre qui correspond au taux de diffusion vers l'avant, rapport entre l'énergie diffusée par la particule dans l'hémisphère avant et l'énergie totale diffusée. ζ peut être déterminé par la théorie de Mie. Ce rapport peut varier entre 0 et 1 et vaut ½ pour une diffusion isotrope.

II.3. Méthode à 2 flux (perte de la lumière collimatée et de l'information bidirectionnelle)

Dès 1905, Schuster proposa de décrire le bilan des flux en ne considérant que deux flux diffus totaux (un descendant et un ascendant). Il établit un système de deux équations différentielles du premier ordre. La résolution complète et générale de ces équations est donnée en 1931 par Kubelka et Munk **[KUB31]** (cf. **[GRU80]** et **[EMM98]** pour des formulations plus récentes).

Ce système peut être retrouvé à partir de la méthode à 4 flux en considérant les flux collimatés nuls : W^+ et $W^- = 0$:

$$\begin{cases} \dfrac{dw^+_{tot}(z)}{dz} = -\varepsilon(k+s)w^+_{tot} + s\varepsilon\zeta w^+_{tot} + s\varepsilon(1-\zeta)w^-_{tot} \\ \dfrac{dw^-_{tot}(z)}{dz} = +\varepsilon(k+s)w^-_{tot} - s\varepsilon\zeta w^-_{tot} - s\varepsilon(1-\zeta)w^+_{tot} \end{cases}$$

Dans la théorie de Kubelka Munk, la couche homogène est décrite par les coefficients extrinsèques d'absorption K et de diffusion S (K et S s'expriment en m^{-1}). Ces paramètres sont reliés aux paramètres intrinsèques par les relations suivantes :

$K=\varepsilon k$ et $S=\varepsilon s(1-\zeta)$

Les équations différentielles couplées deviennent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{dw_{tot}^{+}}{dz} = -(K+S)w_{tot}^{+} + Sw_{tot}^{-} \\ -\dfrac{dw_{tot}^{-}}{dz} = -(K+S)w_{tot}^{-} + Sw_{tot}^{+} \end{cases}$$

Lien entre les coefficients extrinsèques et intrinsèques

Initialement les coefficients extrinsèques K et S étaient posés et ce n'est qu'a posteriori que de nombreux articles se sont intéressés au lien entre ces coefficients et les coefficients intrinsèques k et s qui peuvent être déduits de la théorie de Mie. Le but est de tenir compte de l'influence de la taille ou de la forme de la particule tout en conservant la simplicité de la théorie de Kubelka Munk.

Le tableau suivant résume les relations entre ces paramètres mais ne constitue pas un bilan exhaustif. Il confirme ce que Mudgett **[MUD71]** montre expérimentalement : K≈2k est indépendant de la fonction de phase contrairement à S, ce dont on pouvait se douter puisque celle-ci n'intervient que sur les flux diffusés. Par contre la méthode à 4 flux, qui tient compte de l'anisotropie des flux, indique que K et S sont tous deux proportionnels à ε (=2 pour des flux isotropes).

	K	S
Kubelka **[KUB48]** Flux isotropes, fonction de phase isotrope	2k	s
Passage de 4 flux à 2 flux **[VAR97]** ε permet de tenir compte de la distance moyenne parcourue par les flux diffus ζ, le coefficient de diffusion vers l'avant calculable par Mie	εk	εs(1-ζ)
Flux isotropes ε=2, fonction de phase isotrope ζ=1/2	2k	s
fonction de phase d'Eddington : $p(\cos\theta) = 1 + 3g\cos\theta$ g, facteur d'asymétrie calculable par Mie (**[VAR01]**)	2k	¾(1-g)s-k/4
fonction de phase isotrope g=0	2k	¾s-k/4

Tableau 3. 7 : expressions reliant les coefficients d'absorption et de diffusion K et S extrinsèques et définis par Kubelka-Munk avec les coefficients intrinsèques k et s

Quelle que soit la méthode retenue, il faut prendre en compte les conditions aux limites aux interfaces du milieu pour résoudre l'équation ou le système d'équations obtenu. Stamnes et al. **[STA88]** proposent un algorithme de résolution pour la méthode des ordonnées discrètes. Pour la méthode des 4 flux, Maheu et al. **[MAH84]** détaillent la résolution pour un grand nombre de cas. Enfin Kubelka et Munk **[KUB31]** ont établi une résolution complètement analytique de la méthode à 2 flux.

Parmi toutes les méthodes proposées, deux retiennent notre attention :

- la méthode à 2 flux, dont la résolution est présentée dans le chapitre suivant. Cette méthode, dont la simplicité constitue le principal avantage, était jusqu'à présent utilisée quasi exclusivement pour la modélisation des couches de peintures.
- la méthode de la fonction auxiliaire (AFM **[ELI02]**) qui est développée et appliquée à la modélisation des glacis dans la partie 4. Cette méthode récente permet d'obtenir une résolution beaucoup plus générale de l'ETR.

III. Théorie de Kubelka-Munk

La résolution de la méthode à deux flux présentée ici permet de comprendre simplement le principe général de résolution de l'ETR. En outre, cette méthode, encore couramment utilisée pour la modélisation des couches de peinture, permet d'aboutir à des formules complètement analytiques établies par Kubelka et Munk **[KUB31]**. Si tout aspect angulaire des flux diffus est perdu, ces formules permettent néanmoins de simuler, en première approche, le spectre de réflectance d'un échantillon et de comprendre son évolution quand l'épaisseur de la couche ou le fond sont modifiés.

III.1. Résolution analytique

La résolution « classique » de Kubelka et Munk suppose que la couche de glacis est posée sur un fond de réflectance ρ_g.

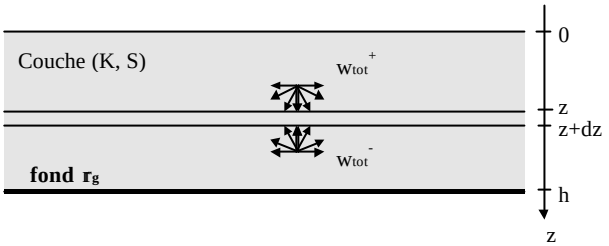


Figure 3. 5 : notations pour le modèle de Kubelka-Munk

Le système d'équations différentielles $\begin{cases} \dfrac{dw_{tot}^{+}}{dz} = -(K+S)w_{tot}^{+} + Sw_{tot}^{-} & (1) \\ -\dfrac{dw_{tot}^{-}}{dz} = -(K+S)w_{tot}^{-} + Sw_{tot}^{+} & (2) \end{cases}$

peut être réduit à une seule équation en posant $r=w_{tot}^{-}/w_{tot}^{+}$ et en effectuant la transformation : $(1).w_{tot}^{-}/(w_{tot}^{+})^2 + (2)/ w_{tot}^{+}$:

$$-dr = \left(Sr^2 - 2(K+S)r + S\right)dz$$

Les conditions aux limites doivent ensuite être introduites :

- en z=0, r=ρ, le facteur de réflectance recherché ;
- en z=h, $r=\rho_g$, le facteur de réflectance du fond.

Par intégration, on obtient :

$$\int_{\rho}^{\rho_g} \frac{-dr}{\left(r^2 - 2\dfrac{K+S}{S}r + 1\right)} = \int_0^h S dz \qquad (3)$$

En posant $a = \frac{K+S}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$ et en décomposant en facteurs premiers, il vient :

$$\frac{1}{r^2 - 2\frac{K+S}{S}r + 1} = \frac{1}{2b}\left(\frac{1}{r - a - b} - \frac{1}{r - a + b}\right),$$

(3) devient $\frac{1}{2b}\ln\left(\frac{\rho - a - b}{\rho - a + b}.\frac{\rho_g - a + b}{\rho_g - a - b}\right) = Sh$

Ainsi : $\rho = \frac{(a+b)(\rho_g - a + b) + (b-a)(\rho_g - a - b)e^{2bSh}}{(\rho_g - a + b) + (\rho_g - a - b)e^{2bSh}}$ (4) avec $e^{2bSh} = -\frac{1+\coth(bSh)}{1-\coth(bSh)}$

On aboutit finalement à :

$$\boxed{\rho = \frac{1 - \rho_g(a - b\coth(bSh))}{a - \rho_g + b\coth(bSh)}} \qquad (5)$$

A partir de cette expression, l'influence de l'épaisseur h de la couche ou bien de la réflectance ρ_g du fond peuvent être facilement étudiées.

III.1.a. Influence de l'épaisseur

Valeurs limites

Quand $h \to 0$, $\coth(bSh) \to +\infty$ ($bSh > 0$) et donc $\rho \to \rho_g$

Quand $h \to +\infty$, $\coth(bSh) \to 1$ ($bSh > 0$). En utilisant la relation (4) et en appelant ρ_∞, le spectre de réflectance pour une couche d'épaisseur infinie, on montre que :

$$\rho_\infty = a - b = 1 + \frac{K}{S} - \left(\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}\right)^{1/2} \quad \text{soit} \quad \frac{K}{S} = \frac{(1-\rho_\infty)^2}{2\rho_\infty}$$

Ainsi ρ_∞ ne dépend que du rapport K/S. ρ_∞ est bien indépendant de ρ_g.

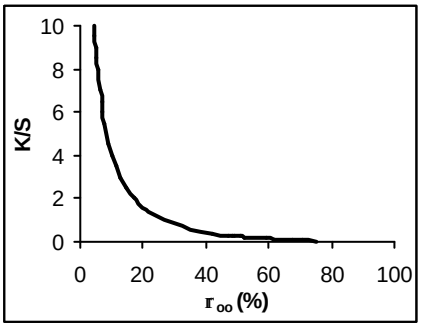


Figure 3. 6 : variation du rapport K/S en fonction de r_∞

Ainsi une mesure de ρ_∞ pour une couche opaque permet de déterminer le rapport entre les coefficients extrinsèques d'absorption et de diffusion. C'est notamment la simplicité de cette relation $K/S = f(\rho_\infty)$ qui explique le succès de la théorie de Kubelka-Munk.

Monotonie de la courbe $\rho(h)$

La courbe $\rho(h)$ tend vers ρ_∞ quand $h \to \infty$ et est soit strictement croissante, soit strictement décroissante selon la nature du fond. En effet la dérivé $d\rho/dh$ est proportionnelle à $S(\rho_\infty-\rho_g).(1-\rho_\infty\rho_g)$.

Ainsi quand $\rho_g < \rho_\infty$, ρ est strictement croissant en fonction de l'épaisseur,
quand $\rho_g > \rho_\infty$, ρ est strictement décroissant en fonction de l'épaisseur.

En outre, la pente est proportionnelle au coefficient de diffusion S. Plus celui-ci est grand, plus la courbe atteindra rapidement sa valeur limite.

Fixons, par exemple, ρ_∞=50 %. Les courbes $\rho(h)$ ont l'allure suivante pour ρ_g=0 % et 100 %.

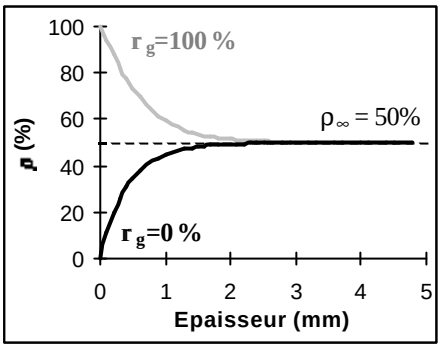


Figure 3. 7 : variation de r en fonction de l'épaisseur. Formule de Kubelka-Munk appliquée pour S=0,33 mm^{-1} et r_∞=50 % avec un fond blanc (r_g=100 %) et un fond noir (r_g=0%).

Cette étude permet de comprendre comment varie le facteur de réflectance quand l'épaisseur d'une couche augmente.

III.1.b. Influence du fond

En appliquant la relation (5) successivement pour $\rho_g = 0$ puis $\rho_g = 1$, il vient :

$$\rho = \frac{\rho_0(1-\rho_g)+\rho_1\rho_g(1-\rho_0)}{1-\rho_0\rho_g}$$

où les diverses réflectances correspondent aux systèmes suivants :

ρ couche sur le fond considéré	ρ_g fond
ρ_0 couche sur un fond idéal noir (ρ_g=0)	ρ_1 couche sur un fond idéal blanc (ρ_g=1)

Variation de r en fonction du facteur de réflectance r_g

$$\frac{d\rho}{d\rho_g} = \frac{(\rho_1-\rho_0)(1-\rho_0)}{(1-\rho_0\rho_g)^2}$$

La dérivée est toujours positive ($\rho_1 \geq \rho_0$ et $1 \geq \rho_0$) : ρ est croissant en fonction de ρ_g.

$$\frac{d^2\rho}{d\rho_g^{\,2}} = \frac{2\rho_0(\rho_1-\rho_0)(1-\rho_0)}{(1-\rho_0\rho_g)^3}$$

Pour les même raisons, la dérivée seconde est toujours positive : $d\rho/d\rho_g$ croît de $(\rho_1-\rho_0)(1-\rho_0)$ quand ρ_g=0 à $\frac{\rho_1-\rho_0}{1-\rho_0}$ quand ρ_g=1. Ainsi pour une variation de la réflectance du fond $\Delta\rho_g$ donnée, $\Delta\rho$ résultant est plus important pour les grandes valeurs de ρ_g. En outre, la relation $\Delta\rho \leq \Delta\rho_g$ est toujours vérifiée. De manière attendue, la présence d'une couche de peinture diminue les contrastes du fond.

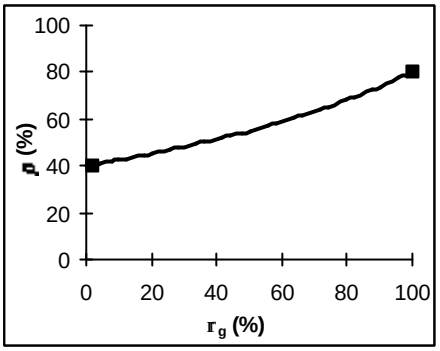


Figure 3. 8 : exemple de variation de r en fonction de r_g avec r_0 = 40 % et r_1=80 %

Cette étude permet de comprendre comment varie le facteur de réflectance pour une couche d'épaisseur donnée en fonction du fond. Si les facteurs de réflectance ρ_0 et ρ_1, respectivement sur un fond noir et sur un fond blanc, sont accessibles à la mesure, il est possible de déterminer le facteur de réflectance résultant ρ quel que soit le facteur de réflectance ρ_g du fond.

III.2. Correction de Saunderson

La méthode précédente de Kubelka-Munk ne tient pas compte de la discontinuité de l'indice de réfraction à l'interface air/couche. La correction de Saunderson permet de lever cette lacune (**[SAU42]**, **[GRU80]** pp. 307-308). Comme pour la théorie de Kubelka-Munk, les flux lumineux sont supposés diffus.

Dans le sens air/couche, pour un flux incident unitaire, le flux diffus réfléchi à l'interface est égal au coefficient de réflexion énergétique diffuse externe r_e et $(1-r_e)$ correspond au flux transmis.

Dans le sens couche/air, le flux réfléchi à l'interface est appelé r_i, coefficient de réflexion énergétique diffuse interne et $(1-r_i)$ correspond au flux transmis.

Expressions et calculs analytiques de r_e et r_i

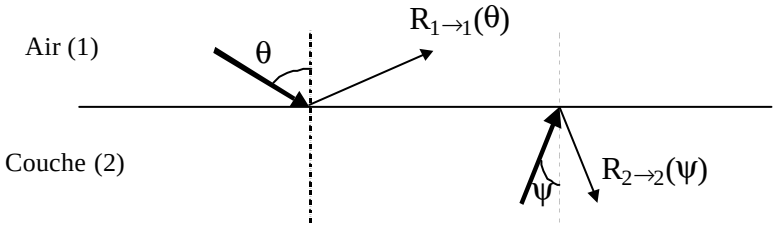


Figure 3. 9 : facteur de réflexion à l'interface air/couche

En appelant $R_{1\to1}(\theta)$ et $R_{2\to2}(\theta)$, les coefficients de réflexion énergétiques donnés par la loi de Fresnel pour un angle d'incidence θ respectivement à l'interface air/couche et couche/air, les expressions de r_e et r_i sont les suivantes (**[KOR69]**, **[MOL99]**) :

$$r_e = \frac{2\pi \int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{1\to1}(\theta)\cos\theta\sin\theta d\theta}{2\pi \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos\theta\sin\theta d\theta} = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{1\to1}(\theta)\cos\theta\sin\theta d\theta$$

et $$r_i = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{2\to2}(\theta)\cos\theta\sin\theta d\theta$$

Une relation simple existe entre r_i et r_e (**[MOL99]**) : en posant, pour l'intégrale, le changement de variable : $\sin(\theta) = n\sin(\theta')$ et avec $\theta'_{lim}=\arcsin(1/n)$, on obtient :

$$1-r_e = 1-2\int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{1\to1}(\theta)\cos\theta\sin\theta d\theta = 1-2n^2\int_{\theta'=0}^{\theta'_{lim}} R_{2\to2}(\theta')\cos\theta'\sin\theta' d\theta'$$

$$= 1-n^2\left(r_i - 2\int_{\theta'=\theta'_{lim}}^{\pi/2} \cos\theta'\sin\theta' d\theta'\right) = 1-n^2\left(r_i - 1 - \frac{1}{n^2}\right) = n^2(1-r_i)$$

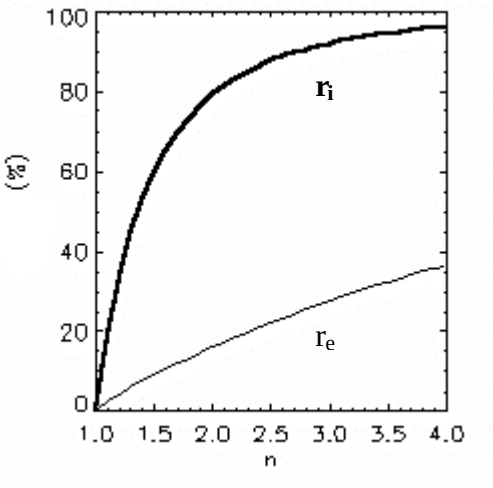


Figure 3. 10 : variation de r_e et r_i en fonction de l'indice de réfraction

L'importance de la réflexion diffuse surtout dans le sens couche/air doit être soulignée. Pour n=1,5 par exemple, r_e=9,2 % et r_i=59,7 %.

Remarque :

Les graphes précédents ont été obtenus par intégration numérique mais le calcul analytique de r_e et r_i en fonction de l'indice de réfraction est possible et se trouve dans certains ouvrages (**[KOR69]**, **[MAN90]**) :

$$r_e = \frac{n^4 - \frac{8}{3}n^2 + 2n^2 - \frac{1}{3}}{2(n^2-1)^2} + \frac{n^8 - 8n^6 + 6n^4 + 1}{2(n^2+1)^2(n^2-1)^2} - \frac{2n^3}{(n^2+1)^2} + \left[\frac{8n^4(n^4+1)}{(n^2+1)(n^2-1)^4}\right]\ln(n) - \left[\frac{n^2(n^2-1)}{(n^2+1)^3}\right]\ln\left(\frac{n+1}{n-1}\right)$$

Etablissement de la correction de Saunderson

Soit ρ_{KM}, le facteur de réflectance global, selon la théorie de Kubelka-Munk sans correction de Saunderson. Les différents flux diffus de part et d'autre de l'interface air-couche peuvent être schématisés comme suit :

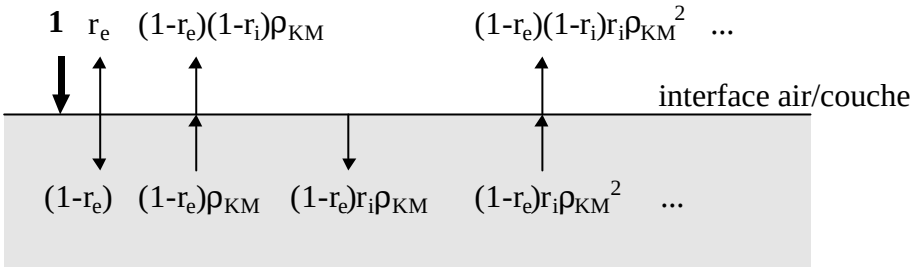


Figure 3. 11 : correction de Saunderson - influence des réflexions/transmissions à l'interface

En sommant les flux lumineux émergents, on obtient :

$$\rho = r_e + (1-r_e)(1-r_i)\rho_{KM} + (1-r_e)(1-r_i)r_i\rho_{KM}^2 + (1-r_e)(1-r_i)r_i^2\rho_{KM}^3 + \ldots$$

$$\boxed{\rho = r_e + \frac{(1-r_e)(1-r_i)\rho_{KM}}{1-r_i\rho_{KM}}}$$

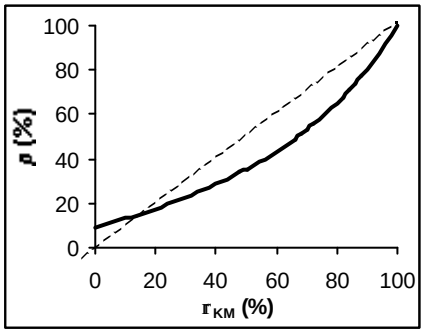


Figure 3. 12 : variation du facteur de réflectance après correction de Saunderson pour n=1,5 en fonction du facteur de réflectance avant correction

La prise en compte de la discontinuité de l'indice de réfraction par la correction de Saunderson entraîne une modification sensible du facteur de réflectance.

III.3. Intérêts et limites de la méthode de Kubelka-Munk

L'intérêt de l'approche de Kubelka-Munk tient essentiellement à sa simplicité et en particulier à la formule $K/S=f(\rho_\infty)$ permettant de déterminer le rapport K/S à partir de la mesure de ρ_∞. Cette théorie permet d'aboutir à des relations entièrement analytiques faciles d'utilisation. En outre, elle donne des résultats généralement satisfaisants par rapport à l'expérience.

Il est cependant important de souligner très clairement les limitations de cette théorie. Tout d'abord, elle ne prend pas en compte les discontinuités de l'indice de réfraction aux interfaces (mais la relation de Saunderson permet de corriger cette lacune). Surtout cette approche ne prend en compte que des flux diffus totaux. Il faut en particulier que le flux incident et le flux observé soient tous deux diffus ce qui est expérimentalement impossible. En effet, aucun système spectrophotométrique ne peut, à ce jour, simultanément émettre et recevoir de la

lumière diffuse (**[GRU80]** p. 304). En particulier, les sphères d'intégration ne permettent que l'un ou l'autre. Le tableau suivant résume les configurations de mesure correspondant aux méthodes exposées. Pour comparaison, une observation habituelle, par exemple d'une œuvre d'art dans un musée, correspond à un éclairage plutôt diffus et une observation dans un angle solide donné.

	Eclairage	**Observation**	**Configuration expérimentale**
2 flux (Kubelka-Munk)	diffus	diffus	configuration impossible
4 flux	collimaté à 0° ou diffus	collimaté à 0° ou diffus	sphère d'intégration
N flux selon Mudgett	θ_i quelconque	θ_f quelconque	bidirectionnelle mais isotropie azimutale
Méthode des ordonnées discrètes AFM	(θ_i, φ_i) quelconques	(θ_f, φ_f) quelconques	bidirectionnelle (BRDF)

Tableau 3. 8 : configurations géométriques associées aux méthode de résolution de l'ETR

Le choix de la méthode de résolution n'est donc pas seulement une question de précision mais aussi de domaine de validité des hypothèses. La méthode à deux flux est certes la plus facile à mettre en place, ses hypothèses sont aussi les plus restrictives. La prise en compte exclusivement de flux diffus totaux ne correspond à aucun système de mesure existant et, en outre, cette hypothèse est fortement mise en défaut pour des milieux peu concentrés (et/ou sur de faibles épaisseurs) comme les glacis et à plus forte raison les vernis.

Pour quantifier l'apparence des glacis, il est nécessaire de connaître la répartition angulaire et spectrale de la lumière diffusée. Cela a été réalisé expérimentalement à l'aide de la goniospectrophotométrie présentée dans la partie précédente. L'ETR permet de modéliser la répartition de ces flux. Cette équation est établie en faisant un bilan des flux dans une tranche infinitésimale de la couche. Elle tient compte des pertes par absorption et diffusion mais aussi des gains provenant de la diffusion par d'autres particules. L'ETR conduit à un système d'équations couplées intégro-différentielles dont la résolution est difficile sans hypothèses simplificatrices.

La méthode à 2 flux de Kubelka et Munk, qui considère deux flux diffus totaux se propageant dans la couche de manière descendante ou ascendante, est la première et la seule, à notre connaissance, appliquée à la matière picturale. Cependant son domaine restreint de validité ne permet pas de décrire la dépendance angulaire de la lumière diffusée et nous contraint à adopter une méthode plus générale : l'AFM qui, en faisant intervenir une fonction auxiliaire, transforme l'ETR en un système d'équations intégrales découplées angulairement donc soluble quasi analytiquement. Si les résultats obtenus par Kubelka et Munk se retrouvent qualitativement, l'AFM fournit des solutions quels que soient les angles d'incidence et d'observation.

La partie suivante confrontera les résultats expérimentaux et la simulation.

Références bibliographiques

[BEV99] **Bevilacqua,F ; Depeursinge,C (1999) :** *Monte Carlo study of diffuse reflectance at source-detector separations close to one transport mean free path*. JOSA A 16, 2935-2945.

[BOH83] **Bohren,CF ; Huffman,DR (1983) :** *Absorption and scattering of light by small particles.* Wiley-Interscience, New York.

[BRU93] **Bruscaglioni,P ; Ismaelli,A ; Zaccanti,G (1993) :** *A note on the definition of scattering cross sections and phase functions for spheres immersed in an absorbing medium.* Waves in Random Media vol. 3, 147-156.

[CHA60] **Chandrasekhar,S (1960) :** *Radiative transfer.* Dover, New York.

[DAS01] **Da Silva,A (2001) :** *Etude théorique et expérimentale de la diffusion de la lumière dans des milieux hétérogènes denses multicouches*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie de Paris.

[DUR01] **Durant,S ; Greffet,JJ ; Vukadinovic,N :** *Light scattering in absorbing media : 2D numerical study and modelisation by a mean field approach*. Proceeding 2nd EOS topical meeting on Electromagnetic Optics, 26-30 August 2001, Paris.

[ELI00] **Elias,M ; Menu,M (2000) :** *Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range*. Optics Communications 180, 191-198.

[ELI01] **Elias,M (2001) :** *Lumière collimatée et lumière diffuse*. Actes école de printemps 2001 «La couleur des matériaux», 26-30 mars 2001, Roussillon.

[ELI02] **Elias,M ; Elias,G (2002) :** *New and fast calculation for incoherent multiple scattering*, JOSA A 19, 894-905.

[EMM98] **Emmel,P (1998) :** *Modèles de prédiction couleur appliquées à l'impression jet d'encre*. Thèse, Département d'informatique de l'Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne (Suisse).

[FAR95] **Fardella,G (1995) :** *Modélisation de l'émission thermique de rayonnement infrarouge par les milieux inhomogènes*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie de Paris.

[FRI68] **Frisch,U (1968) :** *Wave propagation in random media*, in Probabilistic Methods in Applied Mathematics, ed. Academic, New York.

[FU01] **Fu,Q ; Sun,W (2001) :** *Mie theory for light scattering by a spherical pparticle in an absorbing medium.* Applied Optics 40, 1354-1361.

[GRU80] **Grum,F ; Bartleson,CJ (Eds.) (1980) :** *Optical radiation measurements*. Academic Press, New York, 297-309.

[JOS01] **Joshi,JJ ; Vaidya,DB ; Shah,HS (2001) :** *Application of Multi-Flux Theory Based on Mie Scattering to the Problem of Modeling the Optical Characteristics of Colored Pigmented Paint Films.* Col. Res. and Appl., 26, 234-245.

[KOR69] **Kortüm,G (1969) :** *Reflectance Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 10-13.

[KUB31] **Kubelka,P ; Munk,F (1931) :** *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Zeitschrift für technische Physik 12, 593-601.

[KUB48] **Kubelka,P (1948) :** *New Contribution of the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I.* JOSA A 38, 448-457.

[KUG91] **Kuga,Y ; Ulaby,FT ; Haddock,TF ; Deroo,R (1991) :** *Millimeter-wave radar scattering from snow, Radiative transfer model,* Radio Science 26, 329-341.

[LAF97] **Lafait,J (1997) :** *From nano to micro. Between EMT and N-flux scattering theories.* Physica A 241, 320-327.

[MAH84] **Maheu,B ; Letouzan,JN ; Gouesbet,G (1984) :** *Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters*. Applied Optics 23, 3353-3362.

[MAH86] **Maheu,B ; Gouesbet,G (1986) :** *Four-flux models to solve the scattering transfer equation : special cases.* Applied Optics 25, 1122-1128.

[MAH89] **Maheu,B ; Briton,JP ; Gouesbet,G (1989) :** *Four-flux model and a Monte Carlo code : comparisons between two simple, complementary tools for multiple scattering calculations.* applied optics 28, 22-24.

[MAN90] **Mandelis,A ; Boroumand,F ; vanden Bergh Hubert (1990) :** *Quantitative diffuse reflectance spectroscopy of large powders : the Melamed model revisited*. Applied Optics 29, 2853-2860.

[MEA79] **Meador,WE ; Weaver,WR (1979) :** *Diffusion approximation for large absorption in radiative transfer*. Applied Optics 18, 1204-1208.

[MEY99] **Meyzzonnette,JL ; Lépine,T (1999) :***Bases de radiométrie optique*, Cépaduès éditions,Paris.

[MOL99] **Molenaar,R ; Bosch,JJT ; Zijp,JR (1999) :** *Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination*. Applied Optics 38, 2068-2077.

[MUD71] **Mudgett,PS ; Richards,LW (1971) :** *Multiple Scattering Calculations for Technology*. Applied Optics 10, 1485-1502.

[OGI91] **Ogilvy,JA (1991) :** *Theory of wave scattering from random rough surfaces,* Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.

[PHI01] **Philips-Invernizzi,B ; Dupont,D ; Caz,C (2001) :** *Bibliographical review for reflectance of diffusing media*. Opt. Eng. 40, 1082-1092.

[PRA88] **Prahl,SA (1988) :** *Light Transport in Tissue*. PhD thesis, University of Texas at Austin. (http://omlc.ogi.edu/pubs/prahl-pubs consulté en 2001).

[SAU42] **Saunderson,JL (1942) :** *Calculation of the Color of Pigmented Plastics*. JOSA A 32, 727-736.

[SEV93] **Seve,R (1993) :** *Problems connected with the concept of gloss.* Col. Res. and Appl. 18, 241-252.

[STA88] **Stamnes,K ; Chee Tsay,S ; Wiscombe,W ; Jayaweera,K (1988) :** *Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layer media.* Applied Optics 27, 2502-2510.

[SUD01] **Sudiarta,IW ; Chylek,P (2001) :** *Mie-scattering formalism for spherical particles embedded in an absorbing medium.* JOSA A 18, 1275-1278.

[VAR97] **Vargas,WE ; Niklasson,GA (1997) :** *Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory.* Applied Optics 22, 5580-5586.

[VAR01] **Vargas,WE ; Niklasson,GA (2001) :** *Reflectance of pigmented polymer coatings : comparisons between measurements and radiative transfer calculations.* Applied Optics 40, 85-94.

[WIT95] **Witz,C (1995) :** *Etude des propriétés optiques des sulfures de terres rares et de leur utilisation en tant que pigments dans des milieux hétérogènes diffusants.* Thèse, Sciences des matériaux - Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

Partie 4

Résolution de l’ETR et simulation

Si la méthode à 2 flux reste couramment employée par les spécialistes de la peinture, l'utilisation de méthodes plus générales est en plein développement, car :

– d'une part, des développements expérimentaux récents permettent d'effectuer plus facilement des mesures bidirectionnelles (cf. **[DAV01]** et partie 2 § III.2.a) ;
– d'autre part, la modélisation du brillant et de la diffusion multiple nécessite des approches plus fines permettant d'obtenir les réponses bidirectionnelles, et grâce à l'amélioration des performances informatiques, les temps de calcul ne sont plus contraignants.

C'est pourquoi une méthode de résolution permettant d'exprimer les flux diffusés en fonction des angles d'incidence et d'observation est mise en place ici et appliquée aux glacis. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les paramètres du modèle « glacis » (**I. Détermination des paramètres du modèle**).

L'ETR est ensuite résolue par la méthode de l'AFM. L'originalité de ce travail est d'appliquer cette méthode récente à un matériau non modèle. En particulier, nous considérons un fond diffusant Lambertien. Cette condition aux limites est peu courante dans l'application de l'ETR mais elle décrit bien la réalité picturale (**II. Résolution de l'ETR par l'AFM**).

Enfin, ce modèle est validé par comparaison avec les mesures effectuées sur différents fonds, pour différents nombres de couches de glacis et pour différentes configurations géométriques (**III. Comparaison de la simulation avec les résultats expérimentaux**).

I. Détermination des paramètres du modèle

Les paramètres utiles pour le modèle sont résumés ici et ont été obtenus pour la plupart par des observations et des analyses décrites dans la partie 2. Certains paramètres sont propres à l'ensemble de la couche de glacis, d'autres aux centres diffusants qui la constituent. Nous insistons sur l'obtention des coefficients d'absorption et de diffusion et sur l'influence de la répartition des pigments.

I.1. Paramètres généraux liés à la couche de glacis

- *Epaisseur des couches.* On suppose que toutes les couches ont la même épaisseur ce qui est raisonnable, le peintre les ayant toujours appliquées de la même façon. L'épaisseur a été estimée à 12 µm par couche à partir de l'observation au microscope optique des coupes stratigraphiques (cf. partie 2 § II.2.a). Par cette même méthode, quand plusieurs couches sont posées, aucune interface entre ces couches n'est observée. Elles se comportent comme une couche homogène d'épaisseur h=12 µm x nombre de couches.
- *Indice de réfraction du milieu.* Pour les liants habituels, la partie réelle de l'indice de réfraction est comprise entre 1,47 et 1,54 (cf. **[RIE87]**). n=1,5 constitue donc une bonne approximation. Le liant est considéré comme un milieu non absorbant (α=0), c'est-à-dire d'indice imaginaire nul. Les variations de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde ne sont pas prises en compte. Estimation : n réel et constant = 1,5.
- *Caractéristiques spectrales et goniométriques du support.* On suppose celui-ci Lambertien, ce qui constitue une bonne approximation pour une peinture opaque. Cette hypothèse est discutée plus en détail dans la partie 2 § III.2.f. Les caractéristiques spectrales du support sont données par son spectre de réflectance. Si l'hypothèse

Lambertienne est vérifiée, celui-ci est indépendant de la géométrie de mesure adoptée. En pratique, le spectre de réflectance du fond est enregistré en rétrodiffusion à 22°.

I.2. Propriétés optiques propres aux pigments

Les pigments peuvent être caractérisés optiquement par leur fonction de phase qui sera supposée isotrope et par leurs coefficients intrinsèques d'absorption et de diffusion, k et s. Ces coefficients sont les paramètres les plus difficiles à estimer. Le pigment utilisé est l'oxyde de chrome hydraté de couleur verte. Pour connaître le comportement spectral de k et s, la méthode la plus simple à mettre en œuvre est de partir de la relation de Kubelka-Munk. Connaissant les limites de cette approche, une deuxième démarche a été tentée à partir de mesures ellipsométriques. Au vu des résultats peu convaincants qui ont été obtenus, une dernière approche plus satisfaisante a permis d'estimer ces coefficients à partir de la résolution même de l'ETR par l'AFM.

I.2.a. Fonction de phase

Le caractère non isotrope de la diffusion se manifesterait surtout pour un faible nombre de couches où la diffusion simple dominerait : on ne le constate pas. Les courbes goniophotométriques montrent que le flux réfléchi est indépendant de l'angle azimutal quel que soit le nombre de couches de glacis (cf. partie 2 § III.2.d et g).

Bien que la lumière diffusée par une particule individuelle ne soit pas isotrope, la dispersion des tailles, formes et orientations des particules ainsi que la répartition aléatoire de leur position dans la couche ont tendance à rendre le flux global statistiquement isotrope lors de la diffusion multiple. Tout ce passe comme si toutes les particules avaient une fonction de phase isotrope : $p(\cos\theta) = 1$.

I.2.b. Estimation de k et s à partir de la relation de Kubelka-Munk

L'approche de Kubelka-Munk est explicitée dans la partie 3 § II. La relation $\frac{K}{S} = \frac{(1-\rho_\infty)^2}{2\rho_\infty}$ permet d'obtenir le rapport K/S en considérant $\rho_\infty = \rho_{13\ \text{couches}}$.

Les valeurs de K et S pour toutes les longueurs d'onde du visible sont ensuite déterminées à l'aide de la relation suivante pour un fond de facteur de réflectance ρ_g et pour une épaisseur h connus :

$$\rho = \frac{1-\rho_g(a - b\coth(bSh))}{a - \rho_g + b\coth(bSh)} \quad \text{avec} \quad a = \frac{K+S}{S} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{a^2 - 1}$$

On admet que, pour une diffusion isotrope, les coefficients de Kubelka-Munk K et S sont reliés aux coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques k et s par les relations : k=K/2 et s=S (cf. partie 2 § II.3). A partir des mesures en rétrodiffusion de $\rho(\lambda)$ et $\rho_g(\lambda)$ pour une couche (h=12 µm) sur un fond blanc, les courbes suivantes sont obtenues :

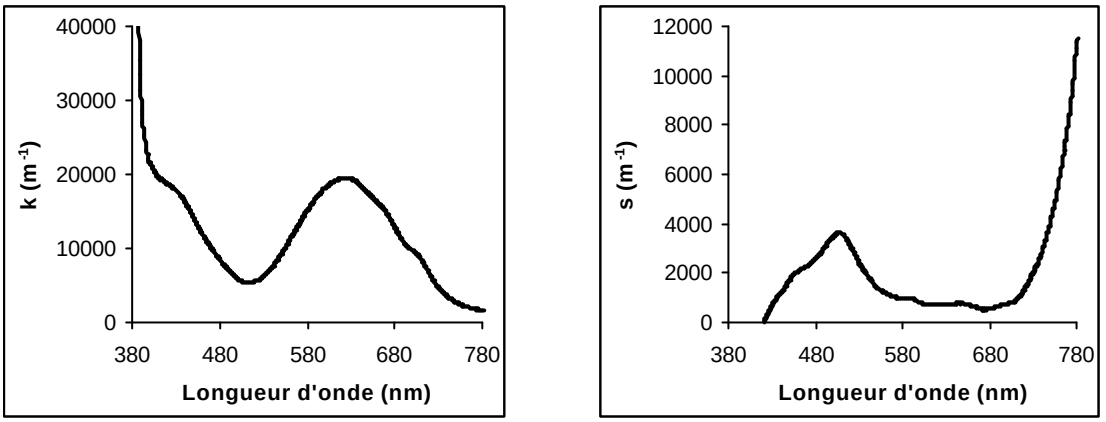


Figure 4. 1 : coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques des pigments d'oxyde de chrome hydraté déterminés à partir des relations de Kubelka-Munk

La courbe k(λ) présente bien un minimum pour λ=509 nm caractéristique du pigment vert. Les limites de la théorie de Kubelka-Munk (non prise en compte des discontinuités de l'indice de réfraction, non prise en compte des flux collimatés) nous amènent à ne pas se fier seulement à cette méthode et à considérer d'autres approches.

I.2.c. Estimation de k et s à partir de mesures ellipsométriques

Les mesures reposent sur la détermination de l'indice complexe de réfraction des pigments. Notons d'abord qu'il existe peu de tables fournissant de telles données (cf. **[PAL85]**). Ces tables sont souvent incomplètes ou inexistantes en ce qui concerne la partie imaginaire de l'indice dans le domaine du visible. Enfin, aucun matériau habituel de la peinture, liant ou pigment, n'est référencé dans ces tables. La méthode la plus couramment citée (**[ADD93]**) pour obtenir l'indice de réfraction complexe est l'ellipsométrie. Il s'agit de mesurer la phase et l'amplitude de l'onde réfléchie dans la direction spéculaire. Les relations de Fresnel permettent ensuite d'obtenir les indices complexes de réfraction.

La première approche est de faire des mesures sur des pigments en poudre mais la diffusion en volume est trop importante devant la réflexion spéculaire recherchée. En outre, du fait de la rugosité de la surface, la réflexion dans la direction spéculaire n'est pas suffisante pour obtenir des résultats satisfaisants. Il est en effet nécessaire que la surface des échantillons soit suffisamment plane.

Deux autres approches ont été adoptées :

- soit en considérant des pigments compactés mais l'environnement des pigments est alors modifié ainsi que leur couleur qui passe du vert émeraude au vert gris sombre ;
- soit en considérant directement les glacis mais c'est alors l'indice de réfraction complexe résultant (milieu + pigment) et non plus des pigments seuls qui est accessible.

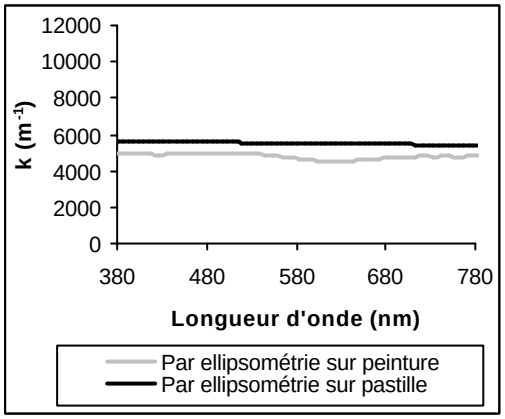
A partir de l'indice complexe de réfraction, d'autres paramètres sont nécessaires pour déterminer les coefficients k et s (cf. partie 3 § I.2.c) :

- la longueur d'onde ;
- la taille et la forme des particules : toutes les particules sont supposées identiques et sphériques de rayon R=1 µm, valeur moyenne déduite des observations au MEB même si une importante dispersion dans la taille des pigments a pu être observée ;
- le nombre de particules par unité de volume : il peut être estimé à partir des proportions choisies pour réaliser la préparation pour glacis et des observations au microscope optique. Le nombre de pigments par unité de volume est estimé à $1{,}7\ 10^{16}\ m^{-3}$.

A partir de tous ces paramètres, la théorie de Mie permet de déterminer, les coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques des particules.

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées sur les pigments d'oxyde de chrome hydraté par la société SOPRA. L'originalité de l'ellipsomètre utilisé réside dans l'obtention rapide des paramètres ellipsométriques pour toutes les longueurs d'onde du domaine du visible.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :



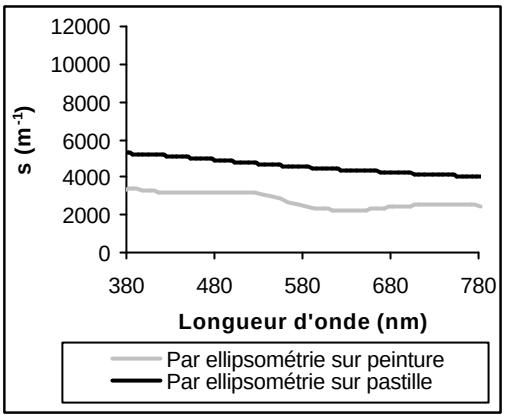


Figure 4. 2 : coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques des pigments d'oxyde de chrome hydraté déterminés à partir de mesures ellipsométriques

Les courbes obtenues ne sont pas convaincantes puisque le minimum d'absorption à 509 nm, responsable de la couleur verte du pigment, n'apparaît pas. Seuls les ordres de grandeur, comparés à ceux obtenus par Kubelka-Munk sont grossièrement respectés. D'où le recours à une méthode plus fiable.

I.2.d. Estimation de k et s à partir de la résolution de l'ETR par l'AFM

La résolution de l'ETR par la méthode de la fonction auxiliaire AFM a été présentée succinctement dans la partie 3 § II.1.c et sera détaillée dans le § II de cette partie. A partir des résultats expérimentaux obtenus en rétrodiffusion sur un fond blanc pour 1 et 13 couches de glacis, les coefficients k et s sont déterminés pour 11 longueurs d'onde réparties sur tout le domaine du visible. Pour cela la méthode de la fonction auxiliaire est utilisée. Il s'agit de déterminer les paramètres réduits de la modélisation, tout d'abord l'albédo q=s/(k+s) à partir du spectre de réflectance pour 13 couches de glacis considérées comme une couche unique d'épaisseur infinie, ensuite la profondeur optique totale h=(k+s).(épaisseur) pour une couche de glacis (épaisseur=12 µm). Les paramètres q et h sont ajustés pour que la simulation corresponde aux résultats expérimentaux. Ces ajustements sont obtenus par une méthode des moindres carrés. Ainsi lorsque q et h sont déterminés, les écarts quadratiques moyens entre l'expérience et la simulation des spectres de réflectance pour 1 et 13 couches de glacis sur un fond blanc sont respectivement de 2,3 % et 1,3 %. Enfin, les valeurs de k et de s sont déduites de q et h.

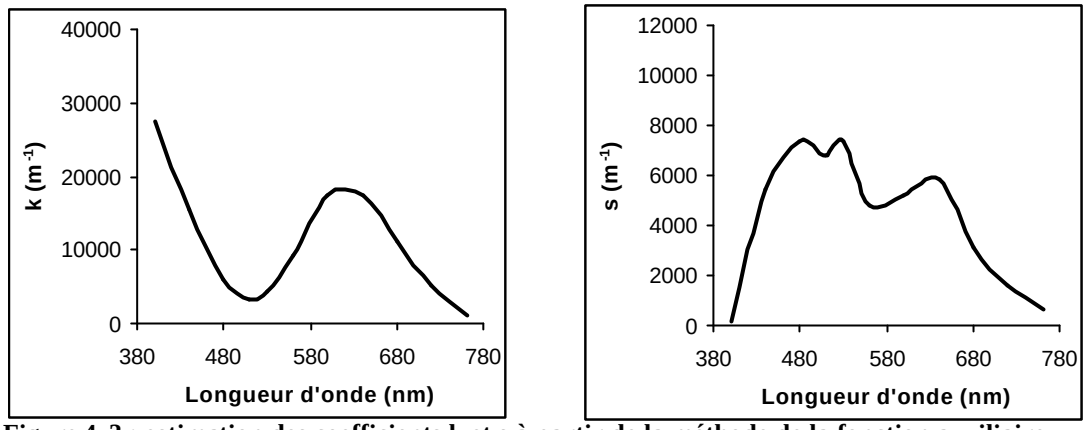


Figure 4. 3 : estimation des coefficients k et s à partir de la méthode de la fonction auxiliaire k et s sont déterminés par simulation à partir des résultats expérimentaux en rétrodiffusion (22°) pour 1 couche de glacis (épaisseur 12 mm) et 13 couches (épaisseur « infinie ») sur un fond blanc indice du milieu n=1,5

Les figures suivantes comparent les estimations des coefficients k et s obtenues par les trois méthodes présentées.

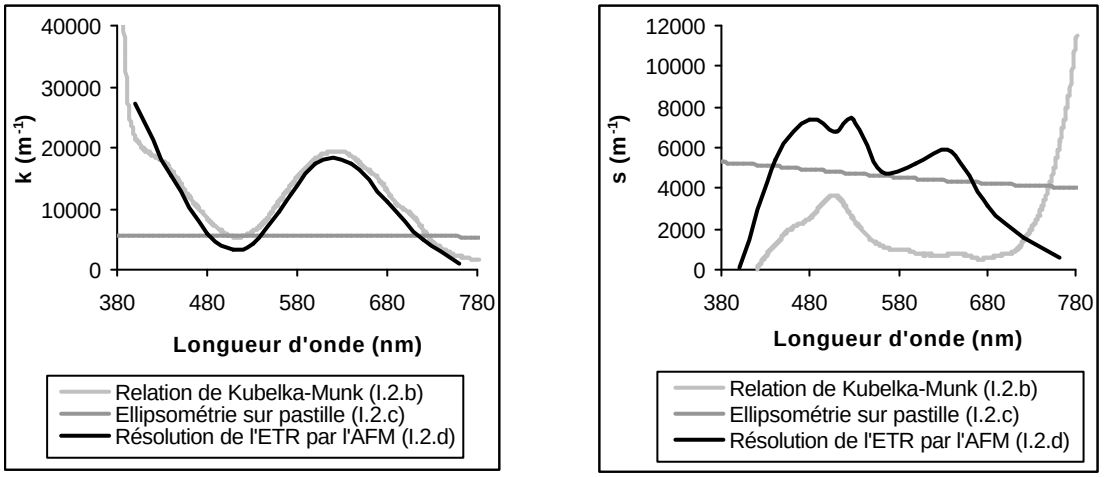


Figure 4. 4 : comparaison des estimations des coefficients k et s par les différentes méthodes (cf. § I.2.b, c et d)

La méthode ellipsométrique ne permet pas d'obtenir les variations spectrales du coefficient d'absorption responsables en grande partie de la couleur du pigment. En revanche, les estimations de k par les 2 méthodes de résolution de l'ETR (Kubelka-Munk et AFM) sont très proches. Pour le coefficient de diffusion s, seul l'ordre de grandeur est commun au trois méthodes.

Ce sont les valeurs obtenues par la méthode de l'AFM qui sont conservées par la suite pour toutes les simulations. Elles permettent de faire correspondre modèle et expérience pour de nombreux cas : différents fonds, différents nombres de couches, différentes configurations géométriques. Elles permettent ainsi de valider la méthode de résolution.

I.3. Remarque sur l'épaisseur : modèles équivalents

Il existe une incertitude concernant l'épaisseur des couches étant donnée la migration des pigments : les couches peuvent être d'épaisseur plus faible mais de concentration en pigments plus importante. Une équivalence entre ces deux modèles peut être établie.

Deux modèles de couches sont comparés contenant le même nombre de pigments mais pour des épaisseurs différentes.

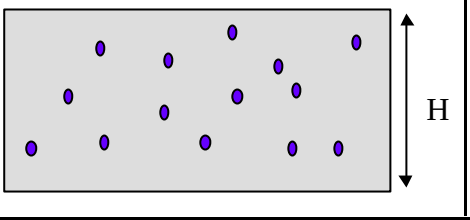
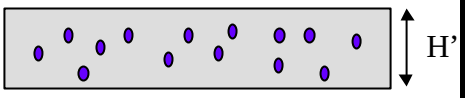
		
Nombre de pigments par unité de volume	ρ	ρ'=ρ(H/H')
Coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques	k s	k'=k(H/H') s'=s(H/H')
Paramètres q (albédo) et h (profondeur optique)	q=s/(k+s) h=(k+s)H	q'=s'/(k'+s')=q h'=(k'+s')H'=h

Tableau 4. 1 : influence de la concentration sur les paramètres intrinsèques (k, s) et réduits (q, h)

Les coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques k et s sont différents car proportionnels au nombre de pigments par unité de volume. En revanche, les deux paramètres réduits q et h permettant de résoudre l'ETR par l'AFM sont inchangés. Pour la simulation, les deux modèles sont donc équivalents.

Plus généralement, les simulations sont identiques si le nombre total de centres diffusants est le même, quelle que soit la répartition des pigments. Cela nécessite toutefois que les pigments restent suffisamment dilués afin que l'hypothèse de diffusion incohérente reste valide. Ainsi la migration des pigments observée dans la partie 2 n'a pas d'influence sur les flux diffusés et l'aspect visuel final.

En résumé, quel que soit l'échantillon étudié, nous considèrerons l'ensemble des glacis comme une seule couche posée sur un fond Lambertien. Les particules sont supposées diffuser la lumière de manière isotrope. Enfin, la répartition des pigments à l'intérieur de la couche n'a pas d'influence sur les flux diffusés. A partir de ces paramètres et hypothèses, l'équation de transfert radiatif peut être résolue par la méthode de l'AFM.

II. Résolution de l'ETR par l'AFM

La résolution de l'ETR par la méthode de la fonction auxiliaire (AFM) **[ELI02]** a été récemment développée au C2RMF par Mady Elias. Cette méthode permet d'exprimer les flux diffusés en fonction des angles d'incidence (θ_i, φ_i) et d'observation (θ_f, φ_f). L'apport essentiel de ce travail de thèse à la modélisation est d'appliquer cette méthode à un matériau qui ne soit pas un matériau modèle.

D'une part, les grains de pigment ne sont pas calibrés. La grande dispersion de leur taille et de leur forme permet de retenir l'hypothèse d'une fonction de phase isotrope validée par les résultats goniophotométriques. Ceci entraîne une simplification importante dans la résolution de l'ETR (la fonction de phase ne doit pas être décomposée en harmoniques sphériques).

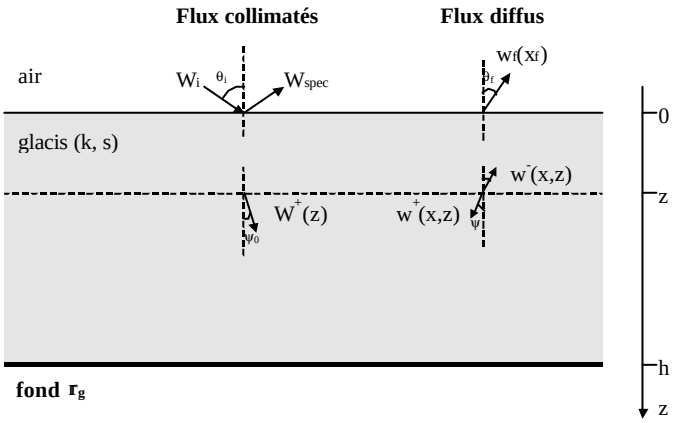
D'autre part, le fond est supposé Lambertien, bonne approximation pour une peinture matte. La résolution de l'ETR, avec cette condition aux limites non traitée dans l'article **[ELI02]**, est présentée ici.

II.1. Notations et hypothèses

Soit une couche de glacis constituée de petites particules diffusantes dispersées dans un médium. Cette couche est caractérisée par son épaisseur h, les coefficients intrinsèques d'absorption et de diffusion k et s du pigment et l'indice de réfraction du milieu (supposé non absorbant) n. Les pigments sont répartis aléatoirement à l'intérieur de la couche et la fonction de phase de chaque pigment est considérée isotrope.

Le glacis repose sur un fond supposé Lambertien, hypothèse confirmée par l'expérience. Les interfaces sont supposées parfaitement planes et parallèles.

Le schéma suivant indique les différents flux considérés. Le tableau qui suit précise les notations angulaires utilisées.



	Flux collimatés ($W.m^{-2}$)			Flux diffus ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)		
	Flux	Angle	cosinus	Flux	angle	cosinus
Flux incident	W_i	θ_i	$x_i=\cos\theta_i$			
Flux à l'intérieur de la couche	$W^+(z)$	ψ_0	$x_0=\cos\psi_0$	$w^{\pm}(x,z)$	ψ	$x=\cos\psi$
Flux sortant	W_{spec}	θ_i	$x_i=\cos\theta_i$	$w_f(x_f)$	θ_f	$x_f=\cos\theta_f$

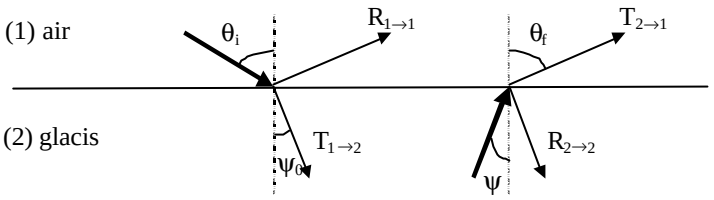
Figure 4. 5 : notation des différents flux pour une couche de glacis

Le flux incident W_i est collimaté. Le fond étant Lambertien, il n'y a pas, à l'intérieur de la couche, de flux collimaté se dirigeant dans le sens des z décroissants ($W^-(z)=0$).

II.1.a. Réflexions / transmissions aux interfaces

Soient $R_{1\to1}(\theta_i)$ (respectivement $T_{1\to2}(\theta_i)$), les facteurs de réflexion (respectivement de transmission) énergétiques de Fresnel entre l'air et la couche de glacis pour un rayon faisant un angle d'incidence dans l'air θ_i par rapport à la normale. Ces coefficients sont donnés par les lois de Fresnel (**[BEN95]**).

$$R_{1\to1}(\theta_i)=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\cos\theta_i-\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}{\cos\theta_i+\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}\right)^2+\left(\frac{n^2\cos\theta_i-\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}{n^2\cos\theta_i+\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}\right)^2\right]$$



La conservation de l'énergie à l'interface supposée non absorbante s'écrit :

$$T_{1\to2}(\theta_i)=1-R_{1\to1}(\theta_i) \qquad T_{2\to1}(\theta_i)=1-R_{2\to2}(\theta_i)$$

En outre, la propriété suivante sera utilisée :

- Si $\psi<\psi_{lim}$, $R_{2\to2}(\psi)=R_{1\to1}(\theta_f)$ avec $\sin\theta_f=n\sin\psi$ et $\psi_{lim}=\arcsin(1/n)$
- Si $\psi>\psi_{lim}$, il y a réflexion totale à l'interface couche / air donc $R_{2\to2}(\psi)=1$.

Pour alléger les notations, on écrira : $R(x)=R_{1\to1}(\psi)$ et $T(x)=T_{1\to2}(\psi)$ avec $x=\cos\psi$.

II.1.b. Facteur de réflectance du fond

Le fond est supposé Lambertien, c'est-à-dire que son facteur de réflectance ρ_g peut être considéré comme constant quels que soient les paramètres angulaires du flux incident. Pour un flux total B (collimaté et diffus) arrivant sur le fond :

$$\rho_g=\frac{\pi}{B}\frac{w^-(x,h)}{x} \quad \text{soit} \quad w^-(x,h)=\frac{\rho_g}{\pi}Bx$$

II.1.c. Facteur de réflectance final

Le but de cette étude est de modéliser, pour un éclairement incident W_i, le facteur de réflectance ρ_f de l'ensemble couche de glacis reposant sur un fond diffus et qui est défini par :

$$\rho_f(x_i,x_f)=\frac{\pi}{W_i}\frac{w_f(x_f)}{x_f}$$

Or $w_f(x_f)d\Omega_f=T(x)w^-(x,0)d\Omega$. Il faut ensuite tenir compte du rapport entre les éléments d'angle solide $d\Omega$ et $d\Omega_f$:

– la relation de Snell-Descartes, $\sin\theta_f=n\sin\psi$, peut également s'écrire : $n^2(1-x^2)=1-x_f^2$

– par dérivation, il vient : $n^2 x dx = x_f dx_f$.

– les éléments d'angle solide $d\Omega$ et $d\Omega_f$, respectivement dans le glacis et dans l'air ont pour expression :

$$d\Omega = 2\pi \sin\psi d\psi = 2\pi dx$$
$$d\Omega_f = 2\pi \sin\theta_f d\theta_f = 2\pi dx_f \quad \text{et donc} \quad d\Omega = \frac{1}{n^2}\frac{x_f}{x} d\Omega_f$$

Finalement $\rho_f(x_i, x_f) = \frac{\pi}{W_i}\frac{T(x)}{n^2 x} w^-(x,0)$

II.2. Résolution du système d'équations

Les coordonnées réduites suivantes sont utilisées :

$$z = (k+s)z \quad \text{profondeur optique}$$

$$\text{et} \quad q = \frac{s}{k+s} \quad \text{albédo}$$

le système d'équations (partie 3 § I.4.a) devient :

Bilan des flux collimatés

Bilan des flux diffus

$$\begin{cases} \dfrac{dW^+(z)}{dz} = -\dfrac{W^+(z)}{x_0} \\ \dfrac{dW^-(z)}{dz} = \dfrac{W^-(z)}{x_0} \\ \dfrac{dw^+(x,z)}{dz} = -\dfrac{w^+(x,z)}{x} + \overbrace{\dfrac{q}{2}\displaystyle\int_{x_1=0}^{1}\left(w^+(x_1,z)+w^-(x_1,z)\right)\dfrac{dx_1}{x_1}}^{\text{Gain par diffusion d'ordre supérieur}} + \overbrace{\dfrac{q}{4\pi}\dfrac{W^+(z)+W^-(z)}{x_0}}^{\text{Gain par diffusion simple}} \\ \dfrac{dw^-(x,z)}{dz} = \dfrac{w^-(x,z)}{x} - \dfrac{q}{2}\displaystyle\int_{x_1=0}^{1}\left(w^+(x_1,z)+w^-(x_1,z)\right)\dfrac{dx_1}{x_1} - \dfrac{q}{4\pi}\dfrac{W^+(z)+W^-(z)}{x_0} \end{cases}$$

II.2.a. Flux collimaté

Le fond étant Lambertien, il n'y a pas de flux collimaté dans le sens des z décroissants :

$W^-(z)=0$ et selon la loi de Beer-Lambert, $W^+(z)$ ne peut que décroître : $W^+(z) = W^+(0)e^{-\frac{z}{x_0}}$.

Les conditions aux limites à l'interface en z=0 donnent :

$$W^+(0) = T(x_i)W_i$$
$$W_{spec} = R(x_i)W_i$$

II.2.b. Flux diffus

L'idée est de transformer le système intégro-différentiel couplant les différents angles ψ (ou leur cosinus x) en une équation intégrale linéaire. Pour cela, la fonction auxiliaire f, correspondant à la diffusion d'ordre supérieur, est introduite :

$$f(z) = \int_{x_1=0}^{1}\left(w^+(x_1,z)+w^-(x_1,z)\right)\frac{dx_1}{x_1}$$

La fonction $s(z)=\frac{1}{2\pi}\frac{W^{+}(z)}{x_0}$ traduit les gains par diffusion simple et enfin t(z)=f(z)+s(z), l'ensemble des gains par diffusion. Le bilan des flux diffus devient :

$$\begin{cases}\frac{dw^{+}(x,z)}{dz}=-\frac{w^{+}(x,z)}{x}+\frac{q}{2}t(z)\\ \frac{dw^{-}(x,z)}{dz}=\frac{w^{-}(x,z)}{x}-\frac{q}{2}t(z)\end{cases}$$

Ces équations peuvent se résoudre par la méthode de la variation de la constante. En cherchant une solution du type : $w^{+}(x,z)=\alpha(z)e^{-\frac{z}{x}}$, il vient :

$$\alpha(z)=\frac{q}{2}\int_{s=0}^{z}e^{\frac{s}{x}}t(s)\,ds+w^{+}(x,0)$$

En opérant de même pour w⁻, la solution formelle du système est :

$$\begin{cases}w^{+}(x,z)=w^{+}(x,0)e^{-\frac{z}{x}}+\frac{q}{2}\int_{s=0}^{z}e^{\frac{s-z}{x}}t(s)\,ds\\ w^{-}(x,z)=w^{-}(x,h)e^{\frac{z-h}{x}}+\frac{q}{2}\int_{s=z}^{h}e^{\frac{z-s}{x}}t(s)\,ds\end{cases}$$

En particulier :

$$\begin{cases}w^{+}(x,h)=w^{+}(x,0)e^{-\frac{h}{x}}+\frac{q}{2}\int_{s=0}^{h}e^{\frac{s-h}{x}}t(s)\,ds & \text{(E1)}\\ w^{-}(x,0)=w^{-}(x,h)e^{-\frac{h}{x}}+\frac{q}{2}\int_{s=0}^{h}e^{-\frac{s}{x}}t(s)\,ds & \text{(E2)}\end{cases}$$

On en déduit l'équation intégrale sur f(z) :

$$f(z)=\frac{q}{2}\int_{s=0}^{h}H(z,s)t(s)\,ds+\int_{x=0}^{1}\left(w^{+}(x,0)e^{-\frac{z}{x}}+w^{-}(x,h)e^{\frac{z-h}{x}}\right)\frac{dx}{x}$$

où $H(z,s)=\int_{x=0}^{1}e^{-\frac{|z-s|}{x}}\frac{dx}{x}$ (fonction exponentielle intégrale)

Cette expression est générale et ce sont les conditions aux limites qui permettent d'obtenir les expressions de $w^{+}(x,0)$ et $w^{-}(x,h)$ puis du flux diffus $w_f(x_f)$ recherché.

II.2.c. Conditions aux limites et résolution

Les conditions aux limites sont résumées dans le tableau suivant. A l'interface en z=0, il faut prendre en compte les réflexions / transmissions des flux. A la profondeur optique h, le fond est supposé Lambertien, le flux émergeant est alors proportionnel au flux total B arrivant sur le fond.

z=0	$w^{+}(x,0)=R(x)w^{-}(x,0)$	(C1)
Sur le fond	$w^{-}(x,h)=\frac{\rho_g}{\pi}Bx$	(C2)
	où $B=W^{+}(h)+2\pi\int_{x_1=0}^{1}w^{+}(x,h)\,dx$	(C2')

Tableau 4. 2 : expressions des conditions aux limites

L'organigramme suivant présente la suite des calculs à mener afin d'aboutir à l'équation intégrale portant sur f(z). Il faut d'abord déterminer $w^+(x,0)$ et $w^-(x,h)$. On en déduit ensuite $w^+(x,h)$ et $w^-(x,0)$. Le premier terme permet d'obtenir une expression du flux total B arrivant sur le fond puis finalement l'expression de l'équation intégrale, le second fournit le flux diffus sortant et le facteur de réflectance bidirectionnelle de l'ensemble du système.

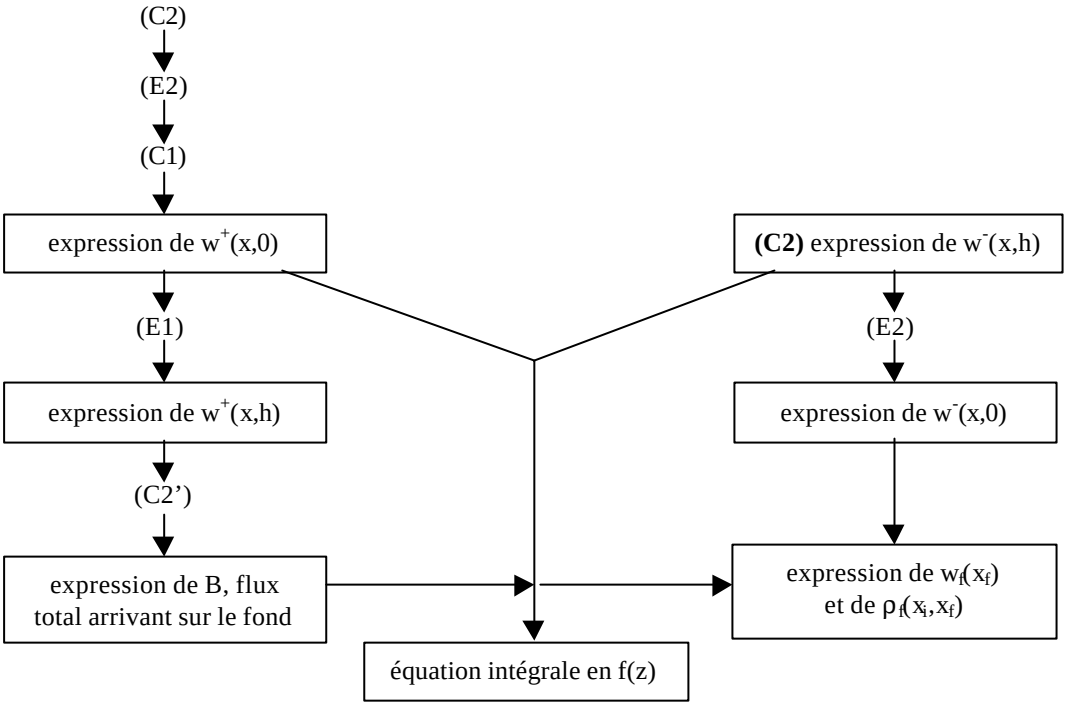


Figure 4. 6 : organigramme pour l'obtention de l'équation intégrale portant sur f(z)

L'équation intégrale finale portant sur f(z) s'écrit :

$$f(z)=\frac{q}{2}\int_{s=0}^{h}\left(H(z,s)+U(z,s)+\frac{2\rho_g}{1-\rho_g C}M(z)M(s)\right)t(s)\,ds+\frac{\rho_g}{1-\rho_g C}\frac{T(x_i)e^{-\frac{h}{x_0}}}{\pi}M(z)$$

$$\text{avec}\quad H(z,s)=\int_{x=0}^{1}e^{-\frac{|z-s|}{x}}\frac{dx}{x}\quad\text{et}\quad U(z,s)=\int_{x=0}^{1}R(x)e^{-\frac{s+z}{x}}\frac{dx}{x}$$

$$M(z)=\int_{x=0}^{1}\left(e^{\frac{z-h}{x}}+R(x)e^{-\frac{h+z}{x}}\right)dx\quad\text{et}\quad C=2\int_{x=0}^{1}R(x)xe^{-\frac{2h}{x}}dx$$

Finalement, on obtient l'expression du facteur de réflectance final :

$$\rho_f(x_i,x_f)=\frac{\pi}{W_i}\frac{T(x)}{n^2x}w^-(x,0)$$

$$\text{avec}\quad w^-(x,0)=\frac{\rho_g}{\pi}Bxe^{-\frac{h}{x}}+\frac{q}{2}\int_{s=0}^{h}e^{-\frac{s}{x}}t(s)\,ds$$

$$B=\frac{T(x_i)e^{-\frac{h}{x_0}}+\pi q\int_{s=0}^{h}M(s)t(s)\,ds}{1-\rho_g C}$$

II.2.d. Résolution numérique

Pour la résolution numérique de l'équation intégrale donnant f(z), l'intervalle [0,h] est discrétisé en n_z segments $[(i-1)\Delta z, i\Delta z]$ pour $1 \leq i \leq n_z$ et $h=n_z\Delta z$. Toutes les fonctions en z sont supposées constantes sur chacun de ces intervalles élémentaires et leurs valeurs sont prises au milieu de cet intervalle, soit en $z_i=(i-1/2)\Delta z$. L'équation intégrale discrétisée devient :

$$f(z_i) = \frac{q}{2}\Delta z \sum_{j=1}^{n_z}\left(H(z_i,z_j) + U(z_i,z_j) + \frac{2\rho_g}{1-\rho_g C} M(z_i) M(z_j) \right)\left(f(z_j)+s(z_j)\right) + \frac{\rho_g}{1-\rho_g C}\frac{T_i e^{-\frac{h}{x_0}}}{\pi} M(z_i)$$

pour $1 \leq i \leq n_z$

Les valeurs $f(z_i)$ sont obtenues en résolvant ce système linéaire d'ordre n_z. Les programmes de résolution ont été réalisés en Fortran par Mady et Georges Elias.

Un bilan énergétique est effectué afin de contrôler la validité et la précision de la résolution numérique. Il se décompose en 3 termes :

- le flux collimaté réfléchi : W_{spec}
- le flux diffus émergent total : $W_{dr} = 2\pi \int_{x=0}^{1} T(x) w^-(x,0)\,dx$
- le flux absorbé par le fond : $W_f = (1-\rho_g)B$

En l'absence d'absorption par les pigments (k=0) et par le médium, c'est-à-dire pour q=1, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$W_{spec} + W_{dr} + W_f = W_i$$

Pour la présente étude, n_z=100 s'avère être un choix approprié pour obtenir des résultats suffisamment précis : la conservation des flux est respectée avec une précision relative inférieure à 10^{-3}.

Le flux diffus sortant $w_f(x_f)$ et le facteur de réflectance bidirectionnel global du système $\rho_f(x_i,x_f)$ sont ensuite obtenus numériquement à partir de f(z).

II.3. Correction de Saunderson pour le fond

Dans la résolution précédente de l'ETR, ρ_g correspond au facteur de réflectance du fond surmonté d'un milieu d'indice n≈1,5. Or expérimentalement, seule la mesure de ρ_m, facteur de réflectance du même fond dans l'air (n≈1), est accessible. Afin de relier ρ_g à ρ_m, il est nécessaire d'effectuer une correction prenant en compte ces discontinuités d'indice. Le seul outil actuellement à notre disposition est la correction de Saunderson décrite partie 3 § III.2. Elle est rappelée ici avec de nouvelles notations :

$$\rho_m = r_e + \frac{(1-r_e)(1-r_i)\rho_v}{1-r_i\rho_v}$$

avec ρ_m, le facteur de réflectance du fond dans l'air (au lieu de ρ)
ρ_v, le facteur de réflectance « vrai » ou intrinsèque du fond (au lieu de ρ_{KM})
r_e, coefficient de réflexion énergétique diffuse externe pour n=1,5
r_i, coefficient de réflexion énergétique diffuse interne pour n=1,5

II.3.a. Réflectance du fond mesurée dans l'air

La mesure du facteur de réflectance du fond est réalisée en rétrodiffusion pour un angle de 22°. La correction de Saunderson doit être adaptée à cette situation :

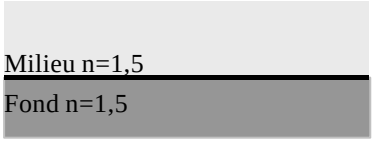
- la lumière recueillie dans la formule de Saunderson contient le flux diffus et le flux spéculaire, alors que ce dernier n'est pas mesuré en rétrodiffusion à 22° : le premier terme du membre de gauche doit être annulé.
- la lumière incidente diffuse de Saunderson doit être remplacée ici par un flux collimaté à 22°, c'est pourquoi r_e est remplacée par $R_{1\to1}(\theta)$ avec θ=22°.

Finalement :

$$\rho_m = \frac{\left(1-R_{1\to1}(\theta)\right)\left(1-r_i\right)\rho_v}{1-r_i\rho_v}$$

avec $R_{1\to1}(\theta)$, le coefficient de réflexion énergétique pour n=1,5 et θ=22°.

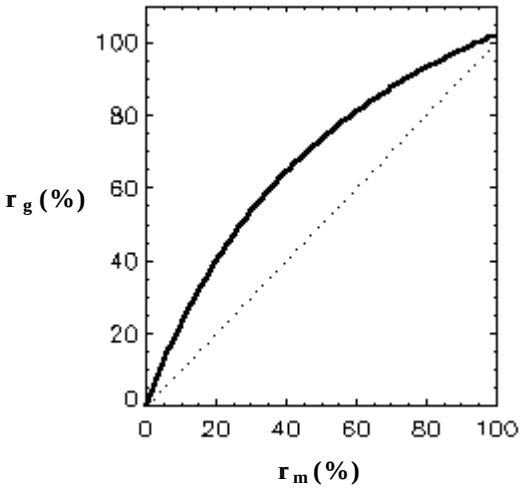
II.3.b. Réflectance du fond surmonté d'un milieu d'indice n≈1,5



En première approximation, le médium et le fond (majoritairement de la colle de peau) ont le même indice de réfraction $n \approx 1{,}5$. Ainsi les facteurs de réflexion énergétiques $R_{1\to1}(\theta)$ et r_i sont nuls. La correction de Saunderson à nouveau appliquée conduit à :

$$\rho_g = \rho_v$$

La figure suivante illustre comment ρ_g varie en fonction de ρ_m.



	ρ_m	ρ_g
Fond blanc (509 nm)	72 %	88 %
Fond jaune (509 nm)	27 %	50 %
Fond bleu (509 nm)	41 %	65 %

Exemples correspondant aux fonds étudiés

Figure 4. 7 : variation du facteur de réflectance r_g du fond surmonté d'un milieu d'indice n≈1,5 (utilisé pour la simulation) en fonction du facteur de réflectance r_m du fond mesuré dans l'air

Seuls des fonds parfaitement blancs (ρ_m=100 %) ou noirs (ρ_m=0 %) donneront l'égalité $\rho_g=\rho_m$. Autrement ρ_g surestime fortement ρ_m. Dans le cas présenté, l'écart $\rho_g-\rho_m$ peut atteindre jusqu'à 24 % lorsque $\rho_m \approx 40$ %.

II.3.c. Vérification expérimentale

Pour accéder expérimentalement à ρ_g, il faudrait que l'ensemble du système optique soit situé à l'intérieur de la couche afin de ne pas faire intervenir une interface supplémentaire avec l'air. Ceci n'est pas possible avec une couche de glacis. En revanche un protocole peut-être mis en place avec de l'eau.

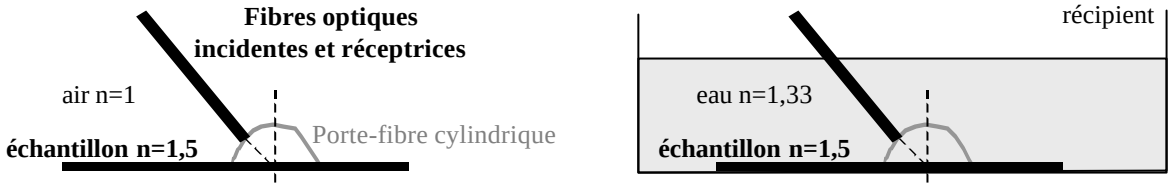
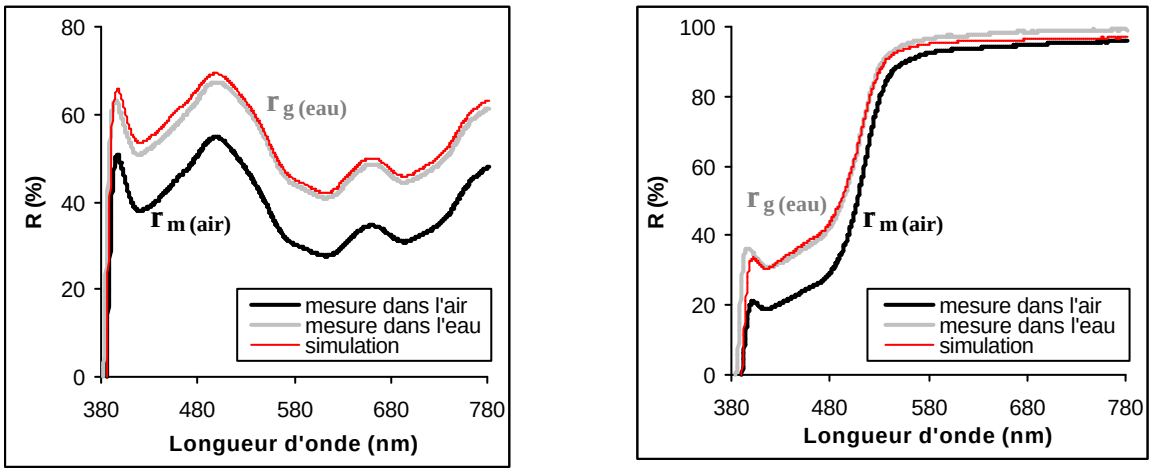


Figure 4. 8 : protocole expérimental pour la mesure du facteur de réflectance dans l'air (à gauche) et dans l'eau (à droite)

Pour ne pas endommager le matériel, les fibres optiques sont utilisées sans le système optique permettant de faire la mise au point. Pour s'assurer que la distance entre l'extrémité des fibres et l'échantillon soit la même, nous utilisons exceptionnellement un porte filtre cylindrique posé sur l'échantillon. La mesure se fait en rétrodiffusion à 45°. En outre, le blanc de référence, étalon coûteux, est remplacé par un échantillon blanc ne craignant pas l'immersion.

La mesure des spectres de réflectance de deux échantillons (vert et jaune) est effectuée dans les mêmes conditions dans l'air et dans l'eau. Dans ce dernier cas, il est essentiel que l'extrémité des fibres soit immergée. La figure suivante souligne comment le spectre de réflectance ρ_g mesuré dans l'eau majore le spectre de réflectance ρ_m mesuré dans l'air.



Echantillon vert (M 47 Mousse ©Polyrey) | **échantillon jaune** (J 10 Jaune soufre ©Polyrey)
Réponses normalisées par rapport à un échantillon blanc (B 12 Blanc antique ©Polyrey)

Figure 4. 9 : spectres de réflectance r_m mesurés dans l'air et r_g dans l'eau pour deux échantillons (vert et jaune). Simulations de r_g à partir de r_m

Il est possible d'appliquer au spectre de réflectance ρ_m mesuré dans l'air la correction présentée précédemment afin de retrouver ρ_g. Il y a une bonne adéquation entre le spectre simulé et le spectre mesuré dans l'eau : dans les deux cas présentés, l'écart quadratique moyen entre la simulation et l'expérience est d'environ 3 %.

II.3.d. Discussion

Une autre approche possible est de considérer un modèle à 2 couches constituées par le fond et les glacis. Mais la distance entre les particules du fond étant beaucoup plus faible que dans les glacis, les phénomènes d'interférence entre les champs diffusés par des particules voisines ne sont sans doute pas négligeables.

D'autre part, il faudrait tenir compte de la rugosité du fond qui influe sur la répartition angulaire des flux réfléchis. Ceci entraînerait une complexification de la modélisation accentuée par la difficulté de déterminer l'ensemble des paramètres nécessaires : coefficients décrivant l'état de surface et les propriétés optiques du fond.

En conclusion, les mesures de réflectance du fond ρ_m se feront toujours dans l'air. Pour les utiliser dans la modélisation par l'AFM, la correction ci-dessus sera toujours utilisée, malgré les restrictions précédemment décrites.

L'AFM est une méthode générale de résolution de l'ETR. Elle consiste à introduire une fonction auxiliaire afin d'aboutir à une équation intégrale dans laquelle les conditions aux limites sont incluses. Cette méthode permet d'obtenir quasi analytiquement les flux diffusés en évitant le couplage entre les différentes directions ainsi que les problèmes de divergence autour de $\psi=\pi/2$ (ou x=0). Nous ne l'avons appliquée ici qu'à une diffusion isotrope des pigments. La méthode est cependant généralisable à des figures de diffusion plus directionnelles. Il faut alors introduire la fonction de phase liée à chaque pigment et la décomposer en harmoniques sphériques de même que la fonction auxiliaire et les flux diffus. Compte tenue de la grande dispersion en taille des pigments ainsi que des résultats expérimentaux de BRDF, nous avons préféré choisir une modélisation plus simple de diffusion microscopique isotrope. Le choix s'est avéré suffisant lors de la comparaison des simulations obtenues à l'aide de ce modèle simple avec les résultats expérimentaux en rétrodiffusion et bidirectionnels. Ces comparaisons sont présentées dans le chapitre suivant (§ III de cette partie).

L'autre aspect important de cette modélisation concerne l'introduction du facteur de réflectance comme conditions aux limites. Pour les méthodes à 2 ou 4 flux, le facteur de réflectance du fond apparaît très simplement comme le rapport entre les flux diffus totaux ascendant et descendant à l'interface entre la couche et le fond. Les méthodes de résolution plus générales de l'ETR comme l'AFM ne font pas intervenir des flux totaux mais des flux par unité d'angle solide. La relation avec le facteur de réflectance est alors plus complexe. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle condition aux limites (fond Lambertien défini par son spectre de réflectance) est utilisée pour obtenir une résolution bidirectionnelle de l'ETR. Cette remarque est également valable pour le modèle plus simple d'une couche non diffusante (cf. partie 5). En effet habituellement, la condition aux limites au niveau du fond n'est pas prise en compte (fond parfaitement absorbant ou épaisseur de couche suffisante de telle sorte que la lumière n'atteigne pas le fond), ou bien le fond est défini comme une couche à part entière d'épaisseur infinie (système multi-couches) et les réflexions et transmissions à chaque interface permettent d'établir les conditions aux limites. Cette dernière approche est sans doute la plus rigoureuse mais elle nécessite de connaître parfaitement les propriétés des constituants du fond et de mettre en place une modélisation beaucoup plus complexe (les centres diffusants étant très proches les uns des autres, l'hypothèse de diffusion incohérente n'est pas valable). Pour notre approche, il suffit de considérer une caractérisation macroscopique du fond en appliquant toutefois la correction liée à la différence des indices de réfraction (cf. § II.3).

III. Comparaison de la simulation avec les résultats expérimentaux

Les paramètres caractéristiques de la couche et des pigments ayant été déterminés et la méthode de calcul explicitée, il est possible d'effectuer la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations obtenues par la résolution de l'ETR à l'aide de la méthode de la fonction auxiliaire. L'hypothèse d'un fond Lambertien est conservée en tenant compte de la correction présentée précédemment. Les coefficients d'absorption et de diffusion k et s ont été ajustés de telle sorte que la simulation corresponde avec les mesures en rétrodiffusion pour une et treize couches de glacis sur un fond blanc (cf. § I.2.d). La comparaison avec l'expérience pour de nombreux autres cas (fonds jaune ou bleu, différents nombres de couches de glacis, configuration bidirectionnelle) permet de valider la modélisation.

III.1. Mesures et simulations en rétrodiffusion

III.1.a. Variations spectrales

Les résultats expérimentaux sont présentés ci-dessous (courbes en trait plein) pour trois fonds diffus : blanc, jaune et bleu et différents nombres de couches. Ils sont accompagnés de la simulation correspondante (points). Les hypothèses sont les suivantes : support supposé Lambertien de spectre de réflectance donné par l'expérience en tenant compte de la correction due à la différence d'indice de réfraction (§ II.3), fonction de phase isotrope, 12 µm d'épaisseur pour chaque couche de glacis, n=1,5, k(λ) et s(λ) précédemment déterminés (§ I.2.d).

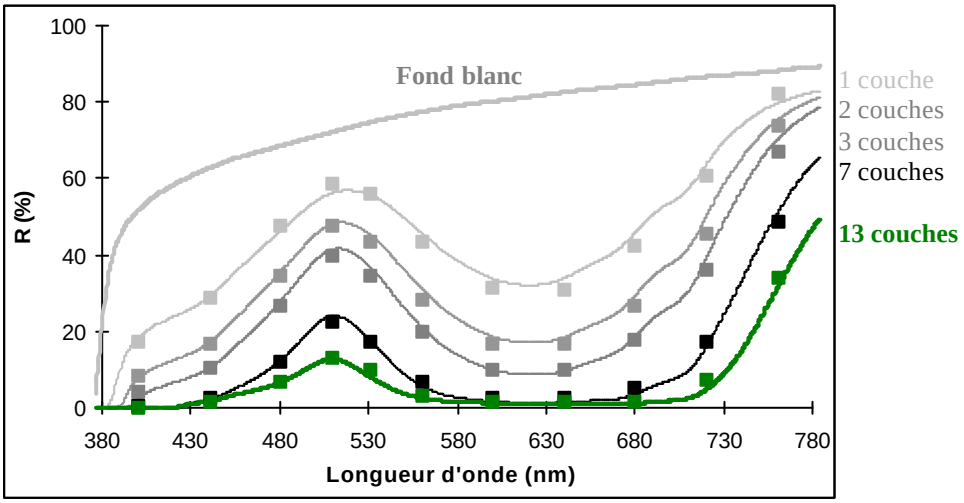


Figure 4. 10 : comparaison entre les spectres de réflectance mesurés (courbes en trait plein) et simulé (points) pour un fond blanc pour 1, 2, 3, 7 et 13 couches de glacis en rétrodiffusion à 22°

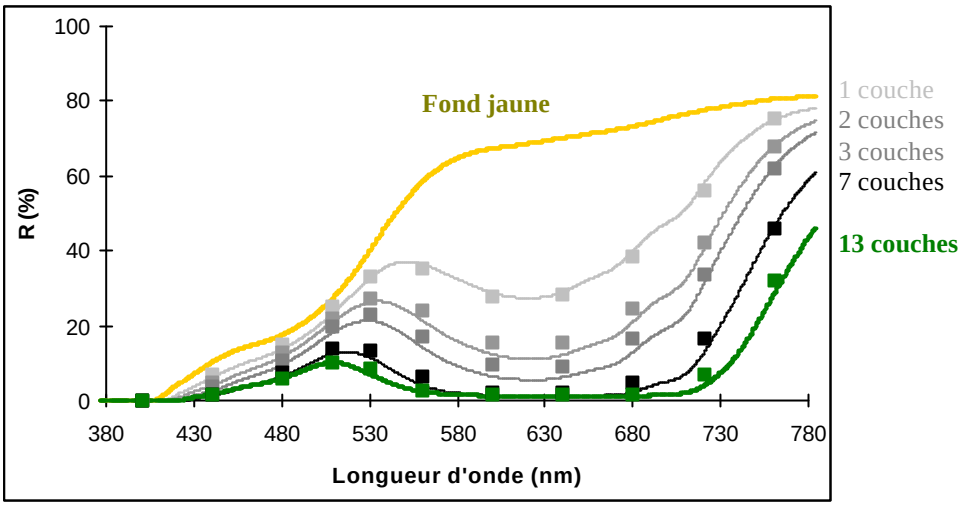


Figure 4. 11 : comparaison entre les spectres de réflectance mesurés (courbes en trait plein) et simulés (points) pour un fond jaune pour 1, 2, 3, 7 et 13 couches de glacis en rétrodiffusion à 22°

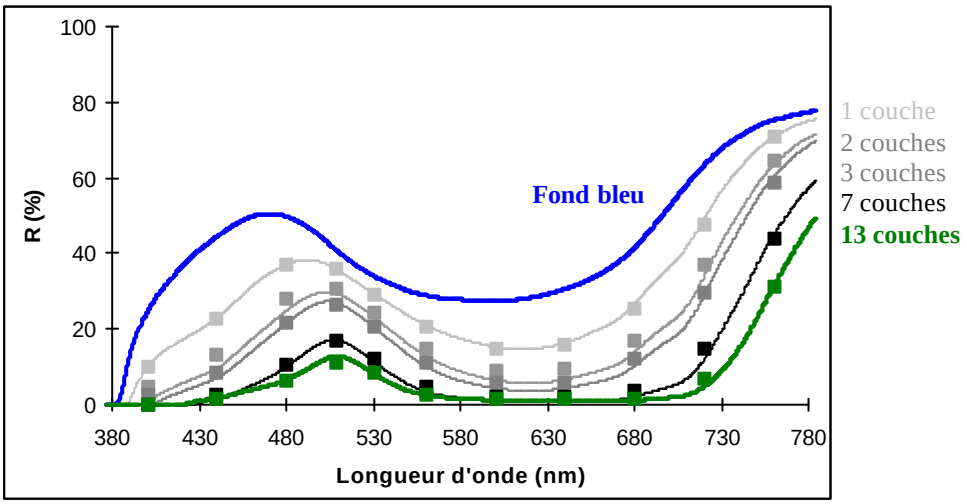


Figure 4. 12 : comparaison entre les spectres de réflectance mesurés (courbes en trait plein) et simulés (points) pour un fond bleu pour 1, 2, 3, 7 et 13 couches de glacis en rétrodiffusion à 22°

Les résultats précédents montrent la bonne adéquation entre la simulation et les résultats expérimentaux. Pour un fond donné et un nombre de couches fixé, l'écart quadratique moyen entre la simulation et la courbe expérimentale est en moyenne de 1,7 %.

Nombre de couches	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
blanc	2,3 %	2,1 %	1,7 %	2,2 %	1,3 %	2,2 %	1,2 %	1,2 %	1,3 %	1,7 %	1,4 %	1,3 %	1,3 %
Jaune	1,1 %	2,1 %	2,3 %	3,1 %	2,0 %	1,7 %	1,9 %	1,7 %	2,0 %	1,9 %	1,7 %	1,6 %	1,6 %
Bleu	0,6 %	2,8 %	1,4 %	1,7 %	1,7 %	1,6 %	1,3 %	1,2 %	1,2 %	1,5 %	1,1 %	1,6 %	0,8 %

Tableau 4. 3 : écarts quadratiques moyens entre les spectres de réflectance simulés et mesurés selon le nombre de couches et la nature du fond.

Ces résultats valident également les choix de k et s à partir des mesures sur le seul fond blanc. Ces coefficients sont donc bien intrinsèques au pigment $Cr_2O_3,2H_2O$ et indépendant de la nature du fond ou du nombre de couches. Ils ne mettent enfin pas en défaut les différentes hypothèses utilisées lors de la modélisation.

III.1.b. Variation en fonction du nombre de couches

Autre façon de présenter la concordance entre l'expérience et la simulation, les graphes suivants représentent la variation pour une longueur d'onde donnée (509 nm) du facteur de réflectance en fonction du nombre de couches de glacis sur différents fonds.

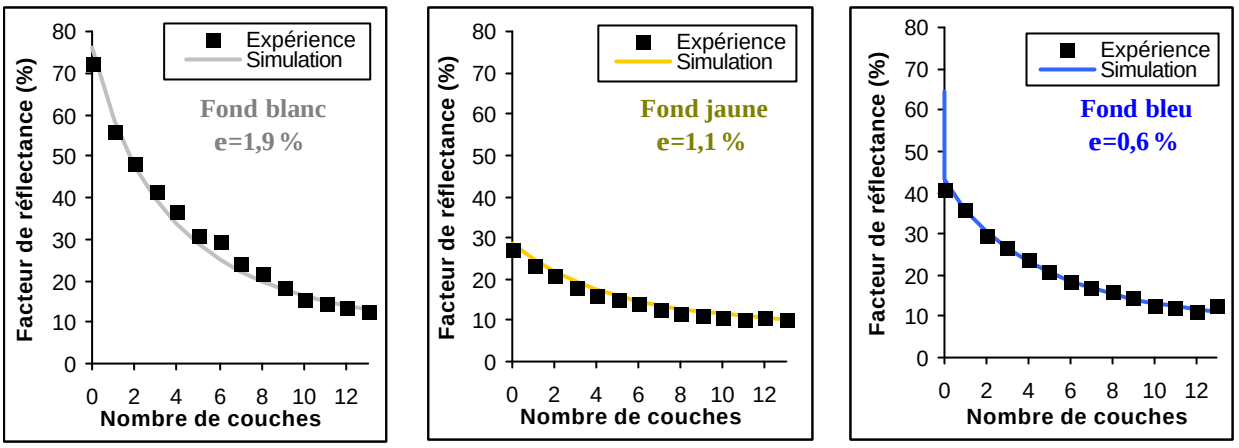


Figure 4. 13 : variation du facteur de réflectance en fonction du nombre de couches - l=509 nm
Comparaison des valeurs expérimentales avec les simulations (k=6200 m^{-1}, s=6800 m^{-1})
Erreur quadratique moyenne e

III.2. Mesures et simulations bidirectionnelles

Les résultats expérimentaux présentés dans la partie 2 sont repris et comparés avec les simulations.

III.2.a. Variations angulaires

Les exemples suivants présentent les résultats obtenus pour une couche de glacis sur un fond blanc pour un angle d'incidence θ_i=30° et pour la longueur d'onde λ=509 nm.

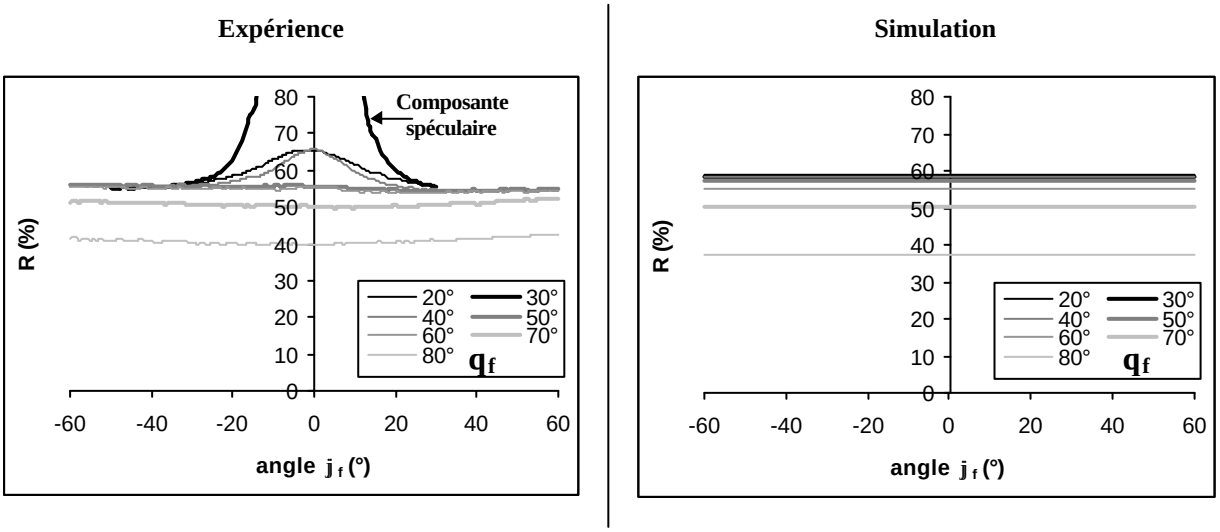


Figure 4. 14 : variation du facteur de réflectance en fonction des angles azimutaux j_f pour différents angles zénithaux q_f

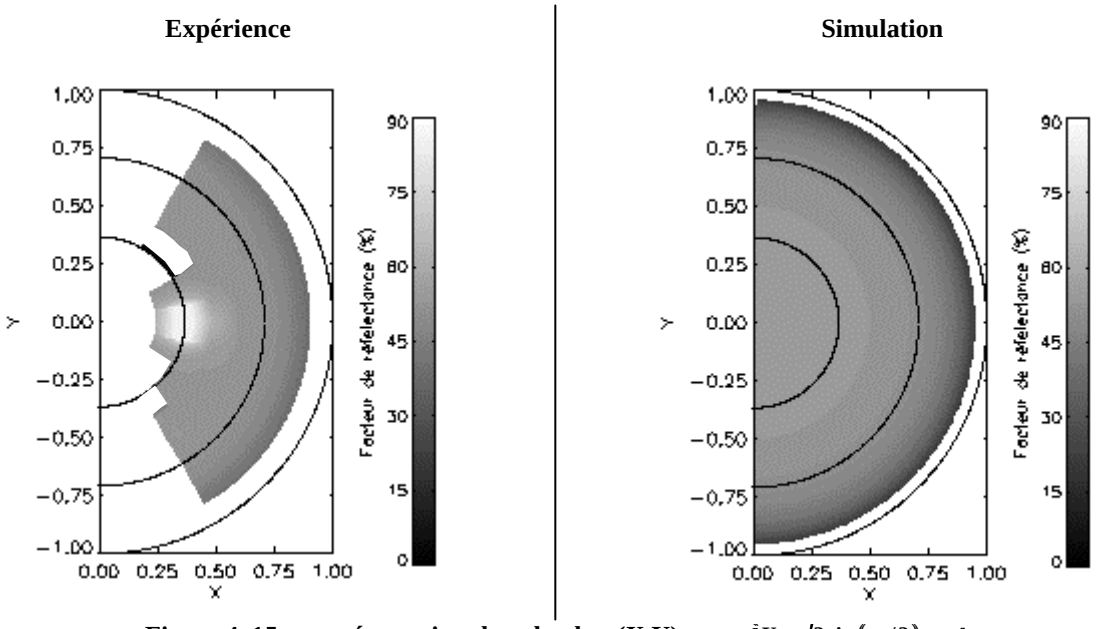


Figure 4. 15 : représentation dans le plan (X,Y) avec $X = \sqrt{2}\sin(\theta_f/2)\cos\varphi_f$, $Y = \sqrt{2}\sin(\theta_f/2)\sin\varphi_f$

La simulation ne prend en compte que la partie diffuse. Les caractéristiques angulaires des flux diffusés obtenus expérimentalement se retrouvent par la simulation :

- en raison de l'hypothèse d'une diffusion isotrope des particules, le flux diffusé est indépendant de l'angle azimuthal φ_f.
- le facteur de réflectance est relativement constant par rapport à θ_f et ne diminue que pour les grandes valeurs de θ_f.

III.2.b. Variations spectrales

La comparaison peut également être faite dans le plan d'incidence, ici pour trois longueurs d'onde différentes.

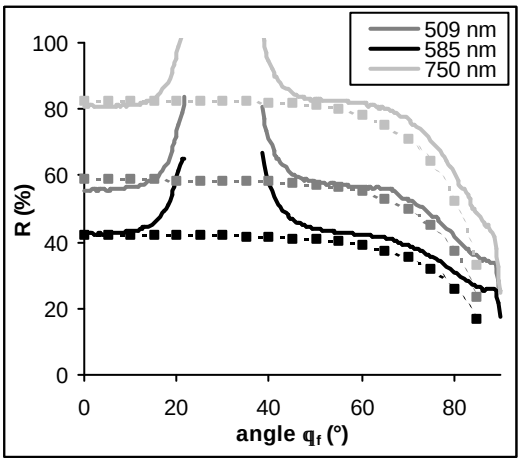


Figure 4. 16 : variation du facteur de réflectance en fonction de θ_f dans le plan d'incidence pour trois longueurs d'onde différentes. Expérience (courbes pleines) et simulation (pointillés)

On observe toujours une bonne adéquation entre la simulation et l'expérience pour ces trois longueurs d'onde considérées hors spéculaire mais aussi pour des angles θ_f inférieurs à 80°.

L'écart aux grands angles s'explique par un problème de divergence lors de la normalisation car, quand θ_f tend vers 90°, les flux diffusés aussi bien par l'échantillon que par le blanc de référence tendent vers 0.

Pour ces raisons, les écarts quadratiques moyens sont calculés pour le domaine :

$\theta_f \in [0°- 15°] \cup [45°- 80°]$

	λ=509 nm	λ=585 nm	λ=750 nm
Ecart quadratique moyen $\theta_f \in [0°- 15°] \cup [45°- 80°]$	2,6 %	3,4 %	4,1 %

Tableau 4. 4 : écarts quadratiques moyens entre l'expérience et la simulation pour 3 longueurs d'onde

III.2.c. Variation en fonction du nombre de couches

Des comparaisons similaires sont effectuées pour une longueur d'onde donnée (509 nm) pour 1, 2 et 13 couches de glacis pour des angles d'incidence de 30° et 60°.

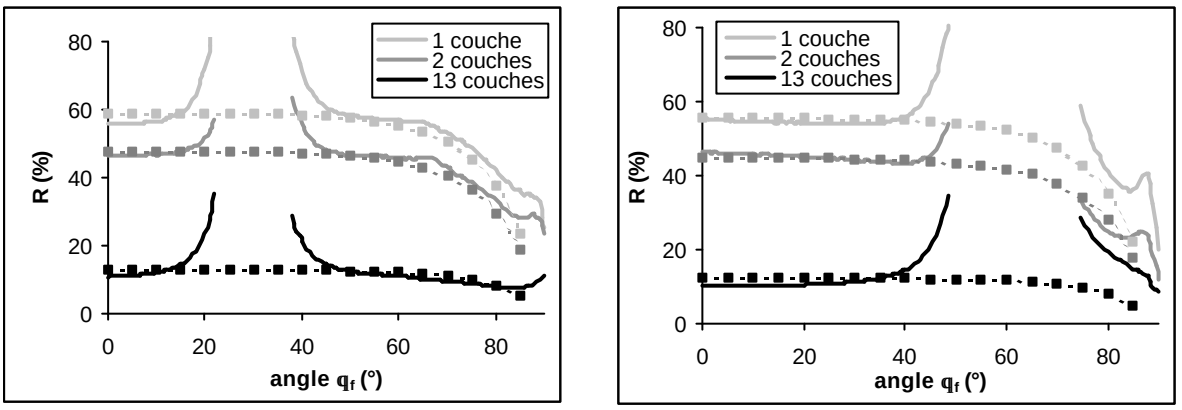


Figure 4. 17 : variation du facteur de réflectance pour 1,2 et 13 couches de glacis en fonction de q_f dans le plan d'incidence pour des angles d'incidence de 30 et 60°
Expérience (courbes pleines) et simulation (pointillés)

	Incidence 30° $\theta_f \in [0°- 15°] \cup [45°- 80°]$	Incidence 60° $\theta_f \in [0°- 40°]$
1 couche	2,6 %	1 %
2 couches	1,8 %	0,9 %
13 couches	1,3 %	1,6 %

Tableau 4. 5 : écarts quadratiques moyens entre l'expérience et la simulation pour 1,2 et 13 couches de glacis et des angles d'incidence de 30 et 60°

En considérant une fonction de phase isotrope et un fond Lambertien, une bonne adéquation avec les valeurs expérimentales peut être notée, quelles que soient les situations présentées (les écarts quadratiques moyens entre les mesures et les simulations sont inférieurs à 4 %).

Les méthodes de résolution de l'ETR sont souvent validées pour des matériaux modèles, billes de latex calibrées et contenues dans une cuve par exemple. Ce n'est pas le cas d'une couche de glacis posée sur une peinture opaque et mate : les paramètres décrivant la couche, en particulier les propriétés optiques des pigments, n'étaient pas connus à l'avance et ont donc du être préalablement déterminés. La répartition aléatoire en forme et en taille des pigments interdisent par exemple l'application de la théorie de Mie et donc la détermination directe de leurs coefficients d'absorption et de diffusion. Ceux-ci ne pouvant être également obtenus expérimentalement par ellipsométrie, seul l'ajustement des résultats en comparant expérience et simulation a permis d'aboutir à leur détermination en fonction de la longueur d'onde. Il a alors été possible de définir entièrement un système modèle décrivant le matériau « glacis ».

Jusqu'alors, seule la méthode à 2 flux a été employée pour simuler les flux diffusés par une couche de peinture mais elle ne donne aucune information sur la répartition angulaire de ces flux. C'est une méthode générale, l'AFM, qui a été appliquée dans cette partie. La peinture sur laquelle est posée la couche de glacis a été modélisée, pour établir la condition aux limites de l'ETR, avec l'hypothèse d'un comportement Lambertien. Le très bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation pour un grand nombre de cas (différents fonds, plusieurs nombres de couches de glacis et plusieurs configurations géométriques) valide à la fois le modèle du matériau « glacis » et la modélisation de la diffusion multiple incohérente de la lumière en son sein. De plus, l'AFM est une méthode de résolution innovante, récemment développée, qui peut s'appliquer à des matériaux plus complexes que notre modèle « glacis », par exemple à des centres diffusants dont la fonction de phase n'est pas isotrope ainsi qu'à des matériaux stratifiés (travaux en cours).

Nous traiterons dans la partie suivante du cas limite des « glacis sans pigment », c'est-à-dire des vernis. La modification de l'aspect visuel dû à l'apport ou à l'allègement de tels vernis étant d'un intérêt crucial pour la restauration des peintures de chevalet.

Références bibliographiques

[ADD93] **Adda,Y ; Dupouy,JM; Philibert,J ; Quéré,Y (1993) :** *Techniques du laboratoire des sciences des matériaux* (Mesure des propriétés optiques par M.L. Theye). CEA, Saclay, vol.2, 520-525.

[DAV01] **Davis,L (2001) :** *Tissu et caractérisation spectrale bidirectionnelle* Acta of the conference "Jouer la lumière : le textile, la lumière et l'œil" - Paris, 12-13 novembre 2001. 18 p.

[ELI02] **Elias,M ; Elias,G (2002) :** *New and fast calculation for incoherent multiple scattering*, JOSA A 19, 894-905.

[EMM99] **Emmel,P ; Hersch,RD (1999) :** *Towards a color prediction model for printed patches*. IEEE Computer Graphics and Applications 19, 54-60.

[RIE87] **De La Rie,ER (1987) :** *The influence of varnishes on the appearance of paintings.* Studies in conservation 32, 1-13.

[PAL85] **Palik,ED (1985) :** *Handbook of Optical Constants*. Vol. 2. Academic, New York, 1071.

Partie 5

Cas particulier :
vernis sur fond diffus

Un vernis constitue souvent la couche finale pour une peinture à l'huile. Elle a pour fonction de protéger la peinture mais modifie également son aspect (brillant et couleur). Des exemples d'application pour la restauration montrent l'influence d'une couche de vernis sur les caractéristiques spectrales et angulaires d'une peinture (**I. Mesures spectrales en rétrodiffusion et bidirectionnelles**).

Le vernis peut être considéré comme un cas limite de glacis, c'est-à-dire une couche non diffusante (sans pigment) et partiellement absorbante. Pour une couche de vernis, l'ETR prend une forme simple et sa résolution aboutit à une relation analytique présentée ici lorsqu'elle est posée sur un fond coloré Lambertien, approximation correcte pour une peinture mate (**II. Modélisation : couche non diffusante sur un fond diffus**).

Les simulations sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux (**III. Comparaisons de la simulation avec les résultats expérimentaux**).

I. Mesures spectrales en rétrodiffusion et bidirectionnelles

I.1. Mesures spectrales en rétrodiffusion : exemples d'application

Les mesures spectrales, présentées dans les exemples suivants, ont été réalisées in situ et sans contact avec les œuvres, à l'aide du spectrophotomètre portable à fibre optique du C2RMF. Les mesures étant effectuées à différents moments, le positionnement des pointés est reproduit avec précision.

I.1.a. Opération de protection des Nymphéas de Monet

Figure 5. 1 : *Les Nymphéas*, C. Monet - 1918 - musée de l'Orangerie, 2ème salle
Photo O. Guillon ©C2RMF
Tests de protection réalisés le 24 juillet 2000 par la restauratrice Francesca Hourière

Dans le cadre du réaménagement du musée de l'Orangerie, la protection des Nymphéas par cartonnage a été envisagée pendant la durée des travaux. Pour tester l'innocuité de la technique, des mesures spectrales ont été réalisées :

- avant toute intervention ;
- après nettoyage à l'eau ;
- après collage puis décollage d'un empois d'amidon ;
- après nettoyage à l'eau puis séchage.

Les mesures présentées proviennent d'une zone homogène de couleur bleue.

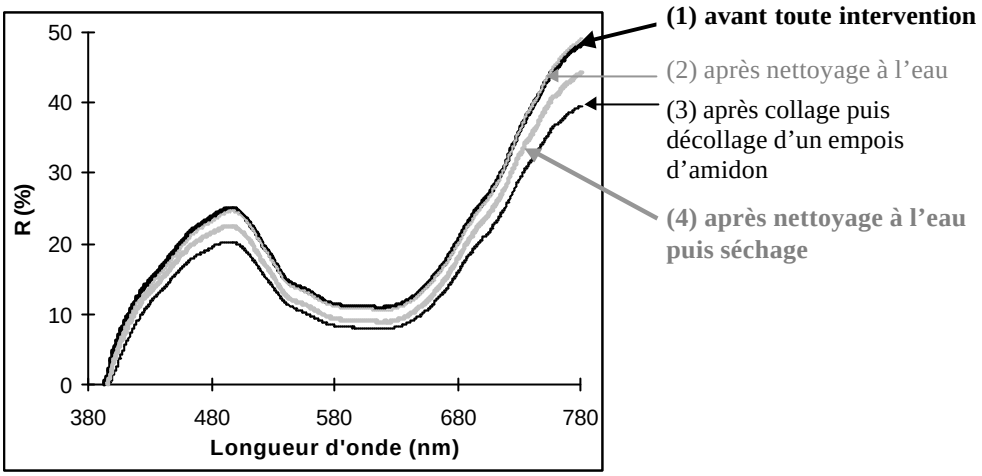


Figure 5. 2 : évolution du spectre de réflectance au cours du cartonnage et décartonnage des Nymphéas de C. Monet – zone bleue

Le nettoyage à l'eau n'a pas d'influence notable sur le spectre. Après le collage puis le décollage du tissu amidonné, une baisse sensible du spectre est constatée. Ce phénomène est dû à l'effet d'une couche transparente non diffusante (eau et empois d'amidon) sur un fond diffusant coloré (couche picturale de Monet). Après nettoyage et durant le séchage, le spectre remonte progressivement. Le spectre final est confondu avec le spectre initial : la couche transparente a disparu. Ceci prouve l'innocuité de cette méthode de protection.

I.1.b. Allègement de vernis d'un tableau

Deux exemples de mesures effectuées en cours d'allègement de vernis d'un tableau. sont présentés.

Paysage d'imagination du Duc de Montpansier

Figure 5. 3 : *Paysage d'imagination,* Duc de Montpansier - 1808 - Musée de Chantilly en cours en cours d'allègement - Photo O. Guillon ©C2RMF
Allégement réalisé le 8 mars 2001 par Sandrine MELOEN,
étudiante de l'Institut de Formation des Restaurateurs d'Oeuvres d'Art (IFROA)

L'allègement s'est déroulé en plusieurs étapes à l'aide de solvants différents. Des mesures spectrales ont été réalisées :

- avant toute intervention, c'est-à-dire en présence de la couche de vernis ;
- après le premier allègement au solvant isooctane + ether + éthanol (80/10/10) ;
- après le deuxième allègement au solvant isooctane + ether + éthanol (55/15/30) ;
- après le troisième allègement au solvant toluène + isopropanol (50/50).

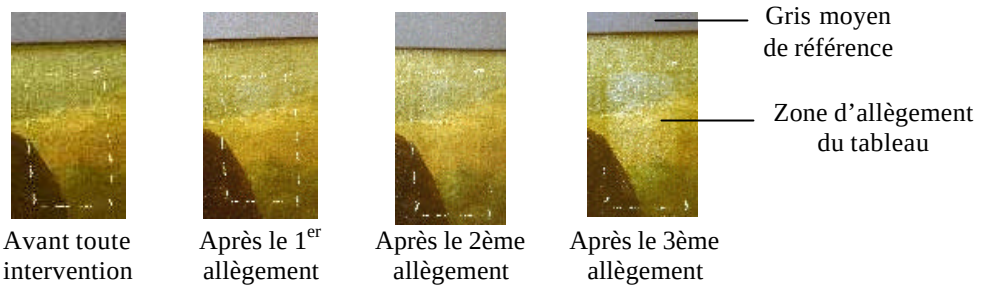


Figure 5. 4 : exemple des différentes étapes d'allègement sur une zone du tableau

Les mesures présentées proviennent d'une surface jaune.

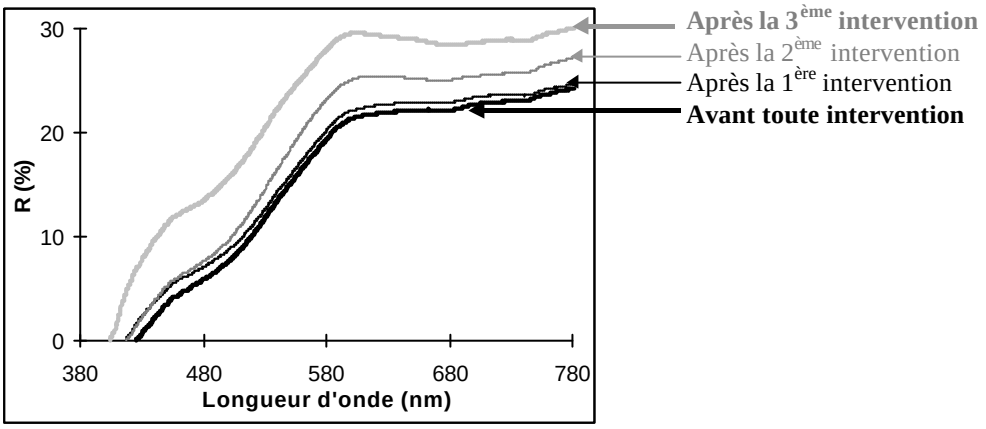


Figure 5. 5 : évolution du spectre de réflectance au cours de l'allègement du tableau – zone jaune

Cet exemple illustre l'augmentation progressive du spectre de réflectance lors des différentes étapes d'allègement : l'épaisseur de la couche de vernis diminue.

La Vierge et Saint Sébastien de Cariani

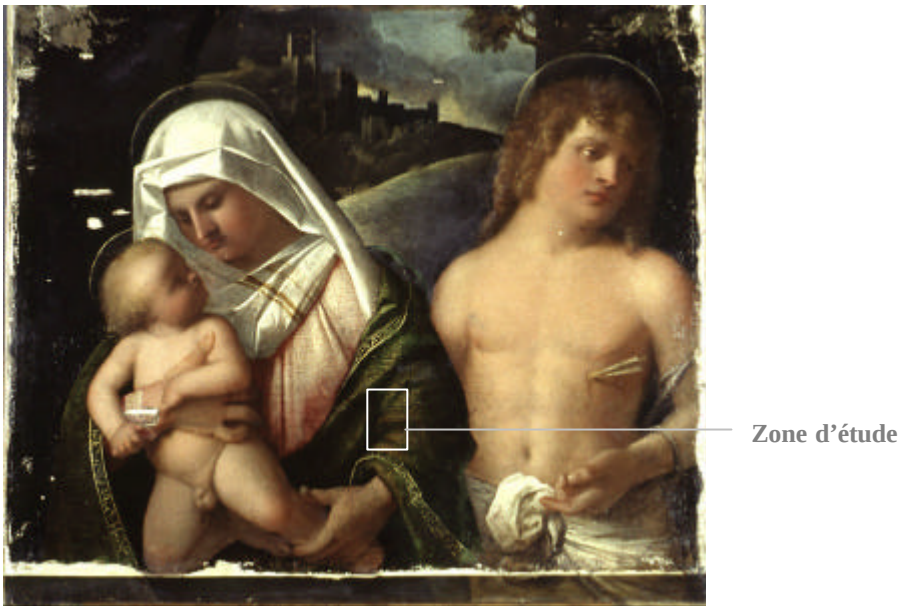


Figure 5. 6 : *La Vierge et Saint Sébastien* de Cariani - début XVIe siècle - Musée du Louvre
Photo O. Guillon ©C2RMF
Intervention à la demande d'Odile Cortet, chef de l'atelier de restauration des peintures du Louvre

Le but de l'étude est de savoir si le vernis couvrant le manteau vert de la Vierge contient des charges colorées ou non. Des spectres de réflectance ont été enregistrés en cours d'allègement sur des zones du manteau avec et sans vernis.

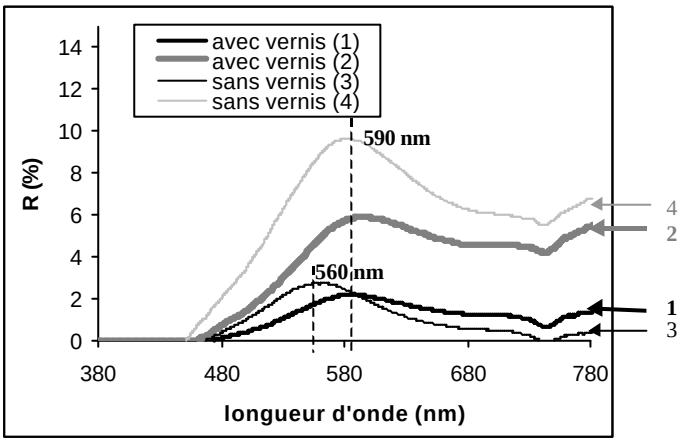


Figure 5. 7 : spectres de réflectance dans différentes zones notées 1, 2, 3, 4, effectuées en cours d'allègement du vernis sur le manteau vert

Les zones (3) et (4) ont été totalement allégées (vernis enlevé). Les zones (1) et (2) comportent encore une épaisseur variable de vernis.

Les spectres 1, 2 et 4 ont la même allure : mêmes extrema et changements de pente pour les mêmes longueurs d'onde. Ils sont caractéristiques de la même composition pigmentaire, donnée par la couche picturale dévernie (pointé 4). Le vernis apposé sur les zones 1 et 2 ne contient donc ni charges minérales colorées ni colorant supplémentaire. Il se comporte comme une couche non diffusante.

Les spectres 1 et 2 se situent en dessous du spectre 4 : le vernis se comporte comme une couche qui absorbe légèrement la lumière. Le vernis le plus épais correspond au pointé 1, le plus foncé.

Dans les parties allégées, les spectres 3 et 4 possèdent chacun un maximum pour des longueurs d'onde différentes séparées d'environ 30 nm, valeur largement supérieure à la résolution de l'appareil. Ces deux régions, l'une vert clair (pointé 4) et l'autre vert foncé (pointé 3) possèdent donc des compositions pigmentaires différentes.

I.1.c. Peintures tests avec ou sans vernis

L'opération inverse – l'ajout de vernis sur une peinture – a été effectuée sur différents fonds tests (peinture à l'huile, acrylique ou gouache). Les figures suivantes présentent les spectres de réflectance obtenus avant et après l'ajout d'une couche de vernis Dammar sur une peinture à l'huile rouge (laque d'alizarine) et sur une gouache bleue outremer.

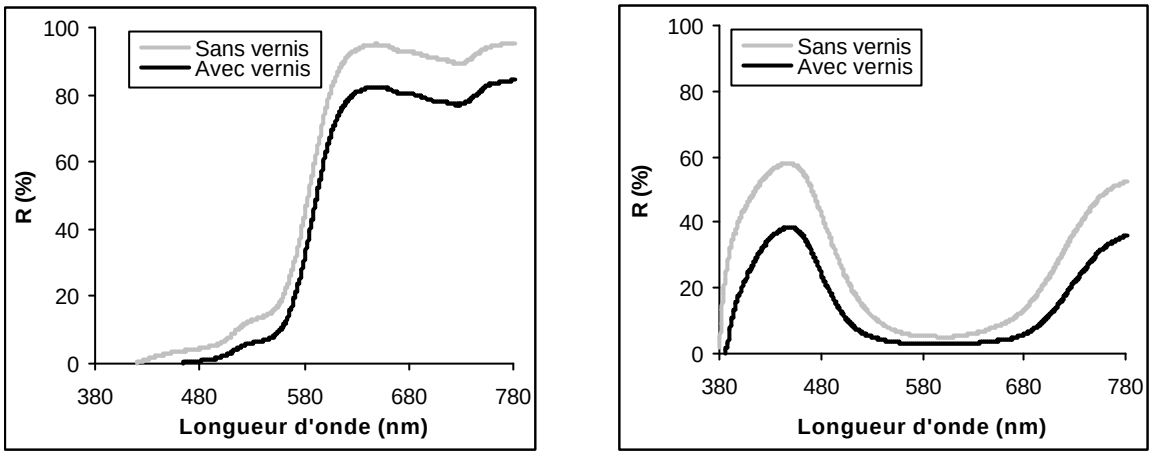


Figure 5. 8 : spectres de réflectance - Peinture avec ou sans vernis Dammar

Fond : peinture à l'huile (laque d'alizarine) | **Fond : gouache bleue outremer**

L'ajout de vernis entraîne une baisse sensible du facteur de réflectance. Le flux lumineux diminue en raison de la nouvelle interface entre l'air et le vernis et de l'absorption éventuelle à l'intérieur de la couche de vernis.

I.2. Mesures bidirectionnelles

Sur la préparation blanche en carbonate de calcium (la même que celle utilisée pour les glacis) est posée une couche de vernis Dammar. La figure suivante présente la variation du facteur de réflectance en fonction de θ_f dans le plan d'incidence pour deux angles d'incidence θ_i=30° et 60°. Ces variations angulaires sont obtenues à l'aide du goniospectrophotomètre du LOS.

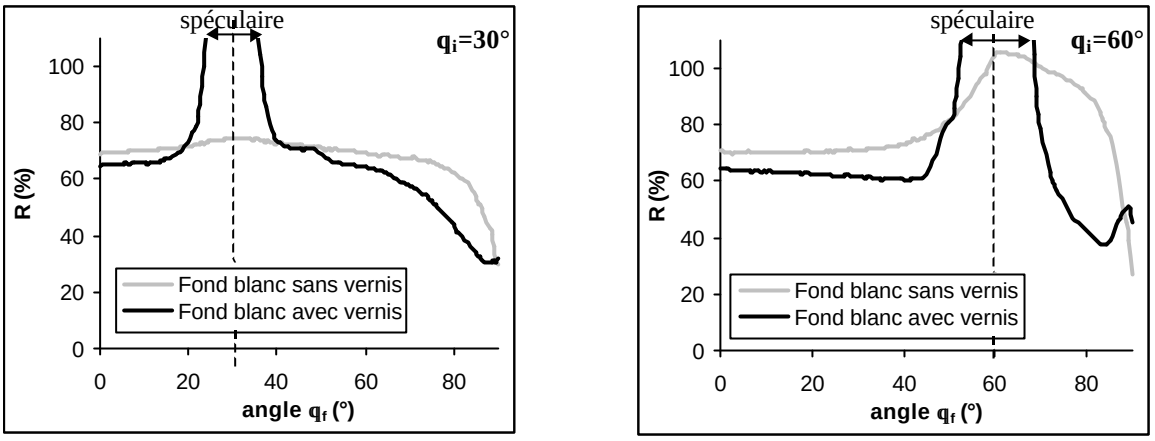


Figure 5. 9 : variation du facteur de réflectance en fonction de q_f dans le plan d'incidence Fond blanc sans et avec une couche de vernis pour deux angles d'incidence q_i=30° et 60°

L'ajout d'une couche de vernis entraîne l'apparition d'un pic spéculaire important. La partie diffuse diminue sensiblement.

Pour tous les exemples précédents, la baisse (et respectivement la hausse) du facteur de réflectance s'explique par l'ajout (respectivement l'allègement) d'une couche non diffusante de vernis. Il faut noter que la forme des spectres de réflectance est inchangée, en particulier aucun déplacement en longueur d'onde des extrema n'est observé. La conséquence de cette remarque est qu'il est possible d'identifier un pigment utilisé dans la matière picturale située sous un vernis (par comparaison avec une base de données spectrales cf. parti 2 § II.1).

II. Modélisation : couche non diffusante sur un fond diffus

L'étude d'une couche absorbante mais non diffusante peut être traitée analytiquement. Deux lois physiques régissent les différents phénomènes : les réflexions / transmissions sont données par la loi de Fresnel, l'atténuation à l'intérieur de la couche par la loi de Beer-Lambert (**[BEN95]**, **[HEA65]**). Cependant les études réalisées jusqu'à maintenant (**[BEC84]**, **[NAK99]**), supposaient - parfois sans le dire - uniquement un support parfaitement spéculaire (de type miroir) afin de pouvoir comptabiliser les différentes réflexions spéculaires sur le fond. Nous nous proposons de faire ici le calcul pour un support parfaitement diffus. Ce cas est plutôt fréquent en particulier en peinture : il correspond à une couche de vernis sur une peinture mate. Il a fait l'objet d'un article publié dans Optics Communications en janvier 2001 **[ELI01]**.

Il s'agit donc d'un modèle très simple (couche non diffusante) mais avec une condition aux limites non traitée jusqu'à présent (fond diffus). Il nous a semblé intéressant de présenter la démonstration par deux méthodes différentes :

- la première part du bilan des flux à l'intérieur de la couche : il s'agit en fait de résoudre l'équation de transfert radiatif mais en l'absence de particules diffusantes, cas particulier de l'AFM ;
- la deuxième consiste en une sommation des flux émergeants compte tenu des réflexions/diffusions multiples dans le vernis.

Ces deux méthodes aboutissent au même résultat final applicable quelle que soit la configuration angulaire de mesure : norme colorimétrique de la CIE (0°/45° ou 45°/0°), sphère d'intégration, rétrodiffusion... On retrouve en particulier par ce calcul la formule de Saunderson en tant que cas particulier (couche d'épaisseur nulle ou non absorbante + mesure avec sphère d'intégration).

II.1. Généralités

II.1.a. Notations et hypothèses

La couche de vernis est supposée non diffusante, d'indice réel de réfraction n. L'absorption éventuelle est supposée homogène caractérisée par le coefficient d'absorption énergétique α. La couche, d'épaisseur h, est comprise entre des surfaces supposées parfaitement planes et parallèles. L'ensemble des grandeurs énergétiques dépendent de la longueur d'onde λ. Ceci ne sera plus précisé par la suite afin d'alléger les notations.

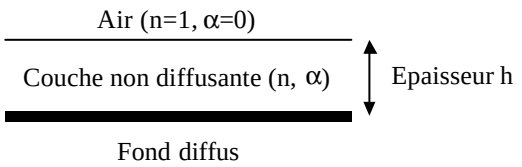


Figure 5. 10 : couche non diffusante sur un fond diffus - Notations

- $R_{1\to1}(\theta_i)$ (respectivement $T_{1\to2}(\theta_i)$) est le coefficient de réflexion (respectivement de transmission) énergétique entre l'air et la couche transparente pour un rayon incident faisant un angle d'incidence θ_i par rapport à la normale. Ces coefficients sont donnés par les lois de Fresnel (**[BEN95], [HEA65]**).

$$R_{1\to1}(\theta_i) = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\cos\theta_i - \sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}{\cos\theta_i + \sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}\right)^2 + \left(\frac{n^2\cos\theta_i - \sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}{n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}\right)^2\right]$$

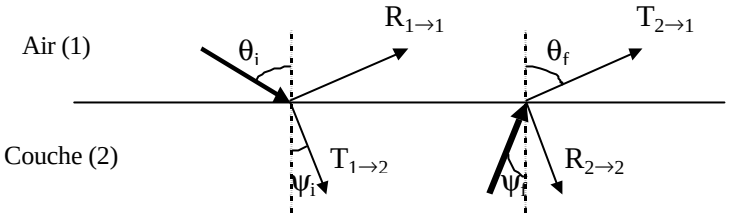


Figure 5. 11 : facteurs de réflexion et de transmission à l'interface air/couche

La conservation de l'énergie à l'interface implique que :

$$T_{1\to2}(\theta_i) = 1 - R_{1\to1}(\theta_i) \qquad T_{2\to1}(\theta_i) = 1 - R_{2\to2}(\theta_i)$$

En outre, la propriété suivante sera utilisée :

- Si $\psi_f < \psi_{flim}$, $R_{2\to2}(\psi_f) = R_{1\to1}(\theta_f)$ avec $\sin\theta_f = n\sin\psi_f$ et $\psi_{flim} = \arcsin(1/n)$

- Si $\psi_f > \psi_{flim}$, il y a réflexion totale à l'interface couche / air donc $R_{2\to2}(\psi_f) = 1$.

- Le flux lumineux subit une atténuation exponentielle d'après la loi de Beer-Lambert. Pour une épaisseur z, l'atténuation est égale à $e^{-\alpha z}$.
- ρ_g est le facteur de réflectance du support. Le fond est supposé parfaitement diffusant, c'est-à-dire que ρ_g peut être considéré comme constant quels que soient les paramètres angulaires.

Le fond étant diffusant, il n'y a pas de relation de phase entre 2 rayons réfléchis. Les interférences ne sont donc pas prises en compte (cf. discussions Annexe 2 § III).

Le but de cette étude est de modéliser, pour un éclairement incident total W_i (qui peut être collimaté ou diffus), le facteur de réflectance diffus final ρ_f défini par :

$$\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{\pi}{W_i}\frac{w_f(\theta_f)}{\cos\theta_f}$$

où $w_f(\theta_f)$ est la luminance sortant de la couche sous un angle θ_f.

Par la suite, le flux incident est supposé collimaté.

II.1.b. Flux collimaté, première réfraction

La lumière collimatée d'éclairement W_i (en $W.m^{-2}$) et d'angle d'incidence θ_i pénètre dans la couche avec un angle de réfraction ψ_i, tel que $\sin\theta_i = n\sin\psi_i$. L'éclairement devient alors : $W^+(z=0) = W_i T_{1\to2}(\theta_i)$.

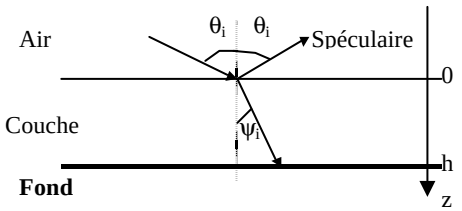


Figure 5. 12 : flux collimaté et première réfraction

Le flux collimaté $W_o^+(z)$ à l'intérieur de la couche subit une atténuation selon la loi de Beer-Lambert.

$$\frac{dW^+}{dz} = -\frac{\alpha}{\cos\ \psi_i} W^+ \quad \text{et donc} \quad W^+(z) = W^+(0) e^{-\frac{\alpha z}{\cos\psi_i}}$$

Les conditions aux limites à l'interface en z=0 donnent :

$$W^+(h) = W_i T_{1\to 2}(\theta_i) e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi_i}}$$

$$W_{spéc}(\theta_i) = W_i R_{1\to 1}(\theta_i)$$

où $W_{spéc}$ est le flux collimaté réfléchi par l'interface dans la direction spéculaire.

II.1.c. Angles solides

Ceux-ci interviennent pour exprimer le flux diffus, apparaissant dès que le flux collimaté atteint le fond diffusant.

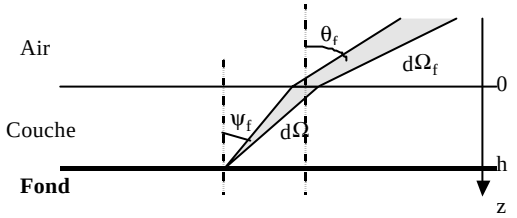


Figure 5. 13 : transformation de l'angle solide à l'interface couche/air

Exprimons ψ_f et $d\Omega$ en fonction de θ_f et $d\Omega_f$ à partir de la relation $\sin\theta_f = n\sin\psi_f$:

$$\cos\psi_f = \sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta_f}{n^2}}$$

En dérivant, on obtient : $n\cos\psi_f d\psi_f = \cos\theta_f d\theta_f$

Donc $$d\Omega = 2\pi\sin\psi_f d\psi_f = 2\pi\sin\psi_f \frac{\cos\theta_f}{n.\cos\psi_f} d\theta_f$$

$$= \frac{2\pi}{n^2}\sin\theta_f \frac{\cos\theta_f}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2\theta_f}{n^2}}} d\theta_f = \frac{1}{n}\frac{\cos\theta_f}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_f}} d\Omega_f$$

II.2. Résolution de l'équation de transfert radiatif

L'équation de transfert radiatif constitue un bilan des flux sur une couche d'épaisseur infinitésimale. Sa résolution permet de déterminer le facteur de réflectance bidirectionnel **[ELI01]**.

Dans la couche transparente, deux flux diffus $w^+(z,\psi)$ et $w^-(z,\psi)$ se propagent. L'éclairement élémentaire $dW_f(\theta_f)$ à la sortie de la couche de vernis s'écrit :

$$dW_f(\theta_f) = w_f(\theta_f) d\Omega_f = w^-(0, \psi_f) T_{2\to 1}(\psi_f) d\Omega$$

D'après les relations précédentes :

$$\rho_f(\theta_i,\theta_f) = \frac{\pi T_{2\to1}(\psi_f)\, w^-(0,\psi_f)}{W_i n\sqrt{n^2-\sin^2\theta_f}}$$

Il faut donc déterminer $w^-(0, \psi_f)$.

II.2.a. Equations de propagation dans la couche

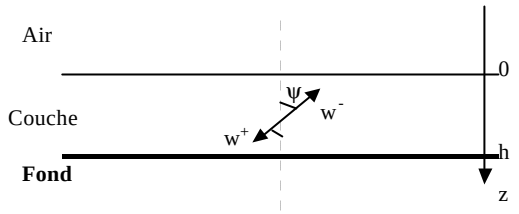


Figure 5. 14 : flux diffus - Notations

D'après la loi de Beer-Lambert, les équations de propagation concernant les flux s'écrivent :

$$\frac{dw^\pm}{dz} = \mp\frac{\alpha w^\pm}{\cos\psi}$$

Il s'agit de l'équation de transfert radiatif établie dans la partie 3 pour le cas très simple où k = s = 0. La solution formelle est alors :

$$\begin{cases} w^+(z,\psi) = w^+(0,\psi)\ e^{-\frac{\alpha z}{\cos\psi}} \\ w^-(z,\psi) = w^-(h,\psi)e^{-\frac{\alpha(h-z)}{\cos\psi}} \end{cases}$$

en particulier :

$$\begin{cases} w^+(h,\psi) = w^+(0,\psi)\ e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi}} & \text{(E1)} \\ w^-(0,\psi) = w^-(h,\psi)e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi}} & \text{(E2)} \end{cases}$$

II.2.b. Conditions limites

Les flux diffus $w^\pm(0,\psi)$ et $w^\pm(h, \psi)$ satisfont les conditions suivantes :

z=0	$w^+(0, \psi) = R_{2\to2}(\psi)\, w^-(0, \psi)$	(C1)
Sur le fond	$w^-(h,\psi) = \frac{\rho_g}{\pi} B\cos\psi$	(C2)
	où $B = W^+(h) + 2\pi\int_0^{\pi/2} w^+(h,\psi)\sin\psi d\psi$	(C2')

Tableau 5. 1 : expressions des conditions aux limites

L'organigramme suivant résume les différentes étapes de calcul afin d'obtenir le facteur de réflectance bidirectionnel.

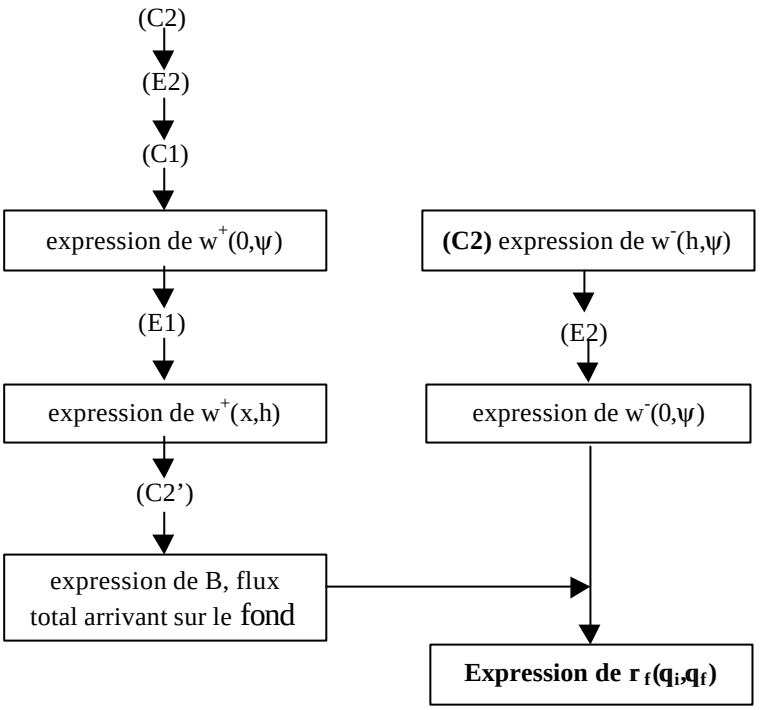


Figure 5. 15 : organigramme pour l'obtention du facteur de réflectance bidirectionnelle

.

En exprimant le résultat final en fonction des angles d'incidence et d'observation et du coefficient de réflexion $R_{1\to1}$, on obtient :

$$\boxed{\rho_f\left(\theta_i,\theta_f\right)=\frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g K}\left(1-R_{1\to1}(\theta_i)\right)\left(1-R_{1\to1}(\theta_f)\right)e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}}e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_f}}}}$$

avec $K=2\int_0^{\pi/2}R_{2\to2}(\psi)e^{-\frac{2\alpha h}{\cos\psi}}\cos\psi\sin\psi d\psi$

II.3. Résolution par sommation des flux réfléchis

Une autre méthode d'obtention du facteur de réflectance bidirectionnel consiste à comptabiliser les flux sortant en tenant compte des réflexions multiples qu'ils ont subies. La somme de ces flux permet d'obtenir le facteur de réflectance bidirectionnel.

Soit dw, le flux diffusé une première fois par le fond dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction ψ_f.

$$dw(\psi_f) = W^+(h)\rho_g \cos\psi_f \frac{d\Omega}{\pi}$$

Après absorption à travers la couche et réfraction par l'interface avec l'air, le premier flux ressortant dans l'air vaut :

$$dw_f^1(\theta_f) = dw(\psi_f)T_{2\to1}(\psi_f)e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi_f}}$$

Or, $dw_f^1(\theta_f) = w_f^1(\theta_f)d\Omega_f$, d'où :

$$w_f^1(\theta_f) = W^+(h)G(\theta_f) \quad \text{avec } G(\theta_f) = \rho_g \frac{\cos\theta_f}{\pi n^2} T_{2\to1}(\psi_f)e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi_f}}$$

Réflexions intermédiaires suivantes

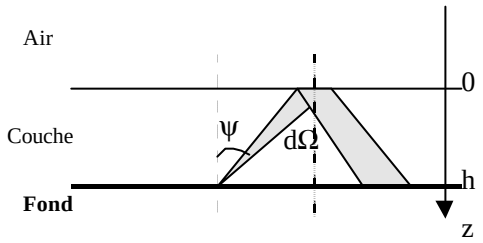


Figure 5. 16 : réflexion intermédiaire à l'interface couche/air
(si $\psi > \psi_{lim}$, il y a réflexion totale)

Une partie du flux élémentaire dw est réfléchie en direction du fond et subit une nouvelle atténuation à travers la couche. Pour obtenir le flux total $W_1^+(h)$ qui revient sur le fond, il faut intégrer sur le demi-espace.

$$W_1^+(h) = \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi/2} dw(\psi)e^{-\frac{2\alpha h}{\cos\psi}}R_{2\to2}(\psi)$$

$$\text{avec } dw(\psi) = W^+(h)\rho_g \cos\psi \frac{\sin\psi d\psi d\varphi}{\pi}$$

Ainsi $W_1^+(h) = \rho_g K W^+(h)$

avec $K = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{2\to2}(\psi)e^{-\frac{2\alpha h}{\cos\psi}}\cos\psi\sin\psi d\psi$

Après absorption à travers la couche et réfraction par l'interface avec l'air, le 2ème flux ressortant dans l'air s'écrit :

$$w_f^2(\theta_f) = W_1^+(h)G(\theta_f)$$

Rappelons que si $\psi > \psi_{lim}$, il y a réflexion totale à l'interface couche/air i.e. $R_{2\to2}(\psi > \psi_{lim}) = 1$.

Réflexions intermédiaires multiples

Il peut en fait y avoir un nombre quelconque de réflexions intermédiaires :

Si 0 réflexion intermédiaire, $w_f^1(\theta_f) = W^+(h)G(\theta_f)$

Si 1 réflexion intermédiaire, $w_f^2(\theta_f) = W_1^+(h)G(\theta_f) = (\rho_g K)W^+(h)G(\theta_f)$

Si 2 réflexions intermédiaires, $w_f^3(\theta_f) = W_2^+(h)G(\theta_f) = (\rho_g K)^2 W^+(h)G(\theta_f)$

$\vdots$ $\vdots$

Si n réflexions intermédiaires, $w_f^{n+1}(\theta_f) = W_n^+(h)G(\theta_f) = (\rho_g K)^n W^+(h)G(\theta_f)$

Ainsi par sommation (la série géométrique converge car $\rho K < 1$) :

$$\begin{aligned} w_f(\theta_f) &= W^+(h)G(\theta_f)(1+\rho_g K + (\rho_g K)^2 + \ldots) \\ &= \frac{G(\theta_f)W^+(h)}{1-\rho_g K} \\ &= \frac{W_i}{1-\rho_g K}\rho_g \frac{\cos\theta_f}{\pi n^2} T_{1\to 2}(\theta_i) T_{2\to 1}(\psi_f) e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi_i}} e^{-\frac{\alpha h}{\cos\psi_f}} \end{aligned}$$

Or $\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \dfrac{\pi}{W_i}\dfrac{w_f(\theta_f)}{\cos\theta_f}$

En exprimant le résultat final en fonction des angles d'incidence et d'observation et du coefficient de réflexion $R_{1\to 1}$, on obtient :

$$\boxed{\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g K}\left(1-R_{1\to 1}(\theta_i)\right)\left(1-R_{1\to 1}(\theta_f)\right) e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}} e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_f}}}}$$

avec $K = 2\displaystyle\int_0^{\pi/2} R_{2\to 2}(\psi) e^{-\frac{2\alpha h}{\cos\psi}} \cos\psi \sin\psi \, d\psi$

On retrouve bien l'expression de la réflectance obtenue à partir de l'AFM simplifiée.

Remarque : généralisation de la formule de Williams et Clapper

Historiquement, le cas d'une couche transparente sur un fond diffus a été abordé dès 1953 par Williams et Clapper (**[WIL53]**). Il s'agissait à l'époque de comprendre l'influence des réflexions multiples dans une couche de gélatine (n=1,53) déposée sur du papier photographique. Formulée pour une géométrie 45°/0°, la relation établie par Williams et Clapper peut se généraliser à d'autres géométries. En outre, des formulations plus récentes ont été proposées par Emmel ou Sève (cf. **[EMM98]** pp.74-78 et **[SEV01]**). Mais, contrairement à notre approche, ces auteurs considèrent la méthode à deux flux diffus à l'intérieur de la couche. La généralisation de la méthode, sans cette restriction et quels que soient les angles d'incidence et d'observation, a été publiée en septembre 2001 par Shore et Spoonhower (**[SHO01]**). Ils aboutissent à une formule tout à fait identique à celle que nous avons établie et publiée quelques mois auparavant en janvier 2001 (**[ELI01]**).

II.4. Influence des différents paramètres

II.4.a. Influence des propriétés physiques de la couche de vernis

Le graphe suivant montre comment le facteur de réflectance varie lorsque les paramètres physiques (indice de réfraction n, absorption α et épaisseur h) de la couche de glacis change.

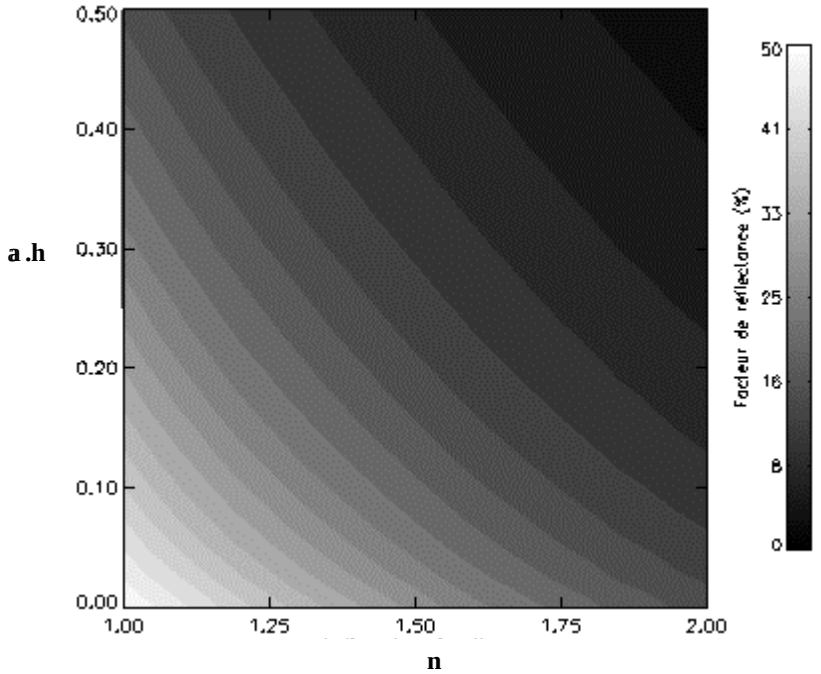


Figure 5. 17 : facteur de réflectance r_f en fonction de l'indice de réfraction n et du produit a .h mesuré en rétrodiffusion q_i=q_f=22°, réflectance du fond r_g=50 %

L'absence de couche est caractérisée par le point n=1 et α.h=0. Le facteur de réflectance diminue :

- lorsque l'indice augmente ;
- lorsque α.h augmente, c'est-à-dire pour une couche plus absorbante ou une couche plus épaisse.

II.4.b. Influence du facteur de réflectance du fond

Sur le graphe suivant est présentée l'évolution du facteur de réflectance en fonction du facteur de réflectance du fond.

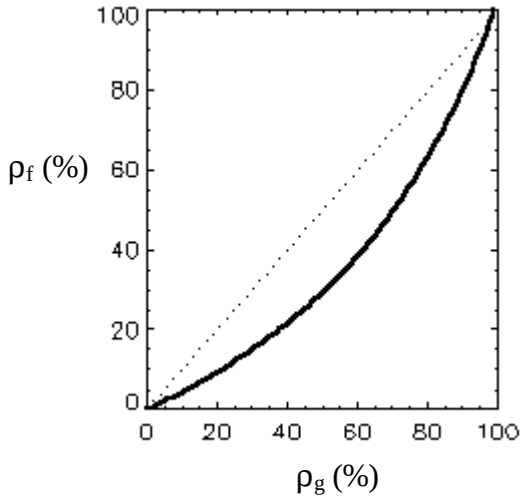


Figure 5. 18 : facteur de réflectance r_f en fonction du facteur de réflectance du fond r_g Mesuré en rétrodiffusion q_i=q_f=22° pour n=1,5 et a =0)

De manière attendue, le facteur de réflectance diminue en présence d'une couche non diffusante ($\rho_f<\rho_g$). Mais la différence devient négligeable lorsque le fond est soit très absorbant ($\rho_g\approx0$ %), soit très diffusant ($\rho_g\approx100$ %).

Le paragraphe suivant présente l'évolution du facteur de réflectance en fonction des configurations angulaires de mesure.

II.5. Comparaison entre différentes géométries de mesure

Il est souvent difficile de comparer des mesures spectrophotométriques utilisant des géométries différentes. Avec le modèle précédent (couche non diffusante sur un fond Lambertien), la formule obtenue pour différentes géométries avec ou sans sphère d'intégration est appliquée ici.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse supplémentaire où $\alpha.h = 0$:

- h=0, l'épaisseur est nulle : seules les modifications liées à la discontinuité de l'indice sont prises en compte.
- ou α=0, la couche est non absorbante : il n'y a pas d'atténuation à l'intérieur de la couche.

Bien que ces 2 hypothèses soient physiquement différentes, le calcul est identique. L'expression devient :

$$\rho_f\left(\theta_i,\theta_f\right)=\frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g r_i}\left(1-R_{1\to1}(\theta_i)\right)\left(1-R_{1\to1}(\theta_f)\right)$$

avec r_i, le coefficient de réflexion diffuse interne.

$$r_i=2\int_{\psi=0}^{\pi/2}R_{2\to2}(\psi)\cos\psi\sin\psi d\psi$$

Le graphe suivant montre la variation du facteur de réflectance bidirectionnel ρ_f en fonction des angles d'incidence et d'observation.

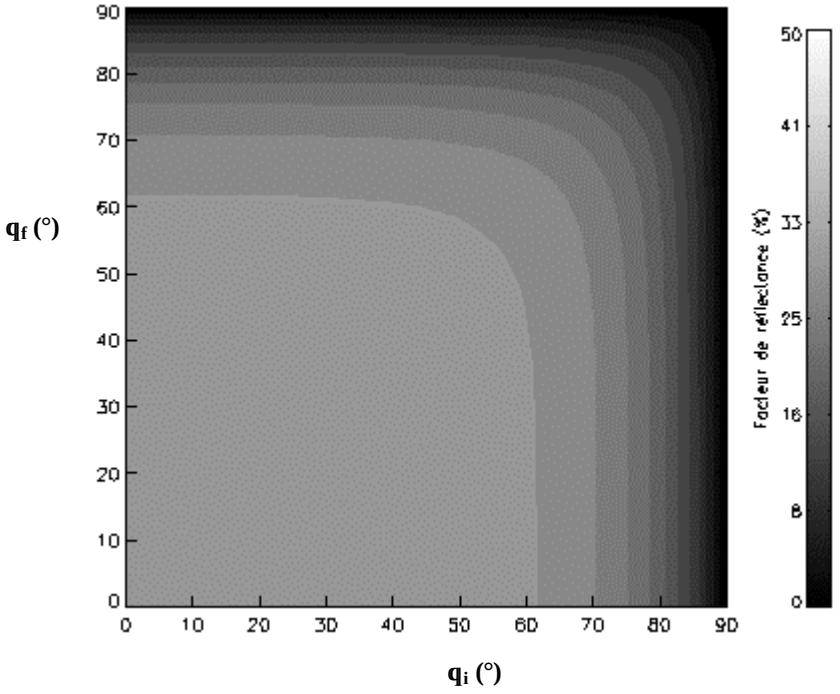


Figure 5. 19 : facteur de réflectance r_f en fonction de l'angle d'incidence et de l'angle d'observation Pour n=1,5, a =0 et r_g=50 %

Ce graphe souligne la faible variation du facteur de réflectance pour des angles θ_i et θ_f inférieurs à 60°. Au delà, la baisse est importante.

Par la suite, les variations de ρ_f en fonction de l'indice de réfraction sont étudiées pour une gamme « raisonnable » d'indice de réfraction $n \in [1,2]$ et avec ρ_g=50%.

II.5.a. Géométrie sans sphère d'intégration : 0°/45°, 45°/0° et rétrodiffusion

La symétrie de la formule en θ_i et θ_f montre que les résultats seront identiques pour les géométries 0°/45° et 45°/0°. Les réflectances obtenues pour ces géométries standardisées par la CIE pour la colorimétrie sont comparées à celles obtenues en rétrodiffusion ($\theta_f = \theta_i$) à 0°, 22,5°, 45° et 67,5°.

En rétrodiffusion, la formule devient : $\rho_f\left(\theta_i,\theta_i\right) = \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g K}\left(1-R_{1\to 1}(\theta_i)\right)^2$

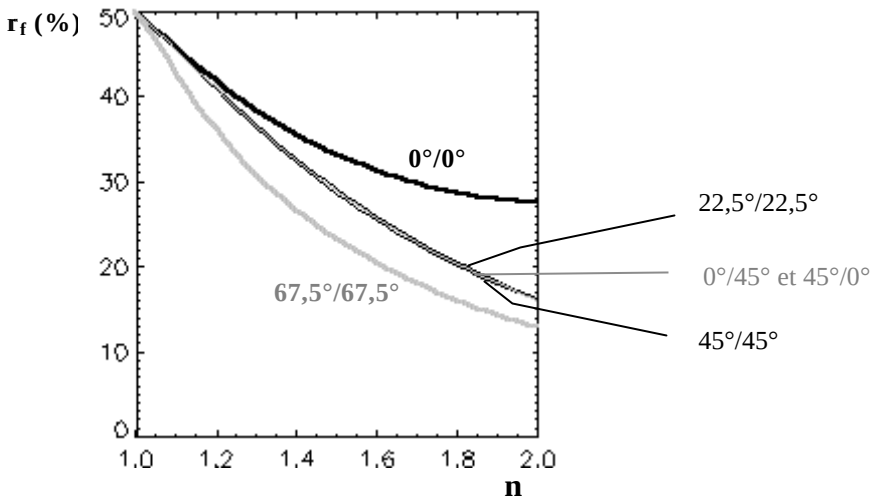


Figure 5. 20 : facteur de réflectance r_f en fonction de l'indice de réfraction n pour a .h=0 et r_g=50%

On constate qu'entre 22,5° et 45°, la rétrodiffusion donne des réflectances sensiblement identiques à celles obtenues dans les configurations 0°/45° ou 45°/0°. Pour ces trois cas, les différences sont inférieures à 1%.

Avec l'ajout du spéculaire (rétrodiffusion à 0°/0°), la réflectance est plus élevée que dans les autres cas et la différence augmente avec l'indice de réfraction, conséquence de la relation de Fresnel. Lorsque l'angle de rétrodiffusion devient particulièrement élevé (ici 67,5°/67,5°), la réflectance est nettement plus faible.

II.5.b. Géométries avec sphère d'intégration : 0°/diffus avec et sans spéculaire, diffus/0° et modèles de Kubelka-Munk et Saunderson

Une sphère d'intégration réalise un moyennage angulaire des flux diffusés. La géométrie considérée peut prendre en compte ou non la réflexion spéculaire et également l'intégrer. Le terme « diffus » à la place de θ_i ou θ_f indique respectivement que l'éclairage est diffus ou que la lumière est récoltée dans toutes les directions.

Une sphère d'intégration permet :

- d'obtenir un éclairage diffus, la lumière est ensuite récupérée à 0° (géométrie diffus/0°) :

$$\rho_f\left(\text{diffus},0°\right) = 2\int_{\theta_i=0}^{\pi/2} \rho_f\left(\theta_i,0°\right)\cos\theta_i\sin\theta_i d\theta_i$$

$$= r_e + \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g r_i}\left(1-r_e\right)\left(1-R_{1\to1}(0°)\right)$$

avec r_e, le coefficient de réflexion diffuse externe.

$$r_e = 2\int_{\theta_f=0}^{\pi/2} R_{1\to1}(\theta_i)\cos\theta_i\sin\theta_i d\theta_i$$

- d'éclairer par une lumière collimatée à 0° et de récolter la lumière dans toutes les directions (géométrie 0°/ diffus) :

$$\rho_f\left(0°, \text{diffus}\right) = 2\int_{\theta_f=0}^{\pi/2} \rho_f\left(0°, \theta_f\right)\cos\theta_f \sin\theta_f \, d\theta_f$$

$$= R_{1\to1}(0°) + \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g r_i}\left(1-R_{1\to1}(0°)\right)\left(1-r_e\right)$$

Pour ce dernier cas, un dispositif appelé « trappe de spéculaire » permet d'éliminer le terme $R_{1\to1}(0°)$ correspondant au spéculaire.

On peut également calculer la réflectance pour un flux lumineux incident diffus et un flux lumineux recueilli dans tout l'espace. Bien que cette configuration ne soit pas réalisable en pratique, elle a servi de modèle à la théorie de Kubelka-Munk développée dans la partie 3.

- Si le changement d'indice de réfraction entre l'air et la couche n'est pas pris en compte : $\rho_{f\,(\text{Kubelka-Munk})} = \rho_g \quad \forall n$.
- La correction de Saunderson (**[SAU42], [GRU80], [VAR97]**) permet justement de tenir compte de la discontinuité de l'indice de réfraction. Cette correction est obtenue ici en intégrant deux fois le facteur de réflectance bidirectionnel.

$$\rho_f\left(\text{diffus}, \text{diffus}\right) = 2\int_{\theta_f=0}^{\pi/2} \rho_f\left(\text{diffus}, \theta_f\right)\cos\theta_f \sin\theta_f \, d\theta_f$$

$$= r_e + \frac{\rho_g}{1-\rho_g r_i}\left(1-r_e\right)\left(1-r_i\right)$$

en notant que $1-r_i = \dfrac{1-r_e}{n^2}$

Ces résultats sont reproduits sur la figure ci-dessous.

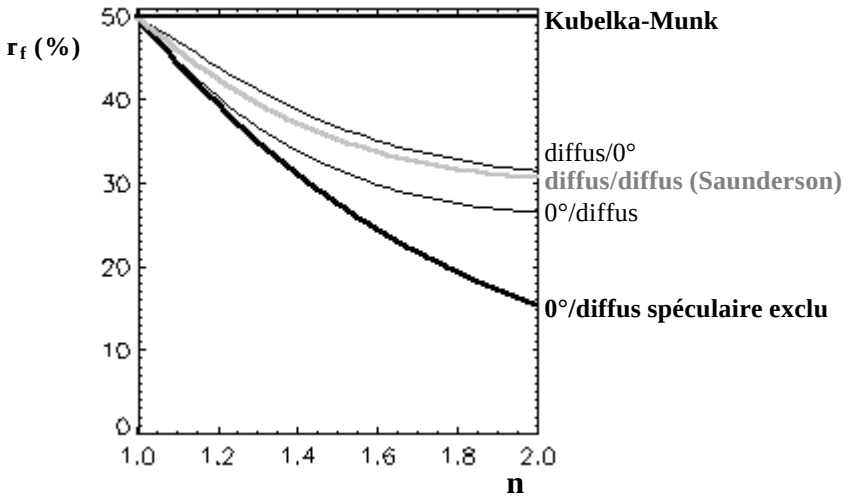


Figure 5. 21 : facteur de réflectance r_f en fonction de l'indice de réfraction n pour a .h=0 et r_g=50%

Ces courbes montrent tout d'abord que le modèle de Kubelka-Munk sans correction est inadapté. D'autre part, pour les différentes géométries considérées, il y a une dispersion relativement importante des résultats selon le traitement de la partie spéculaire. La géométrie 0°/diffus spéculaire exclu qui serait obtenue à l'aide d'une sphère d'intégration donne des résultats comparables aux géométries 0°/45° ou 45°/0° sans sphère d'intégration (à 1% près dans le cas considéré) ou en rétrodiffusion pour 22,5° ≤ θ_i=θ_f ≤ 45°.

Pour une couche non diffusante déposée sur un support Lambertien, il est possible d'obtenir le facteur de réflectance bidirectionnel par une relation complètement analytique. Nous avons abouti à ce résultat par deux approches optiques différentes :

- en établissant l'équation de transfert radiatif (bilan des flux lumineux pour une épaisseur infinitésimale de la couche) et en la résolvant à l'aide des conditions aux limites ;
- en comptabilisant puis en sommant l'ensemble des flux émergeants dans une direction donnée.

La relation analytique obtenue est applicable pour n'importe quelle géométrie de mesure. Les simulations en rétrodiffusion ou pour des configurations bidirectionnelles peuvent donc être comparées aux mesures expérimentales.

III. Comparaisons de la simulation avec les résultats expérimentaux

Les simulations réalisées grâce à l'expression analytique obtenue à la fin des § II.2 et 3 sont comparées ici à quelques résultats expérimentaux présentés dans le § I pour une couche de vernis sur différents fonds et pour différentes configurations géométriques de mesure.

III.1. Variations spectrales

Les comparaisons des variations spectrales entre les résultats expérimentaux et la modélisation proposée sont présentées ci-dessous dans deux cas : une peinture à l'huile rouge (laque d'alizarine) et une gouache bleu outremer recouvertes d'une couche de vernis Dammar. L'indice de réfraction du vernis est connu (n=1,54). Le vernis étant récent, son absorption est supposée nulle (α=0). Comme pour les glacis, le facteur de réflectance du fond ρ_g, lorsque celui-ci est surmonté d'un vernis, et utilisé pour la simulation n'est pas identique à celui qui peut-être mesuré dans l'air. Il est nécessaire d'appliquer la correction de Saunderson présentée dans la partie 4 § II.3 pour tenir compte des différences d'indice de réfraction. Ainsi le vernis Dammar a un indice de réfraction sensiblement plus élevé que celui de la peinture à l'huile (n≈1,5). Cet écart est plus important avec l'indice de la gouache (n≈1,33, le liant étant aqueux).

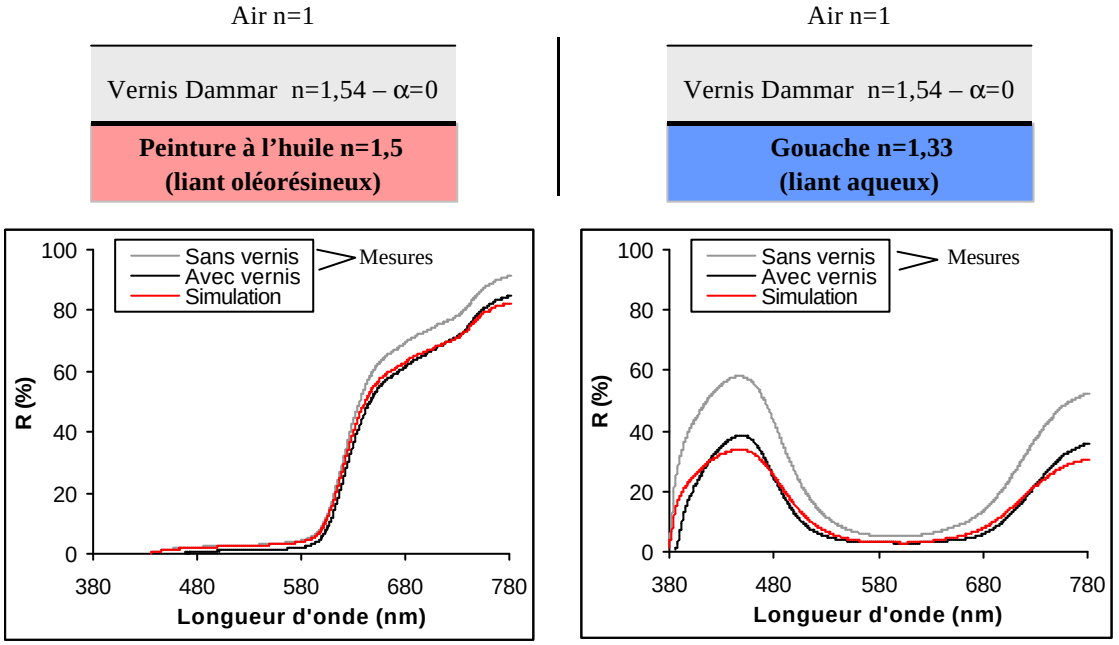


Figure 5. 22 : spectres de réflectance - Peinture avec ou sans vernis Dammar
Comparaison avec la simulation – Configuration en rétrodiffusion q_f=q_i=22°

Fond : peinture à l'huile (laque d'alizarine)
e=1,8 %

Fond : gouache bleu outremer
e=3 %

Il y a une assez bonne adéquation pour ces mesures entre la simulation et les valeurs expérimentales. L'écart quadratique moyen ε entre la simulation et l'expérience sur l'ensemble du domaine visible est en effet inférieur ou égal à 3 %.

III.2. Variations angulaires

Les figures suivantes présentent la comparaison entre l'expérience et la simulation pour une couche de vernis Dammar (n=1,54 – α=0) sur une préparation blanche en carbonate de calcium mélangé à de la colle de peau (n=1,5) couramment utilisée par les peintres. La variation du facteur de réflectance en fonction de l'angle d'observation θ_f dans le plan d'incidence est étudiée ici pour deux angles d'incidence θ_i=30° et 60° et à une longueur d'onde λ=509 nm.

Pour la simulation, le fond blanc est supposé Lambertien, c'est-à-dire que ρ_g est constant quelle que soit la configuration angulaire (cf. discussion de cette hypothèse dans la partie 2 § III.2.f).

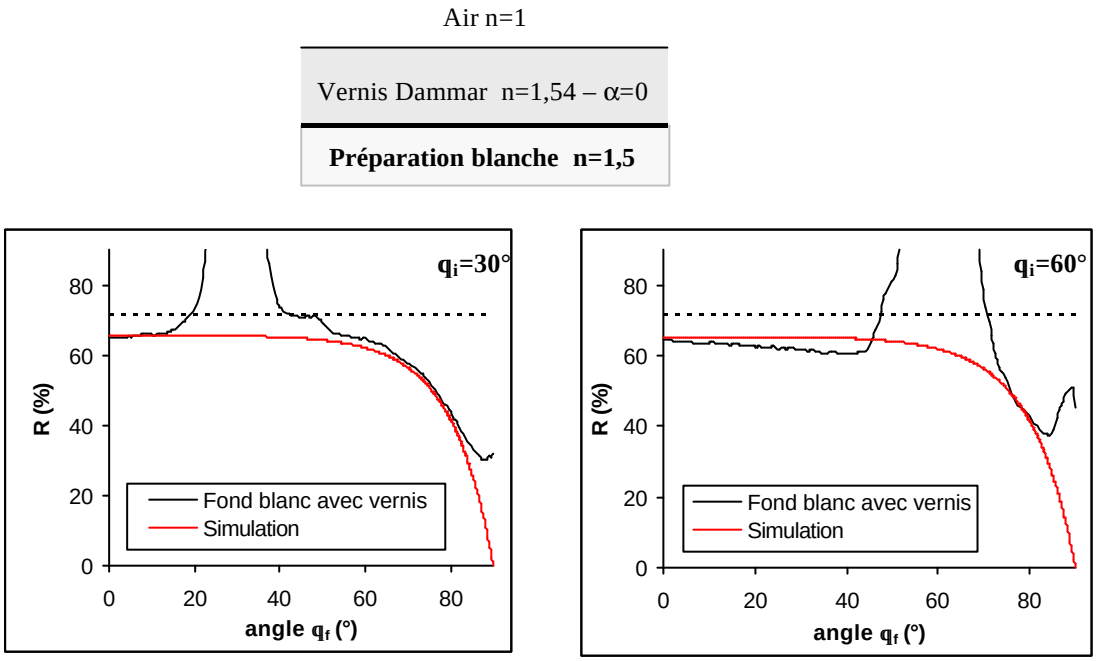


Figure 5. 23 : variation du facteur de réflectance en fonction de q_f dans le plan d'incidence Fond blanc sans et avec une couche de vernis pour deux angles d'incidence q_i=30° et 60° – l=509 nm Comparaison avec la simulation – En pointillé : facteur de réflectance du fond utilisé pour la simulation

La simulation met clairement en évidence la faible variation du facteur de réflectance pour des angles θ_f inférieurs à environ 60° et la baisse importante au-delà (cf. § II.5).

Pour les deux configurations angulaires présentées, une bonne adéquation entre la simulation et l'expérience est observée pour des directions éloignées de la direction spéculaire mais aussi pour des angles θ_f inférieurs à 80°. L'écart aux grands angles s'explique par un problème de divergence lors de la normalisation des mesures expérimentales car, quand θ_f tend vers 90°, les flux diffusés aussi bien par l'échantillon que par le blanc de référence tendent vers 0.

Pour ces raisons, les écarts quadratiques moyens ε entre la courbe expérimentale et la simulation sont calculés pour le domaine :

$\theta_f \in [0°- 15°] \cup [45°- 80°]$ pour θ_i=30° : ε=2,3 %

$\theta_f \in [0°- 40°]$ pour θ_i=60° : ε=2,9 %.

Ils sont encore inférieurs à 3 % et permettent de valider la modélisation proposée.

III.3. Vernis absorbant

Jusqu'à présent, nous avons négligé l'absorption des vernis récents (α=0). Cette hypothèse n'est pas valable pour des vernis anciens. Les exemples présentés au § I.1.b d'allègement de vernis anciens montrent que le spectre de réflectance évolue selon l'épaisseur de vernis ce qui prouve bien que celui-ci est alors absorbant. Nous reprenons l'exemple de *La Vierge et Saint Sébastien* de Cariani présenté au § I.1.b. Pour appliquer la simulation, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction du vernis : n=1,54 (**[DEL87]**) constitue une bonne approximation. En revanche, le coefficient d'absorption α et l'épaisseur de vernis h sont inconnus. La seule possibilité ici est d'ajuster le produit α.h afin que les spectres simulés correspondent avec les spectres expérimentaux des surfaces vernies.

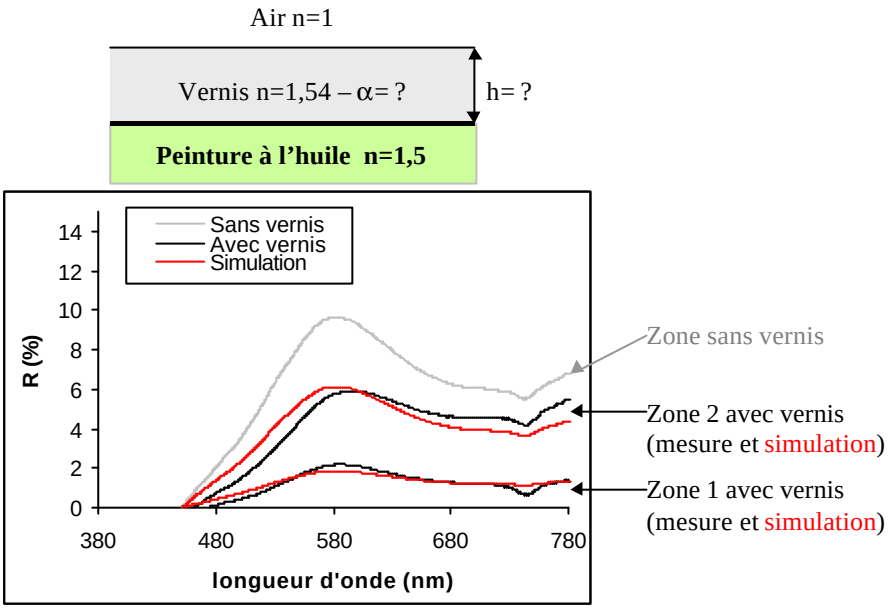


Figure 5. 24 : spectres de réflectance pour une zone sans vernis et pour deux zones avec différentes épaisseurs de vernis de *La Vierge et Saint Sébastien* de Cariani Comparaison avec la simulation d'une couche de vernis sur une peinture à l'huile a .h=0,7 pour la zone 1 et 0,15 pour la zone 2 – Configuration en rétrodiffusion q_f=q_i=22°

	Produit α.h estimé	Ecart quadratique moyen entre la simulation et l'expérience
Zone vernie 1	0,7	0,2 %
Zone vernie 2	0,15	0,6 %

Tableau 5. 2 : estimation du produit a .h et de l'écart quadratique moyen entre la simulation et l'expérience pour les zones vernies 1 et 2

Nous supposons que le coefficient d'absorption du vernis est le même pour les zones 1 et 2, la nature du vernis étant probablement la même pour ces deux zones (cf. § I.1.b. de cette partie). Cette étude fournit alors le rapport d'épaisseur de vernis : $\frac{h_{zone\,1}}{h_{zone\,2}} = \frac{0,7}{0,15} \approx 4,7$. Ainsi la couche de vernis de la zone 1 est presque 5 fois plus épaisse que celle de la zone 2. Cette information est fort utile pour le restaurateur lors de l'allègement de vernis qu'il doit pratiquer.

L'absorption a été supposée indépendante de la longueur d'onde. Or il faut remarquer que les simulations surestiment légèrement les mesures pour les basses longueurs d'onde et les sous-estiment pour les grandes longueurs d'onde. Le vernis réel est donc légèrement jaune. Pour en tenir compte, il faudrait faire intervenir la dépendance spectrale du coefficient d'absorption : $\alpha(\lambda)$.

Pour toutes les situations présentées, une bonne adéquation entre les simulations et les valeurs expérimentales peut être notée (les écarts quadratiques moyens entre les mesures et les simulations sont inférieurs à 3 %). La relation analytique déterminée aux § II.2 et 3 est ainsi validée pour des échantillons de peinture (à l'huile ou gouache) recouverts de vernis récents non absorbant ainsi que sur des œuvres du patrimoine recouvertes de vernis anciens absorbants.

La présence d'une couche de vernis entraîne des modifications spectrales et angulaires des flux lumineux recueillis :

- les spectres de réflectance subissent une diminution sensiblement homothétique ;
- pour un fond diffusant, en excluant les observations pour des angles rasants, la réponse angulaire est relativement indépendante de l'angle d'observation mais à cette réponse due à la lumière diffuse s'ajoute la présence d'un pic spéculaire.

La modélisation d'une couche non diffusante constitue un cas particulier de la modélisation proposée dans les parties 3 et 4. Dans les deux cas (couche diffusante ou non diffusante), l'originalité de la démarche réside notamment dans la prise en compte d'un fond diffusant. Dans le cas d'un fond Lambertien, une formule analytique a pu être établie et validée par comparaison avec des résultats expérimentaux. La relation analytique peut être aussi étendue à d'autres situations (cf. compléments). Cette étude peut avoir des applications directes pour les restaurateurs, tant il est vrai que les allègements de vernis constituent une des opérations les plus courantes en restauration de peintures de chevalet. Le choix du solvant à utiliser mais aussi le contrôle de l'épaisseur restante de vernis peuvent ainsi être déterminés. Cette étude nous a également permis d'étendre l'identification des pigments d'une couche picturale non vernie à celle d'une couche picturale vernie, ce qui représente la majorité des tableaux de chevalet venant au C2RMF pour analyse (cf. **[DUP02]**).

Compléments : Extensions du modèle

Il nous a semblé intéressant de présenter comment le modèle peut être étendu à d'autres situations que l'on peut rencontrer dans les œuvres d'art :

- Cas de plusieurs couches de vernis sur un fond diffus. Ceci arrive parfois quand différents vernis ont été déposés à différentes époques sur une peinture. Un des cas particuliers traite une stratigraphie de type : couche non diffusante / air / support diffus qui peut correspondre à un soulèvement de vernis mais aussi à l'observation d'une peinture derrière une vitre.
- Cas d'un fond non Lambertien : soit parfaitement réfléchissant (fond d'or par exemple), soit de comportement intermédiaire.

1. Plusieurs couches non diffusantes sur un fond diffus

Le résultat obtenu pour une couche non diffusante sur un support diffus (§ II.2 et 3) est ici généralisé à un système à plusieurs couches non diffusantes.

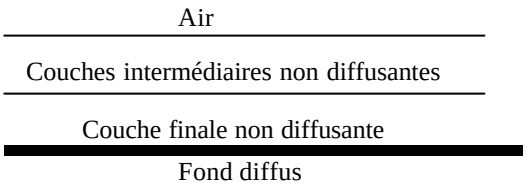


Figure 5. 25 : plusieurs couches non diffusantes sur un fond diffus

Les couches sont supposées homogènes et les interfaces parfaitement planes. Des phénomènes d'interférence peuvent apparaître mais ils sont négligés ici. Les couches intermédiaires sont caractérisées par leurs transmittances et leurs réflectances. Ces termes désignent l'ensemble des flux transmis, respectivement réfléchis par une couche. En considérant un flux incident collimaté et selon les hypothèses précédentes (absence de diffusion, interfaces parfaitement planes), les transmittances et réflectances représentent une somme de flux collimatés dans une seule direction..

La présentation faite ici avec deux couches peut facilement se généraliser à un nombre quelconque de couches. Seule la complexité analytique nous limite.

Deux couches non diffusantes sur un fond diffus

La démonstration établie ci-dessous repose sur la sommation des flux réfléchis, elle aurait également pu être obtenue en résolvant l'ETR.

Généralités

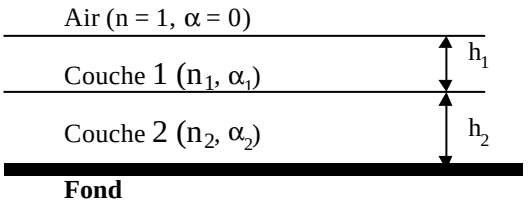


Figure 5. 26 : deux couches non diffusantes sur un fond diffus

Le résultat démontré pour une couche (§ II.2 et 3) peut être appliqué à la couche 2 mais en considérant cette fois les transmittances ($T_{0\to2}$ et $T_{2\to0}$) et les réflectances ($\Re_{0\to0}$ et $\Re_{2\to2}$) de la couche 1.

$$\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{1}{n_2^2}\frac{\rho_g}{1-\rho_g K} T_{0\to2}(\theta_i) T_{2\to0}(\theta_f) e^{-\frac{\alpha_2 n_2 h_2}{\sqrt{n_2^2-\sin^2\theta_i}}} e^{-\frac{\alpha_2 n_2 h_2}{\sqrt{n_2^2-\sin^2\theta_f}}} \qquad \textbf{(R1)}$$

$$\text{avec } K = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} \Re_{2\to2}(\theta) e^{-\frac{2\alpha_2 h_2}{\cos\theta}} \cos\theta \sin\theta d\theta$$

Les coefficients de réflexion et de transmission donnés par les lois de Fresnel ont donc été remplacés par les transmittances et réflectances de la couche 1 (ou par l'ensemble des couches supérieures s'il y en a plus d'une).

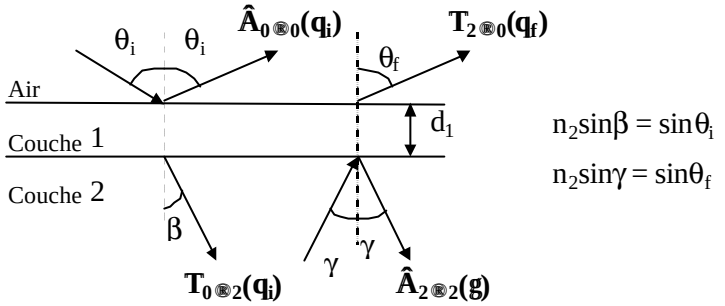


Figure 5. 27 : transmittance et réflectance à travers la couche 1 - Notations et conventions angulaires

Détermination des transmittances et réflectances de la couche supérieure

La lumière incidente collimatée pénétrant dans la couche 1 subit des réflexions multiples. Les transmittances T et les réflectances $\Re$ de cette couche sont calculées en faisant la somme des contributions de tous les rayons respectivement transmis et réfléchis. Il faut distinguer deux cas selon le sens de la lumière incidente.

De l'air vers la couche 2 : $\hat{A}_{0®0}$ *et* $T_{0®2}$

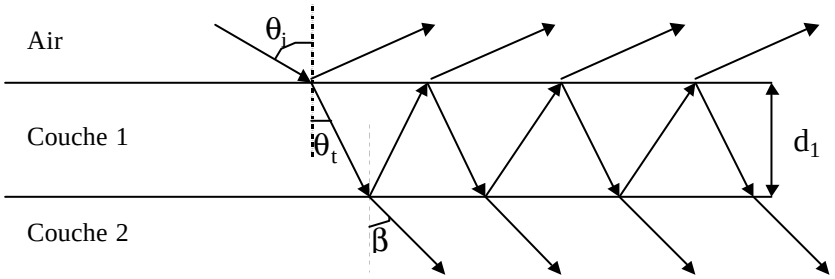


Figure 5. 28 : transmittance et réflectance de la couche 1 - De l'air vers la couche 2

$$T_{0\to2}(\theta_i) = T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to2}(\theta_t)\,e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}} + T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to2}(\theta_t)\,R_{1\to1/0}(\theta_t)\,R_{1\to1/2}(\theta_t)\,e^{-\frac{3\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}$$

$$+T_{1\to2}(\theta_i)\,T_{2\to1}(\theta_t)\,R_{1\to1/0}(\theta_t)\,R_{1\to1/2}(\theta_t)\,e^{-\frac{5\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}} + \ldots$$

$$= \frac{T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to2}(\theta_t)\,e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}{1 - R_{1\to1/0}(\theta_t)\,R_{1\to1/2}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}$$

Les angles sont liés par la relation : $\sin\theta_i = n_1 \sin\theta_t = n_2 \sin\beta$.

$$\Re_{0\to0}(\theta_i) = R_{0\to0/1}(\theta_i) + T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to0}(\theta_t)\,R_{1\to1/2}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}$$

$$+T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to0}(\theta_t)\,R^2_{1\to1/2}(\theta_t)\,R_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{4\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}$$

$$+T_{0\to1}(\theta_i)\,T_{1\to0}(\theta_t)\,R^3_{1\to1/2}(\theta_t)\,R^2_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{6\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}} + \ldots$$

$$= R_{0\to0/1}(\theta_i) + \frac{T^2_{0\to1}(\theta_i)\,R_{1\to1/2}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}{1 - R_{1\to1/2}(\theta_t)\,R_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}$$

En effet $T_{0\to1}(\theta_i) = T_{1\to0}(\theta_t)$.

De la couche 2 vers l'air : $\hat{A}_{2\to2}$ et $T_{2\to0}$

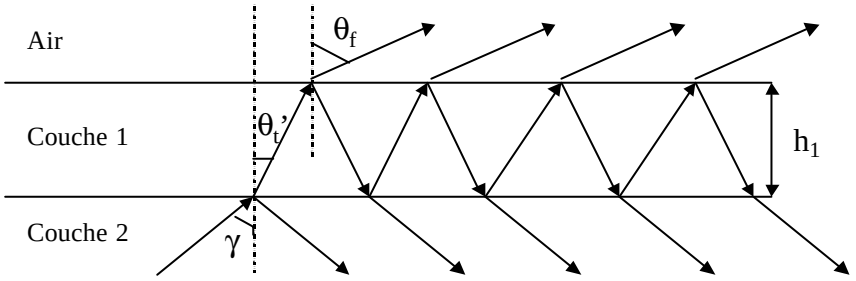


Figure 5. 29 : transmittance et réflectance de la couche 1 - De la couche 2 vers l'air

Les angles sont liés par la relation : $n_2 \sin\gamma = n_1 \sin\theta_t' = \sin\theta_f$. En appliquant la même méthode que précédemment avec les angles correspondants.

$$T_{2\to0}(\theta_f) = \frac{T_{2\to1}(\gamma)\,T_{1\to0}(\theta_t')\,e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}}}{1 - R_{1\to1/0}(\theta_t')\,R_{1\to1/2}(\theta_t')\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}}}$$

$$\Re_{2\to2}(\gamma) = R_{2\to2/1}(\gamma) + \frac{T^2_{2\to1}(\gamma)\,R_{1\to1/0}(\theta_t')\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}}}{1 - R_{1\to1/2}(\theta_t')\,R_{1\to1/0}(\theta_t')\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}}}$$

Remarque : cas de réflexion totale

	1 £ n_2 £ n_1	**1 £ n_1 £ n_2**
air ® couche 2	$\theta_{tmax} = \arcsin(1/n_1) \leq \theta_{tlim} = \arcsin(n_2/n_1)$. Pas de réflexion totale.	Indices de réfraction croissants. Pas de réflexion totale.
couche 2 ® air	Pour $\arcsin(1/n_2) \leq \gamma \leq \pi/2$, soit $\arcsin(1/n_1) \leq \theta_t' \leq \arcsin(n_2/n_1)$, réflexion totale à l'interface couche 1 / air : $T_{1\to 0}(\theta_t') = 0$ et $R_{1\to 1/0}(\theta_t') = 1$	Pour $\arcsin(n_1/n_2) \leq \gamma \leq \pi/2$, réflexion totale à l'interface couche 2 / couche 1 : $T_{2\to 1}(\gamma) = 0$ et $R_{2\to 2/1}(\gamma) = 1$ Pour $\arcsin(1/n_2) \leq \gamma \leq \arcsin(n_1/n_2)$, soit $\arcsin(1/n_1) \leq \theta_t' \leq \pi/2$, réflexion totale à l'interface couche 1 / air : $T_{1\to 0}(\theta_t') = 0$ et $R_{1\to 1/0}(\theta_t') = 1$

Tableau 5. 3 : cas de réflexion totale en fonction des indices de réfraction n_1 et n_2

Cas particuliers

Les deux couches ont le même indice réel de réfraction : $n_2 = n_1 = n$

Ce cas correspond à la superposition de deux couches d'indice de réfraction identique mais de coefficients d'absorption différents.

On a : $T_{1\to 2} = T_{2\to 1} = 1$ et $R_{1\to 1/2} = R_{2\to 2/1} = 0$

De plus $\beta = \theta_t$ et $\gamma = \theta'_t$

$$T_{0\to 2}(\theta_i) = T_{0\to 1}(\theta_i)\, e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}} = T_{0\to 1}(\theta_i)\, e^{-\frac{\alpha_1 n h_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_i}}}$$

$$\Re_{0\to 0}(\theta_i) = R_{0\to 0/1}(\theta_i)$$

$$T_{2\to 0}(\theta_f) = T_{1\to 0}(\theta_t')\, e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}} = T_{0\to 1}(\theta_f)\, e^{-\frac{\alpha_1 n h_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_f}}}$$

$$\Re_{2\to 2}(\gamma) = R_{1\to 1/0}(\theta_t')\, e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t'}} = R_{1\to 1/0}(\gamma)\, e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\gamma}}$$

La formule **(R1)** devient alors :

$$\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{1}{n^2}\frac{\rho_i}{1-\rho_i K} T_{0\to 1}(\theta_i)\, T_{0\to 1}(\theta_f)\, e^{-\frac{n(\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2)}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_f}}}\, e^{-\frac{n(\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2)}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_i}}}$$

$$\text{avec } K = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} R_{1\to 1/0}(\theta)\, e^{-\frac{2(\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2)}{\cos\theta}} \cos\theta \sin\theta\, d\theta$$

Le résultat est donc identique à celui d'une couche en remplaçant $\alpha.h$ par $\alpha_1.h_1 + \alpha_2.h_2$.

La deuxième couche est de l'air : $n_2 = 1$, $\alpha_2 = 0$

Cela correspond au cas d'une couche non diffusante qui n'est pas en adhérence avec le support.

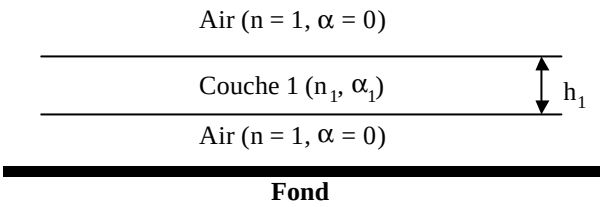


Figure 5. 30 : couche absorbante non adhérente au support

Il n'y a pas d'absorption dans l'air, le résultat sera donc indépendant de l'épaisseur de la couche d'air entre le support et la couche. Comme les milieux 0 et 2 sont identiques (air), on peut remarquer que $\beta = \theta_i$ et $\gamma = \theta_f$. De plus :

$$T_{0\to2} = T_{2\to0} \qquad \Re_{0\to0} = \Re_{2\to2}$$

$$T_{0\to2}(\theta_i) = \frac{T^2_{0\to1}(\theta_i)\,e^{-\frac{\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}{1 - R^2_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}} \qquad \Re_{0\to0}(\theta_i) = R_{0\to0/1}(\theta_i) + \frac{T^2_{0\to1}(\theta_i)\,R_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}{1 - R^2_{1\to1/0}(\theta_t)\,e^{-\frac{2\alpha_1 h_1}{\cos\theta_t}}}$$

La formule **(R1)** s'applique avec $\alpha_2 = 0$ et $n_2 = 1$:

$$\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{\rho_i}{1 - \rho_i K} T_{0\to2}(\theta_i) T_{0\to2}(\theta_f)$$

$$\text{avec } K = 2\int_{\theta=0}^{\pi/2} \Re_{2\to2}(\theta)\cos\theta\sin\theta d\theta$$

2. Support non diffus

Couche non diffusante sur un support plan parfaitement réfléchissant

Ce cas intervient dans les œuvres d'art lorsqu'une feuille d'or a été protégée par un vernis.

Soit une couche non diffusante sur un support parfaitement réfléchissant. On cherche à déterminer la lumière réfléchie en l'absence d'interférences (cf. Annexe 2 § III). Les intensités résultantes peuvent être additionnées (cf. **[WYS82]** pp. 30-31).

R_g est le coefficient de réflexion de Fresnel entre la couche et le support. L'atténuation subie par l'intensité lors d'une traversée est donnée par la loi de Beer-Lambert (cf. I.2) et est égale à $\vartheta = e^{-\frac{\alpha h}{\cos\theta_i}}$.

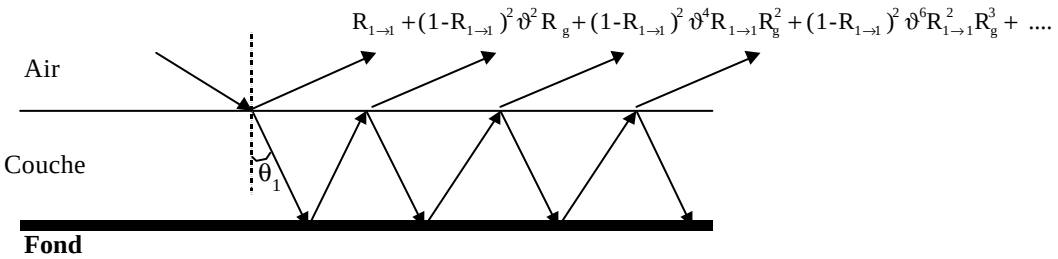


Figure 5. 31 : cas d'un support parfaitement réfléchissant
Réflexions multiples - Addition des intensités réfléchies

Par sommation des intensités réfléchies, on obtient le coefficient de réflexion énergétique R_f :

$$R_f = R_{1\to1} + (1-R_{1\to1})^2 \vartheta^2 R_g + (1-R_{1\to1})^2 \vartheta^4 R_{1\to1} R_g^2 + (1-R_{1\to1})^2 \vartheta^6 R_{1\to1}^2 R_g^3 + \ldots$$
$$= R_{1\to1} + \frac{(1-R_{1\to1})^2 \vartheta^2 R_g}{1-\vartheta^2 R_{1\to1} R_g}$$

Remarque : les fonds métalliques réels sont en fait fortement rugueux. Le modèle ci-dessus peut être étendu en tenant compte du rapport h/l caractéristique de leur état de surface, accessible à l'expérience par goniométrie.

Situations intermédiaires

Les situations précédentes (fond diffus Lambertien, fond parfaitement réfléchissant) sont extrêmes, la situation est souvent intermédiaire en particulier pour les œuvres d'art. On considère ici un fond dont le comportement optique est la superposition d'un fond parfaitement diffus de facteur de réflectance ρ_g et d'un fond parfaitement réfléchissant de coefficient de réflexion R_g.
Avec des calculs similaires au cas d'un fond diffus, on montre que :

$$\boxed{\rho_f(\theta_i, \theta_f) = \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g}{1-K'\rho_g}\left[\frac{\left(1-R_{1\to1}(\theta_f)\right)e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_f}}}}{1-R_{1\to1}(\theta_f)\ e^{-\frac{2\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_f}}} R_g(\psi_f)}\right]\left[\frac{(1-R_{1\to1}(\theta_i))e^{-\frac{\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}}}{1-R_{1\to1}(\theta_i)\,e^{-\frac{2\alpha n h}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}} R_g(\psi_i)}\right]}$$

avec $n \sin\psi_i = \sin\theta_i$, $n \sin\psi_f = \sin\theta_f$ et

$$K' = 2\left[\int_0^{\pi/2} \frac{R_{2\to2}(\psi)e^{-\frac{2\alpha\ h}{\cos\psi}}}{1-R_{2\to2}(\psi)\ e^{-\frac{2\alpha h}{\cos\psi}} R_g(\psi)} \cos\psi \sin\psi\ d\psi\right]$$

Dans la direction spéculaire ($\theta_f = \theta_i$), le terme $R_f(\theta_i)$ donné par la relation du paragraphe précédent doit être ajouté.

Ces différents exemples montrent qu'il est possible d'étendre les résultats obtenus pour une couche non diffusante sur un fond Lambertien à d'autres réalités picturales (plusieurs couches non diffusantes, fond non Lambertien). Dans chaque cas, le facteur de réflectance bidirectionnel est obtenu de manière analytique.

Références bibliographiques

[BEC84] **Beck,J ; Prazdny,K ; Ivry,R (1984) :** *The perception of transparency with achromatic colors*. Perception & Psychophysics 35, 407-422.

[BEN95] **Bennet,J (1995) :** *Polarisation*. Chap. 5. In: *Handbooks of Optics. I. Fundamentals, techniques & design*. 2nd ed. McGraw-Hill,inc, New York, 5.1-5.11.

[DEL87] **De La Rie ER (1987) :** *The influence of varnishes on the appearance of paintings.* Studies in conservation 32, 1-13.

[DUP02] **Dupuis,G ; Elias,M ; Simonot,L (2002) :** *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. Applied Spectroscopy 56, 44-51.

[ELI01] **Elias,M ; Simonot,L ; Menu,M (2001) :** *Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer*. Optics Communications 191, 1-7.

[EMM98] **Emmel,P (1998) :** *Modèles de prédiction couleur appliquées à l'impression jet d'encre*. Thèse, Département d'informatique de l'Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne (Suisse).

[GRU80] **Grum,F ; Bartleson,CJ (Eds.) (1980) :** *Optical radiation measurements*. Academic Press, New York.

[HEA65] **Heavens,OS (1965) :** *Optical properties of thin solid film.* Dover, New York, 46-59

[NAK99] **Nakauchi,S ; Silfsten,P ; Parkinnen,J ; Usui,S (1999) :** *Computational theory of color transparency : recovery of spectral properties for overlapping surfaces*. JOSA A 16, 2612-2624.

[SAU42] **Saunderson,JL (1942) :** *Calculation of the Color of Pigmented Plastics*. JOSA A 32, 727-736.

[SEV01] **Seve,R (2001) :** *Comportement colorimétrique des matériaux de la couleur : apport de la physique et de la colorimétrie à l'étude des processus soustractifs*. Actes école de printemps 2001 « La couleur des matériaux», 26-30 mars 2001, Roussillon.

[SHO01] **Shore,JD ; Spoonhower,JP (2001) :** *Reflection density in photographic color prints : generalizations of the Williams-Clapper Transform.* Journal of Imaging Science and Technology 45, 484-488.

[VAR97] **Vargas,WE ; Niklasson,GA (1997) :** *Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory*. Applied Optics 36, 5580-5586.

[WIL53] **Williams,FC ; Clapper,FR (1953) :** *Multiple internal reflections in photographic color prints.* JOSA A 43, 595-599.

[WYS82] **Wyszecki, G ; Stiles, WS (1982) :** *Color science : Concepts and methods, quantitative Data and Formulae*. 2nd ed. Wiley Interscience Publication, New York, 30-31.

Partie 6

Modification de l’apparence

Les parties précédentes ont montré comment obtenir expérimentalement (à l'aide de la goniospectrophotométie) ou par simulation (en résolvant l'ETR) la répartition angulaire et spectrale de la lumière diffusée par des glacis et des vernis. A partir de ces données physiques, il est possible de déterminer l'apparence visuelle des glacis ou des vernis. Trois facteurs d'apparence peuvent être distingués : la couleur, le brillant et la translucidité. Seuls les deux premiers sont étudiés dans cette partie. En effet, la translucidité n'est pas perçue directement (cf. discussion Annexe 1, § IV) : la présence d'une couche translucide de glacis est détectée uniquement par une saturation de la couleur et un brillant plus marqués que pour d'autres techniques. L'annexe 1 détaille la façon de caractériser ces facteurs d'apparence. Ces grandeurs ne sont pas intrinsèques au matériau mais dépendent également de l'éclairage et de l'observateur qu'il faut intégrer aux mesures d'apparence.

Nous étudions d'abord les variations de la couleur en fonction du nombre de couches de glacis. Nous comparons la technique des glacis à d'autres synthèses de la couleur (**I. Couleur des glacis**). Ensuite le brillant d'une couche de glacis est comparé à celui d'une couche de vernis par le biais de 3 grandeurs : brillant spéculaire, netteté de brillant et brillant de contraste (**II. Brillant des glacis**).

Ceci permet de comprendre les possibilités offertes au peintre pour modifier l'aspect visuel de sa peinture. Cependant, lorsqu'il applique des glacis ou des vernis, il doit également prendre en compte l'interdépendance de ces facteurs d'apparence (**III. Interdépendance des facteurs d'apparence**) :

- La rugosité de la surface externe d'une couche de glacis est très liée au brillant mais modifie également la couleur ;
- La présence d'une couche de vernis transparent modifie le brillant et la couleur.

Les mesures obtenues à partir d'échantillons de glacis ont été répétées sur des tableaux du XVe siècle de façon à valider la transposition de notre modélisation à des œuvres d'art. Elles mettent en évidence l'aspect visuel spécifique des glacis.

I. Couleur des glacis

Pour une configuration angulaire donnée, le spectre de réflectance permet d'obtenir les coordonnées colorimétriques*. Leur variation en fonction du nombre de couches de glacis est étudiée. Les mesures colorimétriques sur les nuanciers du peintre contemporain sont comparées à des modèles (couches légèrement diffusante ou non diffusante) et à d'autres synthèses de la couleur (fusion optique et mélange pigmentaire) afin de dégager les spécificités colorimétriques des glacis.

La comparaison entre couleur mesurée et couleur simulée est également appliquée à un tableau d'un Primitif Flamand du musée du Louvre, *la Résurrection de Lazare* de Gérard de Saint-Jean.

---

* Pour quantifier la couleur, l'espace colorimétrique CIELab sera exclusivement utilisé. Pour représenter les coordonnées colorimétriques dans cet espace à 3 dimensions, le plan chroma/clarté (C^*,L^*) et le plan chromatique (a^*,b^*) seront souvent choisis. Dans le plan (a^*,b^*), les coordonnées polaires fournissent l'angle de teinte $h^* = \arctan\left(b^* / a^*\right)$ exprimé en degrés et le chroma $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ qui quantifie la saturation de la couleur.

Les calculs colorimétriques seront faits en considérant l'illuminant D65 et l'observateur CIE1931. En outre, sauf précision contraire, les coordonnées colorimétriques ont été déterminées pour une configuration en rétrodiffusion avec $\theta_f = \theta_i = 22°$.

I.1. Quantification de la couleur

L'organigramme suivant résume les différentes étapes permettant d'obtenir les coordonnées colorimétriques.

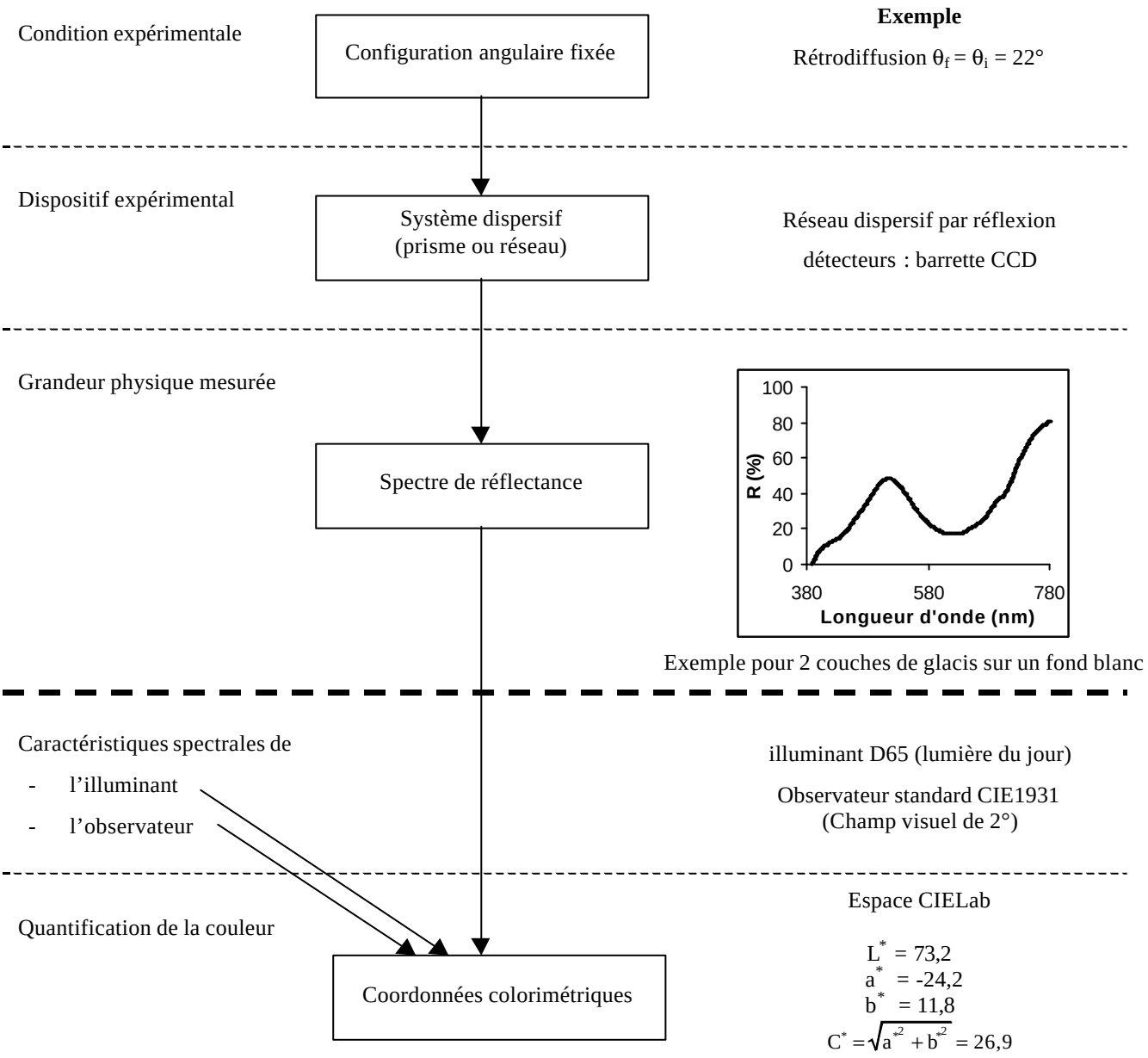


Figure 6. 1 : organigramme de l'obtention des coordonnées colorimétriques

I.2. Variations colorimétriques pour les glacis

Les graphes suivants présentent les variations colorimétriques obtenues expérimentalement à partir des spectres de réflectance sur 1 à 13 couches de glacis déposées sur des fonds blanc, jaune et bleu.

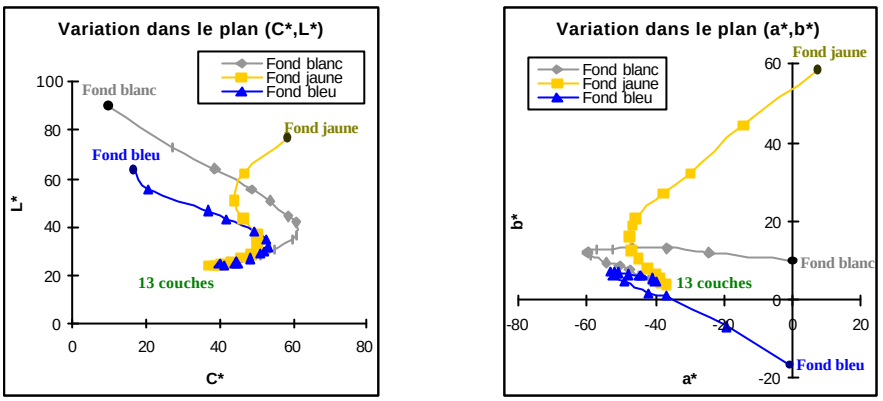


Figure 6. 2 : variations colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*) pour des fonds blanc, jaune et bleu. Résultats expérimentaux de 0 à 13 couches de glacis

On remarque tout d'abord le comportement asymptotique des courbes lorsque le nombre de couches augmente : la différence de couleurs* ΔE entre différents fonds recouverts de 13 couches de glacis est inférieure à 2 unités et ne peut donc être distinguée à l'œil. Comme le fond n'a plus d'influence sur la couleur finale, les couches de glacis pour cette épaisseur peuvent être considérées comme opaques.

La clarté L^* diminue avec le nombre de couches pour les trois fonds présentés. Cette propriété peut se déduire des variations spectrales car la clarté est une fonction de l'intégrale du spectre de réflectance et celui-ci (cf. partie 2 § III.1.c) diminue de manière monotone avec le nombre de couches pour les trois fonds présentés.

Les variations colorimétriques dépendent beaucoup du fond mais, dans les trois cas présentés, le chroma C^* passe toujours par un maximum. Pour un fond blanc, par exemple, typique des Primitifs Flamands, celui-ci est atteint pour 6 couches. Les peintres devaient connaître cette propriété dans le but d'augmenter le chroma de leurs couleurs. Par exemple, pour la représentation des drapés (robes, rideaux…), la technique des glacis leur permettait de représenter les zones les plus sombres, à l'intérieur des plis, en augmentant le nombre de couches tout en conservant une intensité importante de leur couleur.

Dans les paragraphes suivants, les résultats expérimentaux obtenus à partir des glacis contemporains de Jean-Pierre Brazs seront comparés aux variations colorimétriques obtenues dans d'autres situations par simulation à l'aide de modèles simples. Ces comparaisons qualitatives ont pour but de distinguer l'originalité des glacis par rapport à d'autres synthèses de la couleur.

---

* L'écart de couleur ΔE entre les coordonnées (L_1^* a_1^*,b_1^*) et (L_2^* a_2^*,b_2^*) se calcule à l'aide de la norme euclidienne : $\Delta E = \sqrt{\left(L_2^* - L_1^*\right)^2 + \left(a_2^* - a_1^*\right)^2 + \left(b_2^* - b_1^*\right)^2}$

I.3. Comparaison avec la simulation

Importance de l'interpolation spectrale

A partir des spectres de réflectance obtenus par simulation (résolution de l'ETR présentée dans la partie 4), les coordonnées colorimétriques peuvent être calculées et comparées avec celles obtenues expérimentalement.

Cependant un problème d'interpolation se pose : les spectres de réflectance expérimentaux ont un pas spectral de 0,6 nm. En revanche, les simulations ont été réalisées sur 11 points choisis dans l'intervalle spectral [380-780] nm soit un pas spectral d'environ 40 nm non acceptable pour des mesures colorimétriques.

La CIE précise en effet que les erreurs colorimétriques sont acceptables pour des pas d'échantillonnage inférieurs à 5 nm et recommande un pas d'échantillonnage de 1 nm (cf. **[SEV96]** pp. 203-207).

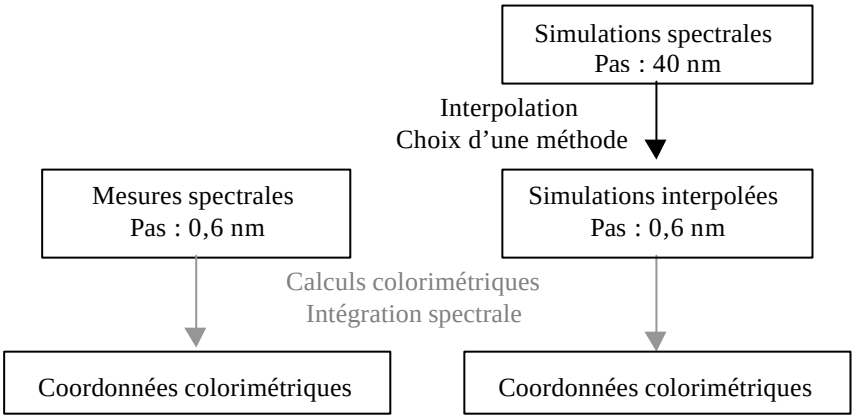


Figure 6. 3 : schéma de principe d'obtention des coordonnées colorimétriques

Pour les simulations, une interpolation par une spline cubique est choisie pour aboutir à un pas spectral de 0,6 nm identique aux mesures spectrales. Les coordonnées colorimétriques sont ensuite obtenues par intégration numérique. La méthode d'intégration choisie (méthode des trapèzes) n'a pas d'influence notable sur les coordonnées étant donnée la finesse de l'échantillonnage. La figure suivante compare les coordonnées colorimétriques expérimentales et simulées.

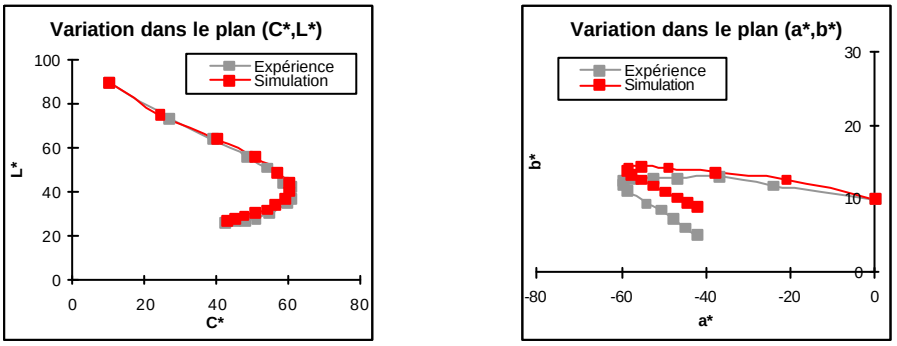


Figure 6. 4 : variations colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*) pour un fond blanc de 0 à 13 couches de glacis
Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations

Comme les valeurs spectrales simulées coïncident avec l'expérience (cf. partie 4 § III), il n'est pas surprenant qu'il en soit de même pour les coordonnées colorimétriques.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Valeurs moyennes des écarts entre les coordonnées mesurées et simulées	1	1,5	1,9	2,8

Les écarts colorimétriques existants sont à interpréter avec prudence car ils peuvent provenir de l'interpolation spectrale évoquée précédemment. Une interpolation linéaire, par exemple, donne des différences beaucoup plus importantes. De plus, si la clarté, liée à l'intégrale du spectre de réflectance, est peu sensible à de faibles variations locales du facteur de réflectance, ce n'est pas le cas pour les coordonnées a^* et b^*. Ainsi une faible variation du facteur de réflectance surtout autour de 550 nm, maximum de sensibilité de l'œil, peut entraîner des écarts non négligeables sur ces coordonnées. Ces raisons expliquent pourquoi les faibles différences entre les spectres mesurés et simulés entraînent des valeurs de Δa^*, Δb^* plus élevées que les écarts de clarté ΔL^*.

I.4. Cas limite d'un milieu non diffusant

Le but est de comparer la couleur d'un glacis défini comme une couche absorbante et légèrement diffusante et la couleur simulée d'une couche non diffusante mais dont l'absorption varie en fonction de la longueur d'onde. Ce dernier cas peut constituer la définition d'une couche de colorant soluble (cf. partie 1 § III.2.b). La formule établie dans la partie 5 pour une configuration en rétrodiffusion à un angle d'incidence θ_i peut être appliquée :

$$\rho_f(\lambda,\theta_i) = \frac{1}{n^2}\frac{\rho_g(\lambda)}{1-\rho_g(\lambda)K(\lambda)}\left(1-R_{1\to1}(\theta_i)\right)^2 e^{-\frac{2\alpha(\lambda)nh}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta_i}}}$$

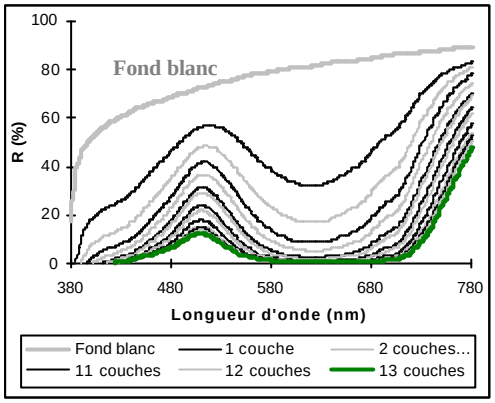
avec $$K(\lambda) = 2\int_0^{\pi/2} R_{2\to2}(\psi)e^{-\frac{2\alpha(\lambda)h}{\cos\psi}}\cos\psi\sin\psi d\psi$$

Dans cette expression :

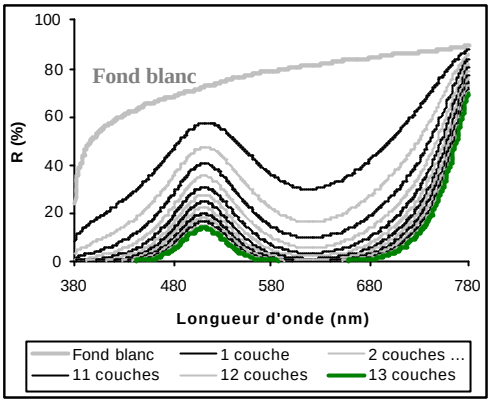
- n=1,5 est l'indice de réfraction du milieu
- θ=22° est l'angle de rétrodiffusion
- h=(nombre de couches)x12 µm est l'épaisseur totale de la couche non diffusante
- $\rho_g(\lambda)$ est le spectre de réflectance du fond (en tenant compte de la correction présentée dans la partie 4 § II.3)
- $\alpha(\lambda)$ est le coefficient effectif d'absorption du milieu dépendant de la longueur d'onde.

Pour la comparaison avec les glacis, il faut connaître la dépendance spectrale du coefficient α. C'est pourquoi $\alpha(\lambda)$ est identifié au coefficient d'absorption intrinsèque des pigments $k(\lambda)$ déterminés dans la partie 4 § I.2.d. Bien que de natures très différentes, ces deux grandeurs sont de même dimension (unité m^{-1}) et décrivent tous deux un phénomène d'absorption : par un milieu effectif pour α et par des pigments pour k.

I.4.a. Comparaison spectrale



Résultats expérimentaux de 0 à 13 couches de glacis



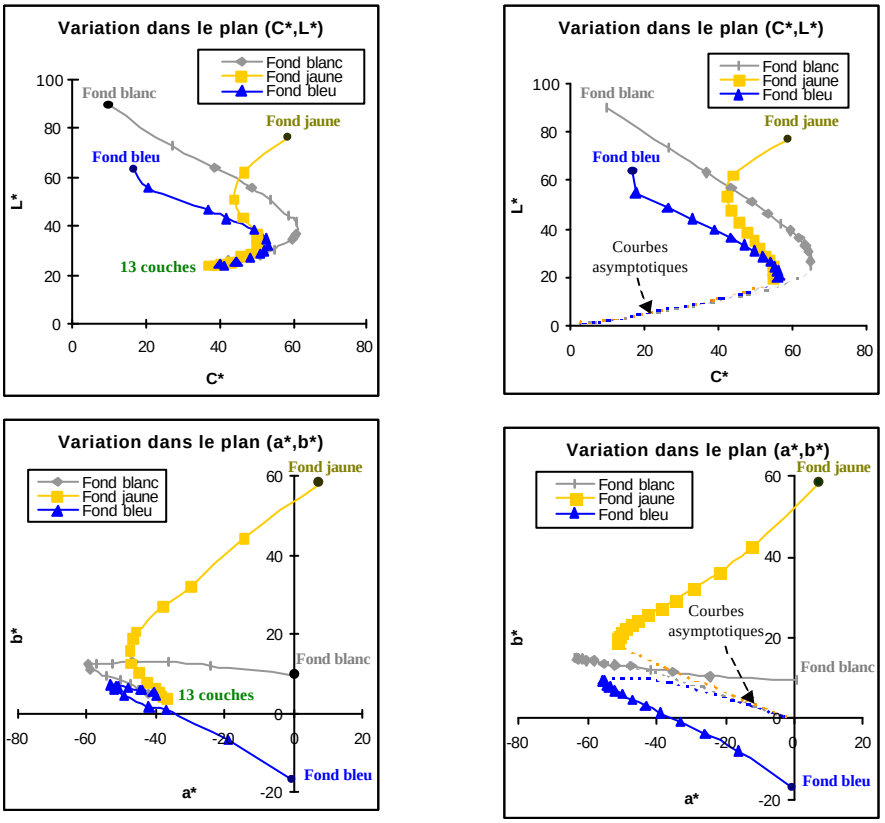
Simulations de 0 à 13 couches non diffusantes

Figure 6. 5 : glacis et couches non diffusantes comparaison des spectres de réflectance pour un fond blanc

Les courbes sont relativement proches. La conservation du maximum à 509 nm se retrouve effectivement dans les deux cas.

I.4.b. Comparaison colorimétrique

On présente les coordonnées colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*).



Résultats expérimentaux de 0 à 13 couches de glacis

Simulations de 0 à 13 couches non diffusantes

Figure 6. 6 : variations colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*) pour des fonds blanc, jaune et bleu

Pour 13 couches de glacis, le fond n'a plus d'influence sur la couleur : les coordonnées sont très proches, l'écart de couleur ΔE est de l'ordre de 2 unités. Pour 13 couches non diffusantes, l'écart ΔE entre deux fonds est beaucoup plus grand, de l'ordre de 10 unités : l'opacité n'est pas atteinte avec 13 couches. Pour les mêmes raisons, la limite des coordonnées pour une épaisseur infinie n'est pas la même pour les glacis et les couches non diffusantes. Dans ce dernier cas, il n'y a aucune lumière diffusée résultante, les coordonnées tendent donc vers le point colorimétrique ($L^*=0$, $a^*=0$, $b^*=0$).

Hormis cette différence notable, l'allure générale des courbes est identique : on remarque notamment la présence d'un maximum de chroma très marqué. Cependant, en l'absence de diffusion, ce maximum est atteint pour un nombre de couches plus important (12 au lieu de 6 sur un fond blanc). Ce maximum de chroma, légèrement plus élevé que pour les glacis, se produit pour une clarté plus faible.

Pour une faible épaisseur, les deux modèles sont équivalents (ici $\Delta E_{glacis/colorant} \approx 2$ pour 1 couche) mais plus l'épaisseur augmente et plus la différence entre une couche diffusante et une couche non diffusante est perceptible.

I.5. Comparaison des synthèses de couleur : glacis / fusion optique / mélange pigmentaire

Trois synthèses de couleur utilisées en peinture sont comparées : la technique des glacis, la fusion optique et le mélange pigmentaire. Pour les deux premières synthèses, le fond a une influence sur le spectre de réflectance, on parle alors de translucidité, « soustractive » dans le cas des glacis, « additive » dans le cas de la fusion optique.

Pour les glacis, les résultats expérimentaux obtenus à partir des glacis réalisés par Jean-Pierre Brazs sont utilisés. Les résultats des deux autres synthèses sont obtenus par simulation. Pour permettre la comparaison, nous considérons le même état initial de spectre de réflectance ρ_g et le même état final de spectre de réflectance ρ_∞. En pratique, ils sont obtenus pour respectivement 0 et 13 couches de glacis.

- **Glacis** (rappel)

  La synthèse de la couleur s'appuie sur la translucidité des couches de glacis. En augmentant le nombre de couches, le spectre de réflectance varie de ρ_g, réflectance du fond à ρ_∞, réflectance pour une épaisseur infinie de glacis (obtenue en pratique pour 13 couches).

- **Fusion optique**

  Par intégration rétinienne, une surface hétérogène peut être perçue comme homogène lorsque les dimensions des hétérogénéités sont beaucoup plus petites que la distance d'observation. Pour la simulation, le système étudié est constitué d'un fond de facteur de réflectance ρ_g recouvert partiellement de zones opaques de facteur de réflectance ρ_∞.

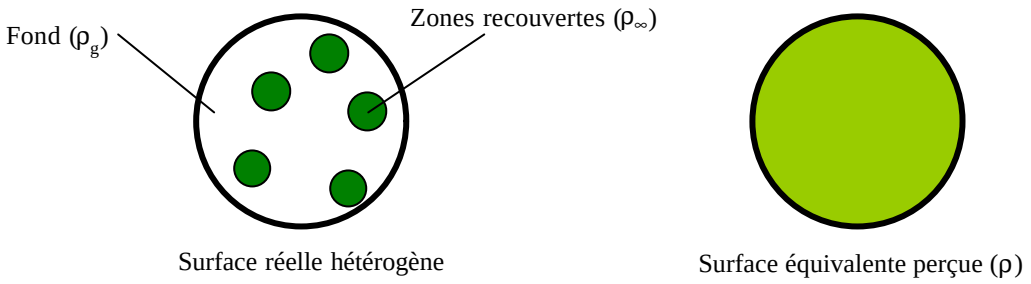


Figure 6. 7 : principe de la fusion optique

La théorie (loi de Talbot **[WYS82]** p.557) prévoit que le spectre de réflectance résultant est une combinaison linéaire des deux composantes ρ_g et ρ_∞ :

$$\rho(\lambda) = \alpha\, \rho_\infty(\lambda) + (1-\alpha)\, \rho_g(\lambda) \qquad (1)$$

où $\alpha \in [0,1]$ correspond au rapport entre l'aire recouverte et l'aire totale.

- **Mélange pigmentaire**

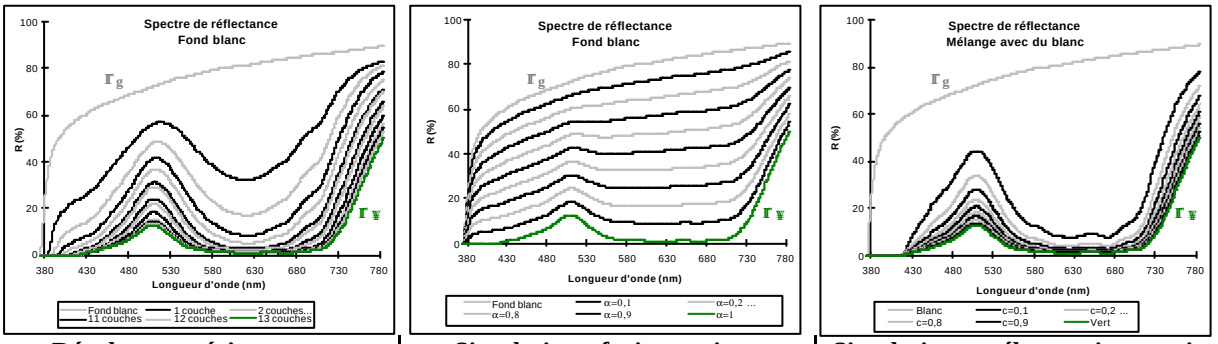
Pour cette synthèse, une approche très simplifiée est utilisée en considérant qu'il existe une combinaison linéaire des rapports K/S donnée par la théorie de Kubelka-Munk (**[BIL81]** p.164) :

$$\frac{K}{S}(\lambda) = c\left(\frac{K}{S}\right)_\infty(\lambda) + (1-c)\left(\frac{K}{S}\right)_g(\lambda) \qquad (2)$$

$$\text{avec } \frac{K}{S} = \frac{(1-\rho)^2}{2\rho}$$

et où $c \in [0,1]$ correspond à la concentration relative du pigment vert mélangé à un pigment blanc.

I.5.a. Comparaison spectrale



Résultats expérimentaux	**Simulation : fusion optique**	**Simulation : mélange pigmentaire avec du blanc**
nombre de couches de glacis de 0 à 13 pour un fond blanc	α varie de 0 à 1 par pas de 0,1 pour un fond blanc	c varie de 0 à 1 par pas de 0,1

Figure 6. 8 : comparaison spectrale des synthèses de couleur : glacis / fusion optique / mélange pigmentaire - Spectres de réflectance

Dans les trois cas, pour chaque longueur d'onde λ, le facteur de réflectance varie de manière monotone de $\rho_g(\lambda)$ à $\rho_\infty(\lambda)$.

- Pour les glacis, l'approche théorique simplifiée de Kubelka et Munk donne (cf. partie 3 § III.1) :

$$\rho = \frac{1-\rho_g\left(a - b\coth\left(bSh\right)\right)}{a-\rho_g + b\coth\left(bSh\right)} \quad \text{avec} \quad a = \frac{K+S}{S} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{a^2-1}$$

On a alors : signe de $\frac{d\rho}{dh}(\lambda) =$ signe de $\left(\rho_\infty(\lambda) - \rho_g(\lambda)\right)$

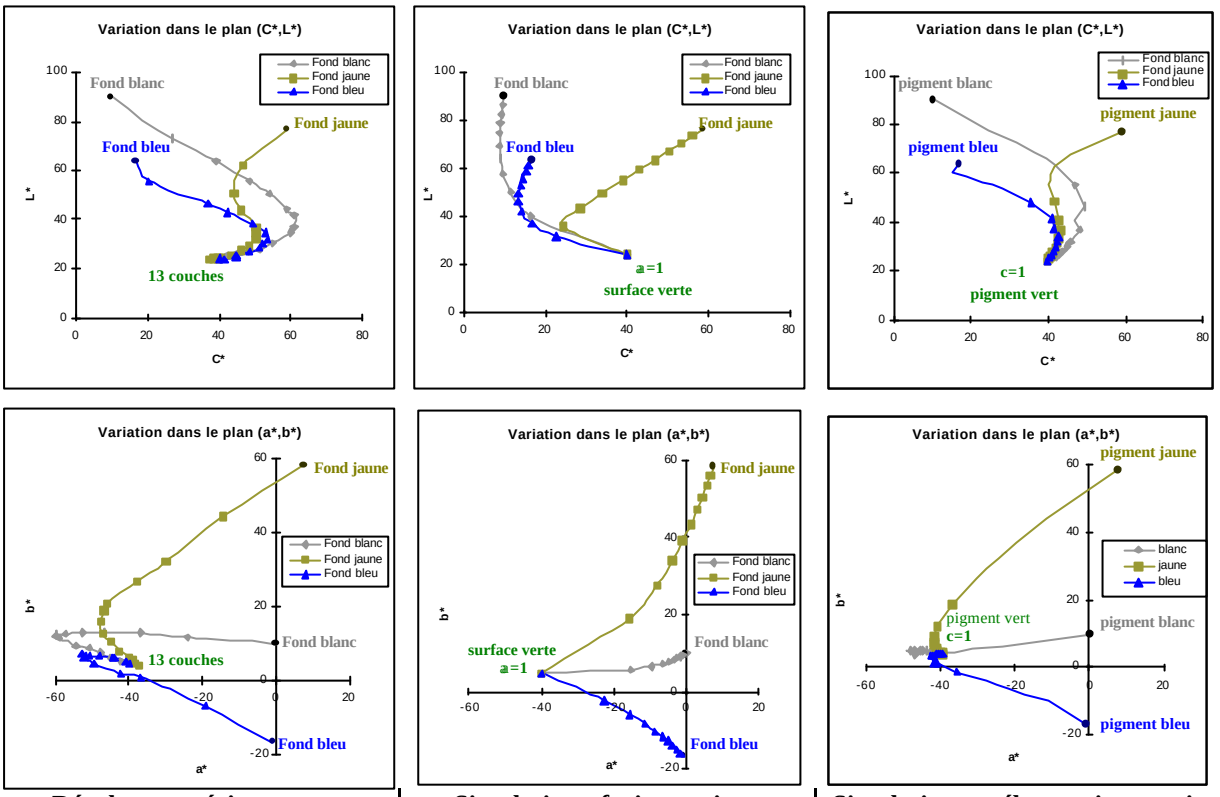
- Pour la fusion optique, la dérivation de la relation (1) donne : $\left(\frac{d\rho}{d\alpha}(\lambda) = \rho_\infty(\lambda) - \rho_g(\lambda)\right)$.
- Pour le mélange pigmentaire, on montre également, en dérivant la relation (2), que :

signe de $\frac{d\rho}{dc}(\lambda) =$ signe de $\left(\rho_\infty(\lambda) - \rho_g(\lambda)\right)$

Ainsi, dans les trois cas, puisque $\rho_\infty < \rho_g$, ρ diminue avec h, α ou c. Les spectres de réflectance sont donc bornés entre ρ_g et ρ_∞. Par contre, les variations entre ces bornes diffèrent beaucoup : le moyennage réalisé lors d'une fusion optique a tendance à atténuer les caractéristiques spectrales de $\rho_g(\lambda)$ ou de $\rho_\infty(\lambda)$. C'est pourquoi pour cette synthèse de la couleur, l'identification du pigment à l'aide des caractéristiques spectrales devient plus problématique. C'est le contraire pour les deux autres synthèses. Avec les glacis en particulier, le maximum à 509 nm caractéristique de l'oxyde de chrome est très marqué dès la première couche.

I.5.b. Comparaison colorimétrique

Les variations des coordonnées colorimétriques sont toujours représentées dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*).



Résultats expérimentaux
nombre de couches de glacis de 0 à 13 pour des fonds blanc, jaune et bleu

Simulation : fusion optique
α varie de 0 à 1 par pas de 0,1 pour des fonds blanc, jaune et bleu

Simulation : mélange pigmentaire avec du blanc, jaune ou bleu
c varie de 0 à 1 par pas de 0,1

Figure 6. 9 : comparaison colorimétrique des synthèses de couleur : glacis / fusion optique / mélange pigmentaire - Variations colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*)

La clarté L^* varie de manière monotone dans tous les cas : cela provient de la monotonie du facteur de réflectance. En revanche, les variations de chroma sont très différentes (pour comparaison C^*_g=9,9 et C^*_∞=42,5).

– Glacis : le chroma passe par un maximum (pour un fond blanc, C^*_{max}=60,9 pour 6 couches de glacis). La baisse de clarté est importante surtout pour les premières couches.

– Fusion optique : le chroma passe par un minimum (pour un fond blanc, C^*_{min}=8,8 pour $\alpha \approx 0{,}5$). Le paramètre α permet un réglage de la clarté.

– Mélange pigmentaire : les variations sont plutôt proches de la synthèse par glacis mais le maximum du chroma est beaucoup moins marqué (pour un mélange avec un pigment blanc, C^*_{max}=49,2 pour c=0,2).

I.6. Application à des tableaux du XVe siècle

La modulation de la couleur par l'épaisseur des couches de glacis est sans doute la plus évidente à observer dans la représentation des drappés. Les jeux de lumière au niveau des différents plis nécessitent en effet de représenter une grande gamme de clartés tout en donnant l'illusion qu'il s'agit du même tissu. Avec les glacis, les zones sombres des drapés correspondent aux épaisseurs de couches les plus importantes. L'exemple suivant présente les mesures spectrales et colorimétriques sur le lit rouge de l'Annonciation de Rogier Van der Weyden. Ces mesures non destructives et sans contact ont été effectuées grâce au spectrophotomètre à fibre optique pour une configuration en rétrodiffusion lors d'un déplacement de l'œuvre au C2RMF.

Figure 6. 10 : *L'annonciation*, Rogier Van der Weyden – vers 1440 - Musée du Louvre
Photo O. Guillon ©C2RMF

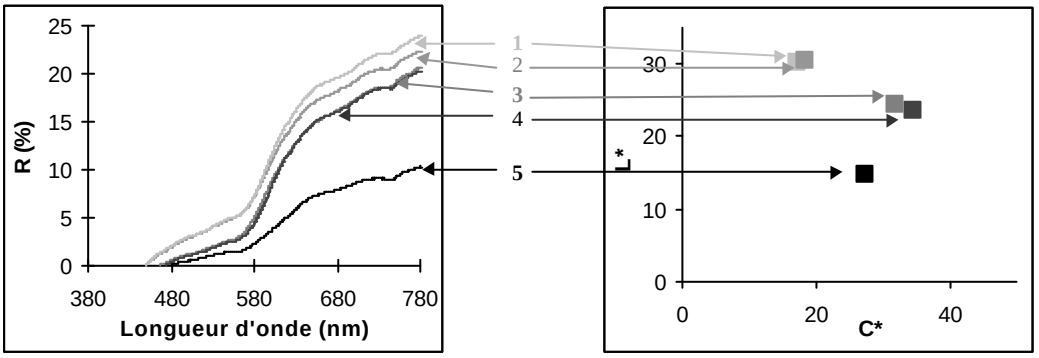


Figure 6. 11 : spectres de réflectance (à gauche) et coordonnées colorimétriques dans le plan chroma/clarté (C^*, L^*) (à droite) pour 5 pointés classés du plus clair (n°1) au plus foncé (n°5) sur le drapé rouge du lit – Mesures en rétrodiffusion à 22°

En partant du pointé n°1 le plus clair ($L^*_1=L^*_{max}=30,7$ – $C^*_1=17$) au pointé n°5 le plus sombre ($L^*_5=L^*_{min}=15$ – $C^*_5=27,3$), le chroma passe par un maximum pour le pointé n°4 ($L^*_4=23,7$ – $C^*_4=C^*_{max}=34,5$). Cette propriété déjà constatée sur les échantillons contemporains se retrouve donc sur cette œuvre d'art.

L'exemple suivant présente l'étude des habits de deux personnages de *la Résurrection de Lazare* de Gérard de Saint-Jean. La constatation expérimentale effectuée sur le tableau précédent est complété ici par une simulation des coordonnées colorimétriques à l'aide de la modélisation présentée dans la partie 4.

Figure 6. 12 : *La résurrection de Lazare*, Gérard de Saint-Jean - vers 1480 - musée du Louvre
Photo G. Blot ©Réunion des musées nationaux

I.6.a. Etude spectrale

Pour cette œuvre, les mesures spectrales ont été effectuées dans la salle du musée du Louvre où l'œuvre est exposée, sans déplacement de l'œuvre, le spectrophotomètre du C2RMF étant effectivement portable. Deux drapés, un rouge et un vert, ont été étudiés. Pour chacun d'entre eux, les spectres de réflectance de 10 zones d'environ 0,3 cm^2 couvant l'ensemble des clartés ont été enregistrés. Les figures suivantes montrent la modulation de ces spectres.

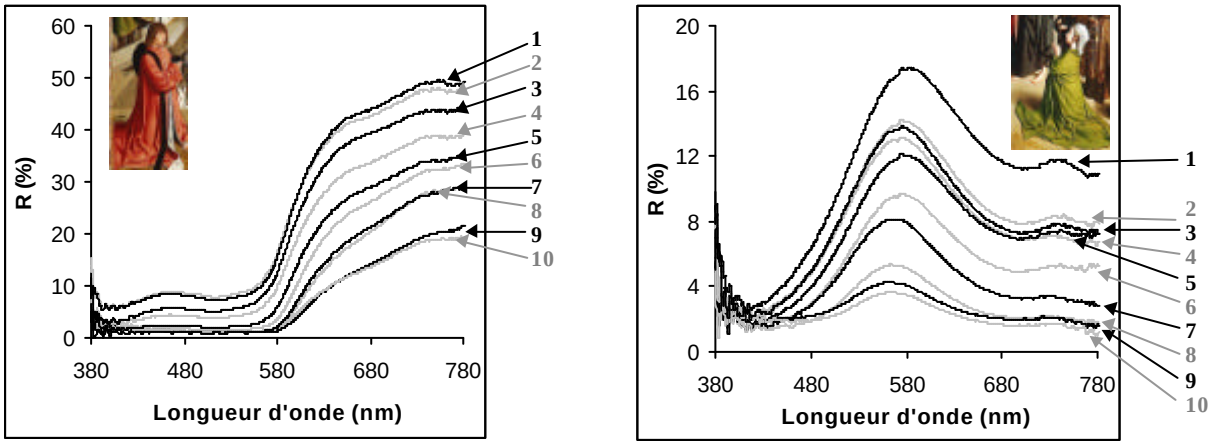


Figure 6. 13 : spectres de réflectance pour 10 pointés classés du plus clair (n°1) au plus foncé (n°10) sur les drapés rouge et vert – Mesures en rétrodiffusion à 22°

Ces spectres de réflectance sont les seules informations optiques à notre disposition. Nous ne connaissons ni l'épaisseur des couches, ni le spectre de réflectance de la préparation sur laquelle les glacis ont été posés, ni les propriétés optiques des pigments utilisés.

C'est pourquoi pour appliquer la simulation décrite dans la partie 4, il faut émettre un certain nombre d'hypothèses :

- La similitude de la forme des spectres indique que le même pigment a été utilisé. Le modèle de couches de glacis à un pigment est donc plausible.
- Le fond est très probablement une préparation blanche, la plus couramment utilisée par les Primitifs flamands. Nous supposons que le spectre de réflectance ρ_g du fond est le même que celui de la préparation blanche en carbonate de calcium réalisée par le peintre contemporain Jean-Pierre Brazs. La même correction présentée dans la partie 4 § II.3 et liée à la différence des indices de réfraction est appliquée.
- Le spectre de réflectance du pointé le plus sombre est supposé égal au spectre de réflectance ρ_∞ pour une épaisseur de couche infinie.
- Les hypothèses générales de la partie 4 sont reprises : la diffusion par les particules est supposée isotrope, le fond Lambertien. L'indice de réfraction du liant est pris égal à 1,5.

Ces hypothèses, bien que discutables, sont indispensables pour permettre la simulation des flux diffusés.

Détermination des épaisseurs relatives

Contrairement à l'étude présentée dans la partie 4, aucune information sur l'épaisseur des couches n'est disponible. Or le pointé le plus clair (n°1) correspond à l'épaisseur de couche la plus faible. Les épaisseurs de couche pour les autres pointés seront exprimées par rapport à cette épaisseur de référence. Pour cela, il suffit de considérer une longueur d'onde (745 nm pour le drapé rouge et 580 nm pour le drapé vert) et de déterminer, tout d'abord l'albédo q grâce au pointé le plus sombre (n°10) puis la profondeur optique h du pointé considéré, par la méthode des moindres carrés entre la simulation et l'expérience. L'épaisseur relative de la couche est enfin obtenue en considérant pour le pointé n°1 une épaisseur unité.

Drapé rouge	
Pointé	Epaisseur relative
1	1
2	1,1
3	1,2
4	1,5
5	1,8
6	1,9
7	2,3
8	2,3
9	> 4,1
10	> 4,3

Drapé vert	
Pointé	Epaisseur relative
1	1
2	1,2
3	1,2
4	1,3
5	1,4
6	1,6
7	1,8
8	2,6
9	3,3
10	> 5,6

Tableau 6. 1 : épaisseurs relatives des couches de glacis par rapport à l'épaisseur de la couche pour la zone la plus claire (détermination par simulation)

Au-delà d'une certaine épaisseur, le spectre de réflectance évolue très peu : la couche est opaque. C'est pourquoi pour les couches les plus épaisses (pointés n°9 et 10), la simulation ne peut fournir qu'une valeur minimale de l'épaisseur relative.

Simulation des spectres

Le protocole de simulation est ensuite similaire à celui explicité dans la partie 4. Pour chaque longueur d'onde considérée, les paramètres réduits du modèle sont déterminés, c'est-à-dire l'albédo q grâce au pointé le plus sombre (n°10), puis la profondeur optique h pour le pointé le plus clair (n°1). Ceci est fait par la méthode des moindres carrés entre la simulation et l'expérience.

Connaissant les rapports d'épaisseurs, la simulation des spectres de réflectance est alors possible pour tous les pointés.

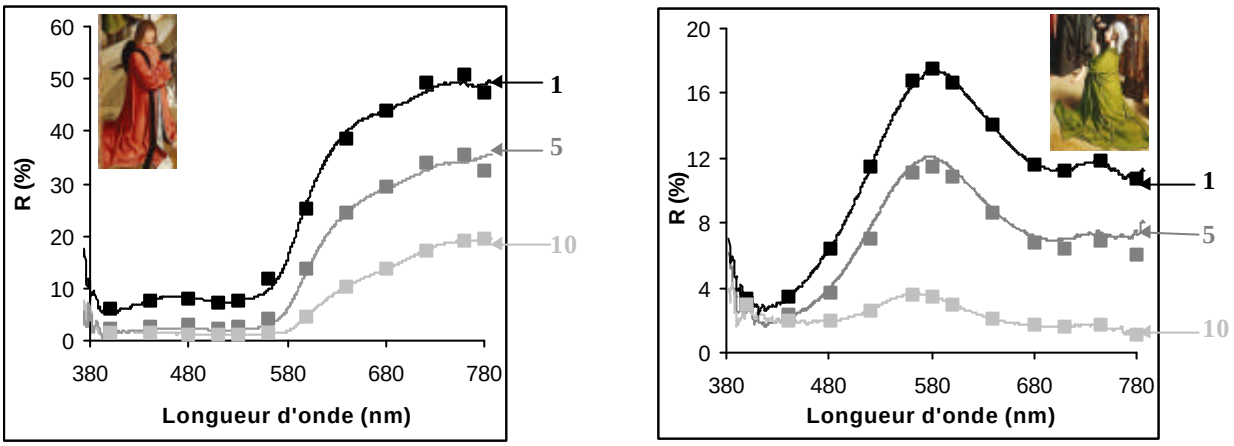


Figure 6. 14 : comparaison entre les résultats expérimentaux (courbes en trait plein) et la simulation (points) pour 3 pointés (n° 1, 5 et 10) sur les drapés rouge et vert

Les écarts quadratiques moyens entre les spectres simulés et les spectres mesurés sont faibles et en moyenne de 1,6 %.

I.6.b. Etude colorimétrique

A partir des spectres de réflectance mesurés, les coordonnées colorimétriques des 10 pointés peuvent être obtenues. Ces calculs sont également menés à partir des spectres simulés, ceux-ci étant préalablement interpolés (cf. § I.3). La figure suivante compare les coordonnées colorimétriques expérimentales et simulées dans le plan chroma/clarté (C^*, L^*).

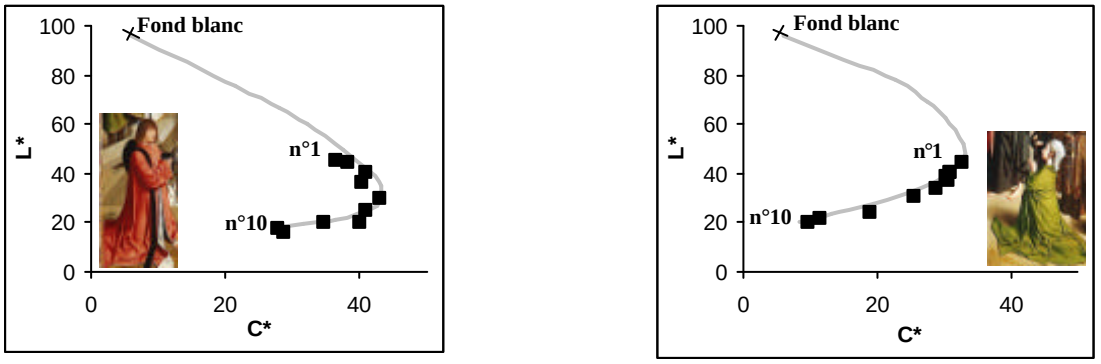


Figure 6. 15 : variations colorimétriques dans le plan chroma/clarté (C^*, L^*) pour les drapés rouge et vert Résultats expérimentaux (points) pour les 10 pointés et simulation (courbe en trait plein)

Cette application souligne à nouveau le passage par un maximum de chroma lorsque l'épaisseur des couches augmente. La simulation permet de plus de visualiser le continuum du changement de couleur.

Ces expériences sur les tableaux de Van der Weyden et de Gérard de Saint-Jean montrent que les variations colorimétriques observées sur les échantillons de glacis du peintre contemporain sont transposables aux glacis des Primitifs Flamands.

Ceux-ci travaillaient très souvent à partir d'une préparation blanche afin d'obtenir une grande luminosité. Sur un tel support, la clarté diminue avec le nombre de couches et surtout le chroma présente un maximum très marqué qui constitue une des caractéristiques de la synthèse des couleurs par glacis et qui peut être mis en évidence dans la représentation des drapés sur les tableaux des Primitifs Flamands. L'effet visuel observé est bien spécifique aux seuls glacis.

II. Brillant des glacis

Comme pour les vernis, les glacis sont également caractérisés par leur brillant. Déposés en fines couches planes, les glacis présentent en effet une surface externe peu rugueuse favorisant l'aspect brillant.

Le brillant dépend pour beaucoup du pic dans la direction spéculaire ($\theta_f = \theta_i$ et $\varphi_f = \varphi_i + 180°$). Trois grandeurs permettent de caractériser ce pic : la hauteur qui définit le brillant spéculaire, la largeur qui définit la netteté du brillant et le rapport entre les flux spéculaire et diffus qui définit le brillant de contraste.

Les mesures expérimentales ont été réalisées sur 1, 2, 3 et 13 couches de glacis et sur 1 couche de vernis dans le plan d'incidence (angle azimutal φ_f fixé à 180°) et dans le plan azimutal (angle zénithal θ_f fixé à θ_i). La hauteur et la largeur du pic spéculaire dépendent :

- de la nature du fond, ici il s'agit, dans tous les cas, d'un fond blanc plutôt Lambertien ;
- de l'indice de réfraction du milieu, ici dans tous les cas $n \approx 1,5$;
- de l'angle d'incidence (30° ou 60°) ;
- de l'état de surface de l'interface supérieure (plus celle-ci est plane, plus l'aspect brillant est important) ;
- de la fonction de transfert angulaire du goniospectromètre ;

Pour un angle d'incidence donné, des comparaisons du brillant seront réalisées pour différentes couches de glacis et pour une couche de vernis.

II.1. Quantification du brillant

L'organigramme suivant résume les différentes étapes permettant d'obtenir les caractéristiques définissant le brillant.

II.1.a. Organigramme

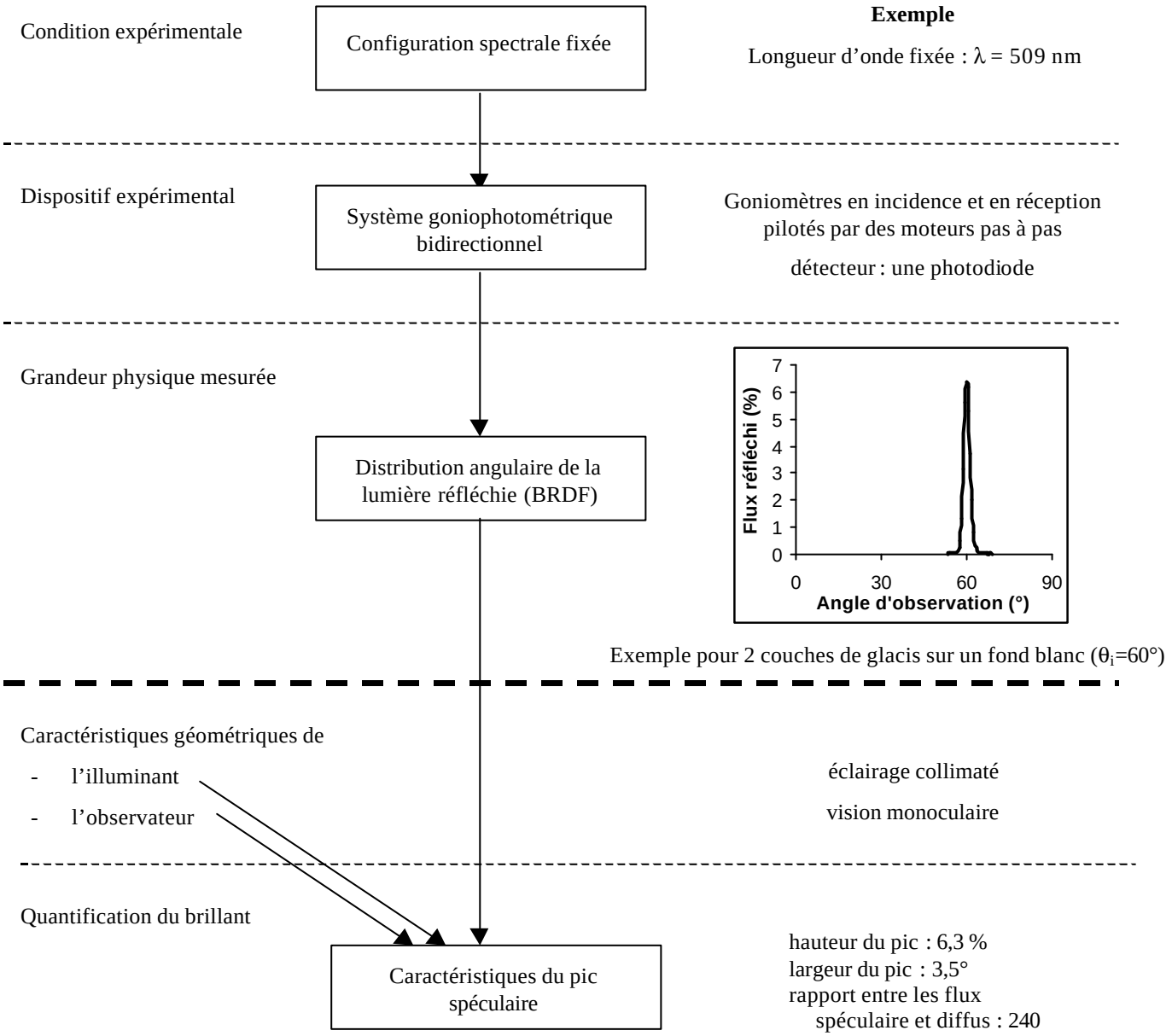


Figure 6. 16 : organigramme de l'obtention des grandeurs caractéristiques du brillant

Notons que, contrairement à la couleur, la mesure du brillant n'est pas encore normalisée. Des études actuelles tentent cependant d'établir des relations entre les mesures physiques et la perception du brillant afin d'aboutir à un « espace du brillant » qui à l'instar de la couleur serait multidimensionnel (**[SEV93]**).

II.1.b. Exemple de caractérisation de la partie spéculaire

Pour chaque mesure, la position angulaire, la valeur du flux maximum et la largeur angulaire à mi-hauteur du pic spéculaire sont déterminées. L'obtention de ces différentes grandeurs est illustrée dans l'exemple suivant :

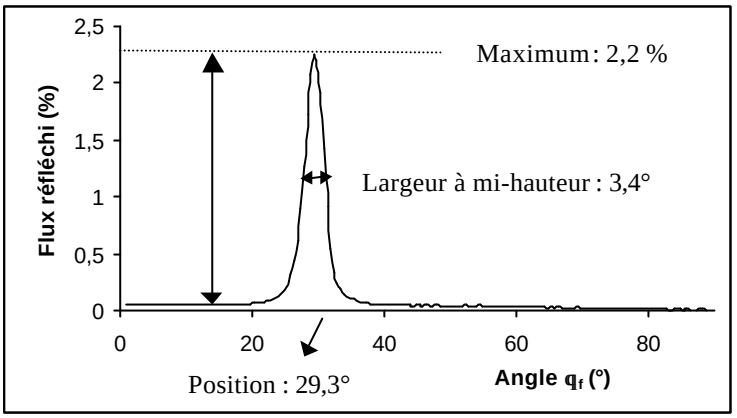


Figure 6. 17 : mesure sur 1 couche de glacis dans le plan d'incidence avec q_f variant de 0° à 90° pour un angle d'incidence de 30° - Obtention des caractéristiques du pic spéculaire

II.1.c. Partie diffuse / partie spéculaire

Le flux diffus est négligeable par rapport au flux spéculaire (au moins 40 fois plus faible). Sur l'exemple précédent, la dilatation des ordonnées permet de visualiser la partie diffuse.

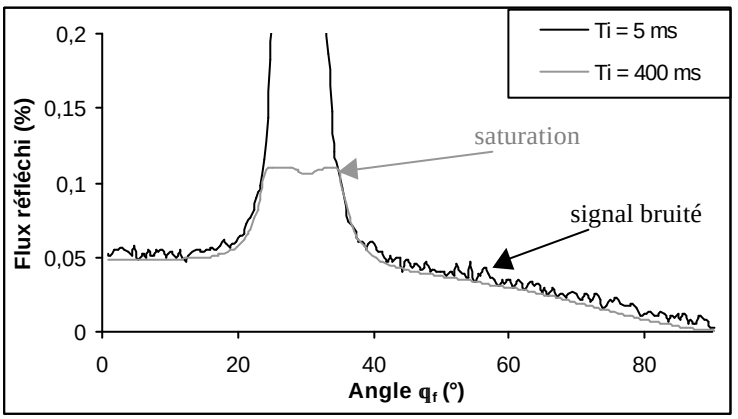


Figure 6. 18 : mesure sur 1 couche de glacis dans le plan d'incidence avec q_f variant de 0° à 90° pour un angle d'incidence de 30°. Temps d'intégration Ti de 5 et 400 ms

Pour des raisons de sensibilité des détecteurs, les mesures des parties spéculaires et diffuses nécessitent l'utilisation de deux temps d'intégration. Dans l'exemple précédent :

- 5 ms pour la partie spéculaire, la partie diffuse est alors très bruitée ;
- 400 ms pour la partie diffuse, le signal sature alors dans la direction spéculaire.

Nous pouvons définir le rapport (sans dimension) entre les flux spéculaire et diffus :

$$\frac{\text{flux réfléchi dans la direction spéculaire}}{\text{flux diffusé pour } \theta_f = 0°}$$

Dans l'exemple précédent, ce rapport vaut $\frac{2,2\ \%}{0,05\ \%} \approx 44$.

II.1.d. Position du pic spéculaire

Le réglage du plan de l'échantillon est fait en recherchant le maximum de signal dans la direction spéculaire. Lors des mesures, l'écart moyen en valeur absolue entre la position mesurée et la position prévue du pic est de l'ordre du pas angulaire soit 0,5° aussi bien dans le plan d'incidence que dans le plan azimutal.

II.1.e. Variation du pic spéculaire en fonction de la longueur d'onde

La figure suivante présente la réponse du pic spéculaire pour quatre longueurs d'onde différentes.

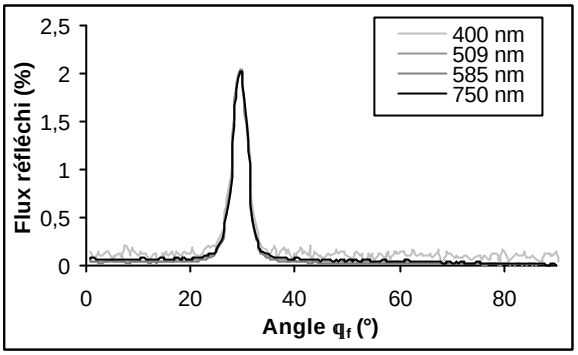


Figure 6. 19 : mesure sur 1 couche de glacis dans le plan d'incidence avec q_f variant de 0° à 90° Pour un angle d'incidence de 30° et pour quatre longueurs d'onde

Remarque : contrairement aux autres longueurs d'onde, à 400 nm la réponse hors spéculaire est trop faible (pour un temps d'intégration de 5 ms) : on mesure le bruit et non le signal.

Les pics spéculaires pour les quatre longueurs d'onde sont confondus. Ce résultat se retrouve dans tous les cas : la forme et la hauteur du pic sont indépendantes de la longueur d'onde. Ceci prouve bien que ce pic est une caractéristique de l'état géométrique de la surface.

II.1.f. Variation du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence

La forme du pic spéculaire (hauteur et largeur) dépend beaucoup de l'angle d'incidence comme l'illustre l'exemple suivant :

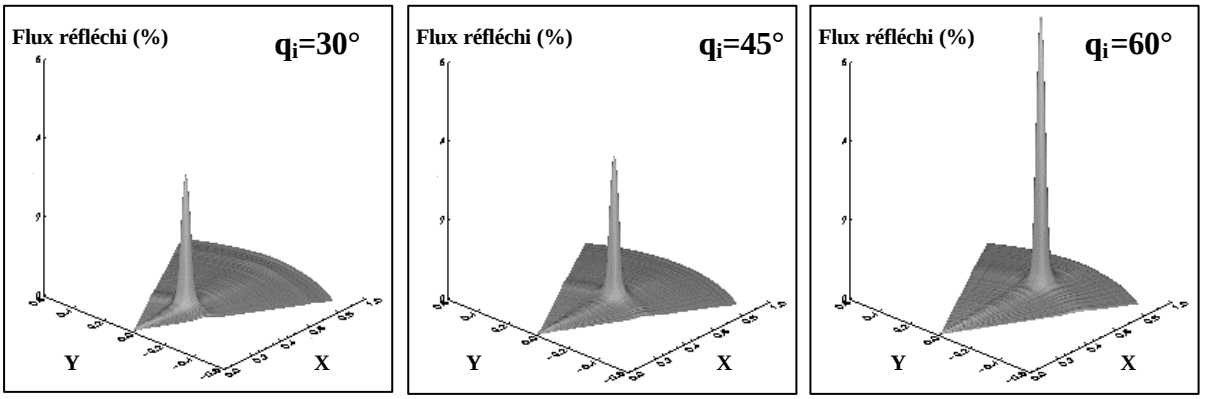


Figure 6. 20 : représentation en 3D dans le plan (X,Y) avec $\begin{cases} X = \sqrt{2}\sin(q_f/2)\cos j_f \\ Y = \sqrt{2}\sin(q_f/2)\sin j_f \end{cases}$ du pic spéculaire mesuré pour 1 couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60°

Ce qui frappe surtout, c'est l'augmentation importante du pic avec l'angle d'incidence. Si la largeur zénithale du pic ne dépend pas de l'angle d'incidence, nous montrerons par la suite que la largeur azimutale diminue. Ces variations, d'ordre purement géométrique, sont détaillées dans les paragraphes suivants.

II.2. Brillant spéculaire : maximum du pic spéculaire

D'après l'expression du facteur énergétique de réflexion donné par la loi de Fresnel (cf. Annexe 2 § II.2 et 3), le maximum du pic spéculaire augmente avec l'angle d'incidence et de manière plus marquée à partir d'environ 50°. Les résultats expérimentaux obtenus pour une couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60° illustrent cette dépendance.

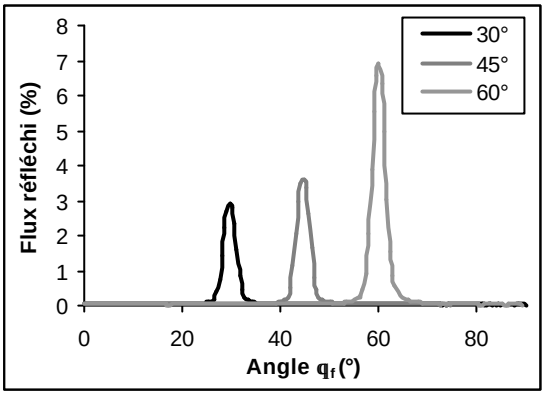


Figure 6. 21 : mesure sur 1 couche de vernis dans le plan d'incidence avec q_f variant de 0° à 90° sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60°

Angle d'incidence (°)	30°	45°	60°
Valeur maximale (%)	3,4 %	3,6 %	6,9 %

La variation du maximum en fonction du nombre de couches de glacis est présentée ci-dessous :

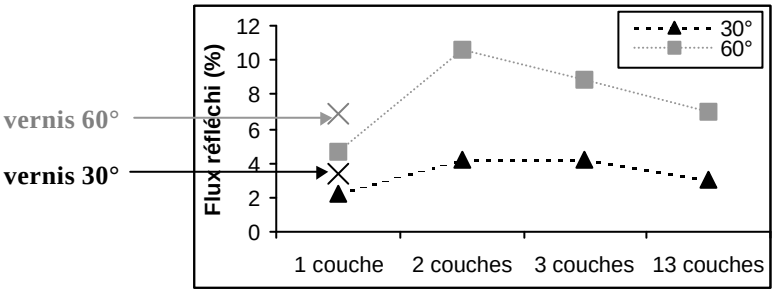


Figure 6. 22 : flux réfléchi maximal (dans la direction spéculaire) pour 1, 2, 3 et 13 couches de glacis et pour une couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30° et 60°

L'ordre de grandeur de ce maximum est le même quel que soit le nombre de couches de glacis ou pour une couche de vernis : environ 3,5 % à 30° et environ le double à 60°. Ceci s'explique par le fait que le médium des glacis a un indice de réfraction comparable à celui des vernis ($n \approx 1,5$) et que l'état de surface est sensiblement identique car le peintre a posé les différentes couches toujours de la même façon.

Toutefois la valeur du maximum augmente fortement entre 1 et 2 couches de glacis. Le fond étant très rugueux, l'épaisseur d'une couche de glacis n'est pas suffisante pour offrir une interface plane. A partir de 2 couches, l'épaisseur est suffisante et les variations du maximum sont moindres.

II.3. Netteté du brillant : largeur à mi-hauteur du pic spéculaire

Pour des raisons géométriques (explicitées dans l'annexe 1 § III.3.c, d, e), la largeur du pic spéculaire dans le plan d'incidence ($\Delta\theta_f$ pour φ_f=180°) est invariante en fonction de l'angle d'incidence. En revanche, la largeur dans le plan azimutal ($\Delta\varphi_f$ pour $\theta_f=\theta_i$) diminue avec l'angle d'incidence. Les résultats expérimentaux obtenus sur 1 couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60° illustrent cette dépendance.

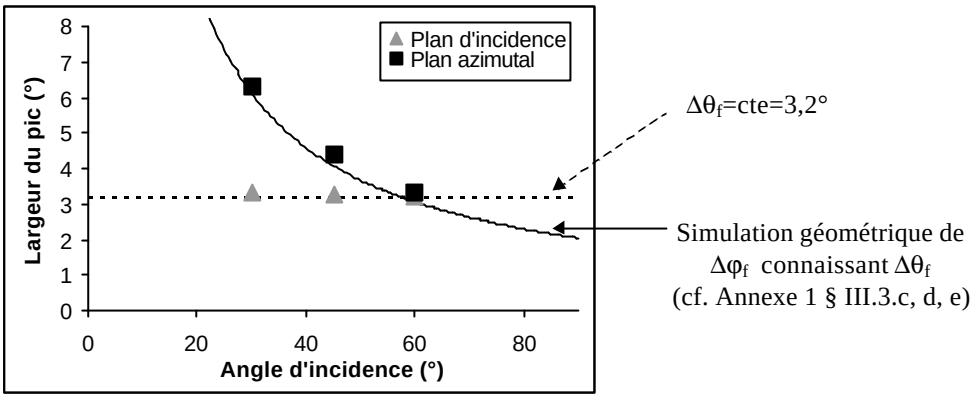
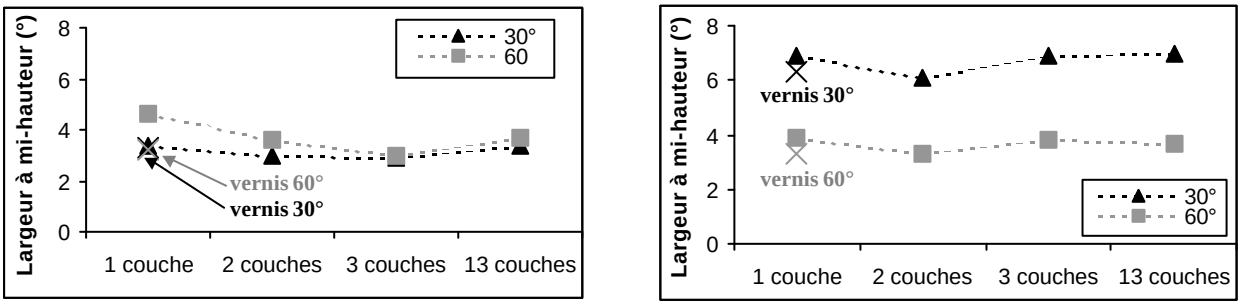


Figure 6. 23 : variation de la largeur à mi-hauteur du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence dans le plan d'incidence et dans le plan azimutal - Valeurs expérimentales pour 1 couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60°

Angle d'incidence (°)	30°	45°	60°
Largeur du pic dans le plan d'incidence (°)	3,3°	3,2°	3,2°
Largeur du pic dans le plan azimutal (°)	6,3°	4,3°	3,3°

L'approche adoptée dans l'annexe 1 permet de simuler $\Delta\varphi_f(\theta_i)$ connaissant la largeur du pic dans le plan d'incidence $\Delta\theta_f$, indépendante de l'angle d'incidence. La correspondance entre la simulation et les valeurs expérimentales de $\Delta\varphi_f(\theta_i)$ confirme que cette différence de comportement entre les « deux largeurs » est exclusivement due à des raisons géométriques.

La variation de la largeur du pic spéculaire en fonction du nombre de couches de glacis est présentée ci-dessous :



Dans le plan d'incidence | **Dans le plan azimutal**

Figure 6. 24 : largeur à mi-hauteur du pic spéculaire pour 1, 2, 3 et 13 couches de glacis et pour une couche de vernis sur un fond blanc pour des angles d'incidence de 30° et 60°

La largeur à mi-hauteur du pic ne varie pas de manière notable en fonction du nombre de couches de glacis et est identique pour une couche de vernis : environ 3,4° dans le plan d'incidence. Toutefois, de légères variations existent et sont à mettre en parallèle avec les variations du maximum. Par exemple, entre 1 et 2 couches, l'interface est plus plane ce qui entraîne à la fois une augmentation du maximum mais aussi une baisse de la largeur du pic.

Comme le brillant spéculaire, la netteté de brillant ne permet pas de clairement distinguer un vernis de faible épaisseur et un glacis.

II.4. Brillant de contraste : rapport entre les flux spéculaire et diffus

Le brillant de contraste est défini comme le rapport (sans dimension) entre les flux spéculaire et diffus :

$$\frac{\text{flux réfléchi dans la direction spéculaire}}{\text{flux diffusé en dehors de la direction spéculaire}}$$

Plus précisément, nous considérons pour le flux spéculaire, la valeur maximale du pic spéculaire et pour le flux diffus, la valeur du flux diffusé pour θ_f=0°. Le flux réfléchi est indépendant de la longueur d'onde (§ II.1.e) mais le brillant de contraste dépend de la longueur d'onde par le biais du flux diffus.

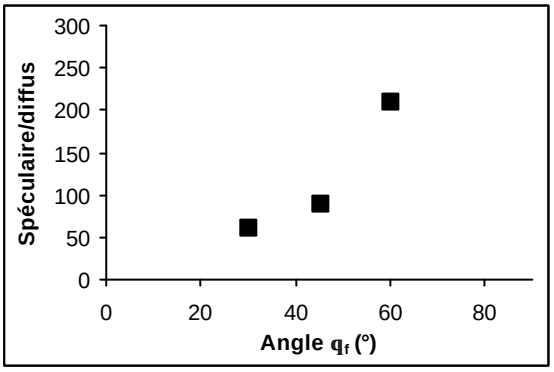


Figure 6. 25 : variations du rapport entre les flux spéculaire et diffus en fonction de l'angle d'incidence
Valeurs expérimentales pour 1 couche de vernis sur un fond blanc
pour des angles d'incidence de 30°, 45° et 60° - l=509 nm

Angle d'incidence (°)	30°	45°	60°
rapport entre les flux spéculaire et diffus	61	89	210

Le rapport entre les flux spéculaire et diffus augmente avec l'angle d'incidence car le maximum du spéculaire augmente et de plus, la partie diffuse est sensiblement plus faible.

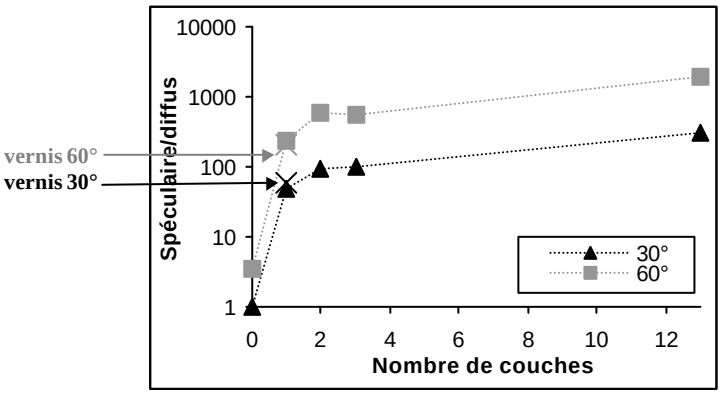


Figure 6. 26 : variations du rapport entre les flux spéculaire et diffus
en fonction du nombre de couches de glacis et pour une couche de vernis sur un fond blanc
pour des angles d'incidence de 30° et 60° - l=509 nm (échelle logarithmique en ordonnée)

Le rapport entre les flux spéculaire et diffus augmente avec le nombre de couches car la partie diffuse diminue. A flux spéculaire identique, ce sont les matériaux les plus sombres (obtenus avec un grand nombre de couches) qui paraissent, par contraste, les plus brillants.

Le rapport des flux spéculaire et diffus est du même ordre de grandeur pour une couche de glacis et une couche de vernis. Cependant la comparaison entre les deux est ici délicate car la diffusion dans le cas des vernis ne provient que du fond, en revanche pour les glacis, elle provient également en grande partie des pigments.

Pour analyser le brillant, il est préalablement important de comprendre comment le pic spéculaire est modifié en fonction de l'angle d'incidence pour un échantillon donné :

- le maximum augmente avec l'angle d'incidence selon la loi de Fresnel ;
- la largeur à mi-hauteur du pic dans le plan d'incidence est indépendante de l'angle d'incidence mais la largeur du pic dans le plan azimutal diminue avec l 'angle d'incidence.

La partie spéculaire (maximum, et largeur à mi-hauteur du pic) ne dépend pas de manière significative du nombre de couches. En effet, la matière picturale est la même et l'état de surface de l'interface supérieure est relativement identique puisque toutes les couches ont été posées de la même manière. Une différence sensible apparaît toutefois pour une seule couche de glacis : comparé à un nombre plus important de couches, le pic est moins haut et plus large en raison d'un état de surface plus rugueux dû au fond. A l'exception de ce cas, le brillant spéculaire et la netteté de brillant sont relativement constants. Pourtant la sensation de brillant semble augmenter avec le nombre de couches. Cela provient de l'augmentation du brillant de contraste : quand le nombre de couches augmente, la partie diffuse diminue et, par conséquent à spéculaire égal, le rapport spéculaire sur diffus augmente.

III. Interdépendance des facteurs d'apparence

Couleur, brillant et translucidité, les trois facteurs d'apparence jouant un rôle important dans la perception des glacis et des vernis, sont interdépendants. Par exemple :

- la présence d'une couche transparente modifie l'état de surface supérieure et donc le brillant de l'échantillon. Un vernis sur une peinture mate donne un aspect plus brillant. En revanche, ce même vernis sur un fond d'or peut rendre la surface dorée moins brillante.
- pour un même état de surface, le brillant de contraste, rapport entre le flux lumineux réfléchi dans la direction spéculaire et le flux diffus, est plus important pour les échantillons les plus sombres.

Deux autres aspects sont présentés dans les paragraphes suivants : l'influence de la rugosité et d'une couche transparente sur la couleur.

III.1. Brillant et couleur : influence de la réflexion spéculaire sur la couleur

La couleur d'un objet est due essentiellement à la lumière diffusée dans son volume et est caractérisée par le spectre de réflectance ρ_i. A cette diffusion, s'ajoute la lumière réfléchie de manière spéculaire. Nous considérons une surface fortement rugueuse (dimensions caractéristiques des irrégularités beaucoup plus grandes que la longueur d'onde) et nous nous plaçons dans les limites de l'optique géométrique (rayon de courbure de la surface beaucoup plus grand que la longueur d'onde). Cette réflexion spéculaire est indépendante de la longueur d'onde (cf. § II.1.e) ce qui entraîne une translation du spectre de réflectance. Ainsi l'état de surface d'un échantillon détermine la forme et l'amplitude du pic spéculaire caractérisant le brillant et modifie également la couleur **[SIM03]**.

III.1.a. Translation du spectre de réflectance

La figure suivante présente les spectres de réflectance d'une couche de glacis sur un fond blanc pour différents angles de rétrodiffusion θ.

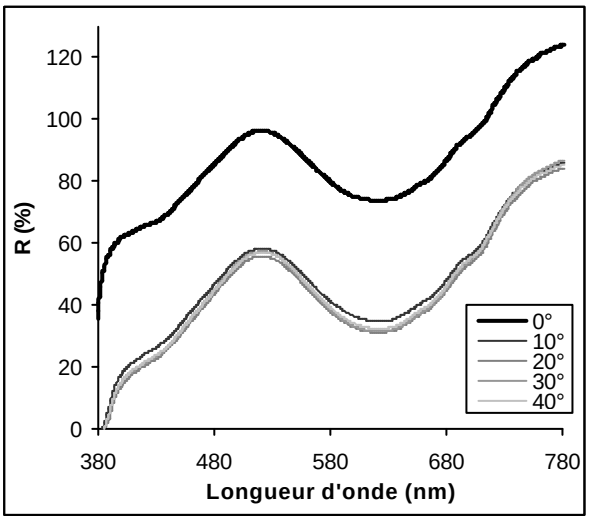


Figure 6. 27 : spectres de réflectance mesurés pour une couche de glacis sur un fond blanc pour 5 angles de rétrodiffusion : q = 0°, 10°, 20°, 30°, 40°

Cette figure montre la différence entre la lumière recueillie dans la direction spéculaire et en dehors de cette direction. Dès que θ>10°, les spectres sont confondus. Le spectre pour θ=0° peut être déduit des autres spectres par une simple translation. Cette transformation a pour conséquence de rendre la couleur plus pâle. Par exemple, les coordonnées colorimétriques obtenues à 30° et à 0° sont comparées.

	Clarté L^*	Chroma C^*	Angle de teinte h^*
θ=30°	73,3	30,2	150,9°
θ=0°	94,4	16,4	151,6°

Tableau 6. 2 : comparaison des coordonnées colorimétriques $L^*C^*h^*$ pour une couche de glacis sur un fond blanc mesurées en rétrodiffusion à 30° et 0°.

A 0°, la clarté L^* a augmenté (ΔL^*=+21,1), le chroma a diminué (ΔC^*=-13,8), et la teinte est presque inchangée (Δh^*=+0,7°). Ces conséquences sont expliquées par la suite.

III.1.b. Relation entre la translation spectrale, l'état de surface et l'angle de rétrodiffusion

Il est possible de relier la translation à l'angle de rétrodiffusion et aux paramètres décrivant l'état de surface de l'échantillon **[ELI00]**.

Celui-ci est éclairé par un flux lumineux de luminance W_i (en $W.m^{-2}$) et sous un angle d'incidence θ. La luminance élémentaire dW collectée dans un angle solide dΩ autour de l'angle θ (en configuration de rétrodiffusion) s'écrit :

$$dW = dW_{diff} + dW_{reflect}$$

$$\text{avec} \quad dW_{diff} = \frac{W_i}{\pi} R_i(\lambda)\cos\theta d\Omega \quad \text{et} \quad dW_{reflect} = W_i \frac{P_N}{\cos^2\theta}\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 d\Omega$$

où P_N est la densité de probabilité des pentes de la surface, et (n-1)/(n+1) le coefficient énergétique de réflexion sous incidence normale pour un matériau d'indice de réfraction n. Dans les mêmes configurations expérimentales, un diffuseur parfait ne produit que la lumière diffuse :

$$dW_{blanc} = \frac{W_i}{\pi}\cos\theta d\Omega \text{, ainsi :}$$

$$\rho_f(\lambda) = \frac{dW_{diff} + dW_{reflect}}{dW_{blanc}} = \rho_i(\lambda) + \pi\frac{P_N}{\cos^3\theta}\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = \rho_i(\lambda) + A_0$$

Le rapport h/l permet de caractériser la surface rugueuse, où h est la valeur quadratique moyenne de la rugosité et l la longueur de corrélation. En considérant une surface aléatoire isotrope de densité de probabilité Gaussienne, fortement rugueuse dans le domaine du visible (h>>λ) et étudiée dans les limites de l'optique géométrique (rayon de courbure ≈ l^2/h beaucoup plus grand que λ), on a :

$$P_N = \frac{l^2}{2\pi h^2}\frac{1}{\cos^3\theta}\exp\left(-\frac{l^2}{2h^2}\tan^2\theta\right)$$

La translation spectrale s'écrit alors :

$$A_0 = \frac{l^2}{2\pi h^2}\frac{1}{\cos^6\theta}\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\exp\left(-\frac{l^2}{2h^2}\tan^2\theta\right)$$

A_0 est indépendant de la longueur d'onde car les variations de l'indice de réfraction sont supposées négligeables dans le domaine du visible.

La figure suivante montre les variations de la translation A_0 en fonction de l'angle de rétrodiffusion θ pour différentes valeurs du rapport h/l comprises entre 0,1 et 0,3.

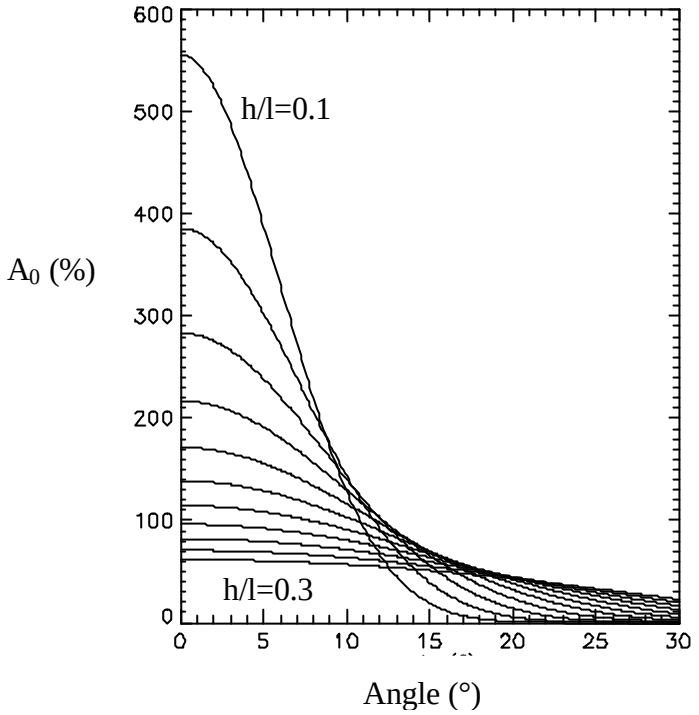


Figure 6. 28 : valeur de la translation spectrale A_0 en fonction de l'angle de rétrodiffusion q pour 0,1 £ h/l £ 0,3 D (h/l)=0.02 et n=1,5

Les variations de A_0 avec h/l peuvent se comprendre aisément. Quand la surface devient plus rugueuse le nombre de pentes très inclinées augmente, en revanche le nombre de pentes peu inclinées diminue. Par conséquent, A_0 augmente avec h/l pour de grands angles de rétrodiffusion (30° par exemple) mais diminue pour de petits angles (typiquement 0°).

III.1.c. Relation entre les coordonnées colorimétriques et la translation spectrale

Ainsi A_0 augmente quand la surface devient plus rugueuse pour un angle de rétrodiffusion donné suffisamment grand ou bien quand l'angle de rétrodiffusion diminue pour un état de surface donné.

A partir de la relation linéaire $\rho_f = \rho_i + A_0$ avec A_0 indépendant de la longueur d'onde, les coordonnées colorimétriques finales L^*_f, a^*_f, b^*_f peuvent être reliées aux coordonnées initiales L^*_i, a^*_i, b^*_i (cf. compléments de cette partie).

$$\begin{cases} L_f^* = 116\left(\left(\dfrac{L_i^*+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - 16 \\ a_f^* = 500\left[\left(\left(\dfrac{a_i^*}{500} + \dfrac{L_i^*+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - \left(\left(\dfrac{L_i^*+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3}\right] \\ b_f^* = 200\left[\left(\left(\dfrac{L_i^*+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - \left(\left(\dfrac{L_i^*+16}{116} - \dfrac{b_i^*}{200}\right)^3 + A_0\right)^{1/3}\right] \end{cases}$$

Les figures ci-dessous montrent comment les coordonnées colorimétriques L^*_f, a^*_f, b^*_f sont modifiées quand A_0 augmente :

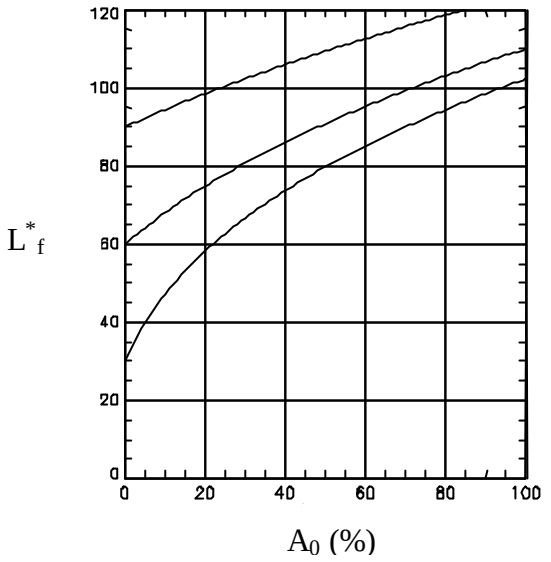


Figure 6. 29 : clarté L^*_f en fonction de la translation A_0 pour différentes valeurs de L^*_i
L^*_i=30, L^*_i=60, L^*_i=90

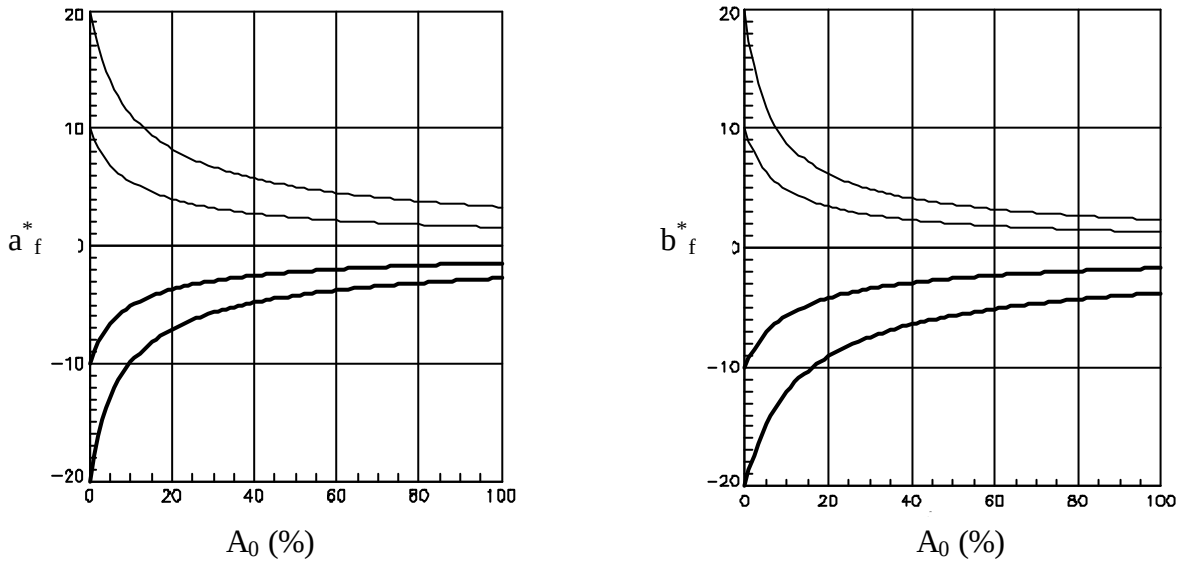


Figure 6. 30 : a^*_f et b^*_f en fonction de la translation A_0 pour L^*_i=30

pour différentes valeurs de a^*_i	**pour différentes valeurs de b^*_i**
a^*_i=-20, a^*_i=-10, a^*_i=0,	b^*_i=-20, b^*_i=-10, b^*_i=0,
a^*_i=10, a^*_i=20	b^*_i=10, b^*_i=20

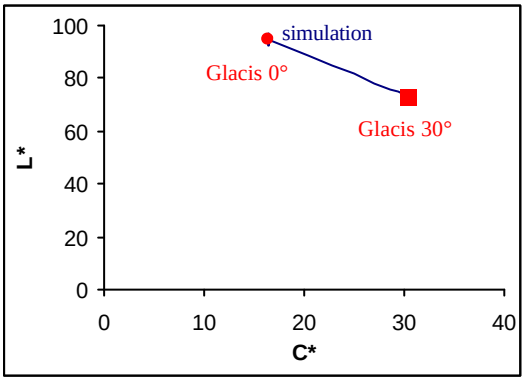
Quand A_0 augmente :

- la clarté L^*_f augmente car la lumière réfléchie est plus importante. En outre, plus l'échantillon de départ est sombre (L^*_i faible), plus la variation de clarté (L^*_f -L^*_i) est grande.
- les coordonnées $|a^*_f|$ et $|b^*_f|$ diminuent. Comme la lumière réfléchie ajoutée est indépendante de la longueur d'onde, la saturation de l'objet diminue. Cette décroissance

est plus importante pour des surfaces de couleurs initiales plus saturées (fortes valeurs de $|a^*_i|$ ou $|b^*_i|$).

Les courbes $a^*_f=f(A_0)$ sont quasi symétriques entre les coordonnées positives et négatives, en revanche les courbes $b^*_f=f(A_0)$ montrent que les variations $(b^*_f - b^*_i)$ sont plus importantes pour $b^*>0$: la couleur des objets initialement jaunes est plus sensible à la rugosité que celle des objets initialement bleus.

Rappelons (cf. § III.1.b) que A_0 augmente quand la surface devient plus rugueuse pour un angle de rétrodiffusion donné suffisamment grand ou bien quand l'angle de rétrodiffusion diminue pour un état de surface donné. Pour une couche de glacis donnée (donc un état de surface donné), c'est dans ce deuxième cas que nous nous plaçons. Les figures suivantes reprennent l'exemple initial (§ III.1.a) et présentent les coordonnées colorimétriques pour une couche de glacis sur un fond blanc à 30° et à 0° et la simulation obtenue en considérant une translation spectrale.



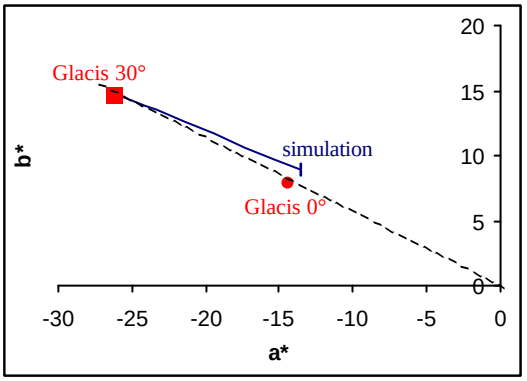


Figure 6. 31 : coordonnées colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*) pour une couche de glacis sur un fond blanc pour des angles de rétrodiffusion de 30° et 0° et simulation des coordonnées à 0° avec une translation spectrale A_0 = 41,2% (déterminée par méthode des moindres carrés sur l'ensemble du domaine visible)

Cet exemple confirme que la réflexion spéculaire rend la couleur plus pâle (la clarté augmente et le chroma diminue) la teinte étant pratiquement inchangée. Le résultat de la simulation à l'aide d'une translation spectrale est tout à fait satisfaisant.

III.2. Transparence et couleur : influence d'une couche non diffusante sur la couleur

L'obtention du spectre de réflectance pour une couche non diffusante recouvrant une surface diffusante a été détaillée dans la partie 5 § II.2. Dans le cas de la rétrodiffusion, la réflectance finale devient :

$$\rho_f(\lambda,\theta)=\frac{1}{n^2}\frac{\rho_i(\lambda)}{1-\rho_i(\lambda)K}\left(1-R_{1\to1}(\theta)\right)^2 e^{-\frac{2\alpha nd}{\sqrt{n^2-\sin^2\theta}}}$$

Les notations ont été explicitées dans la partie 5, ρ_i (appelé auparavant ρ_g) est le facteur de réflectance du fond, c'est-à-dire de la surface diffusante (peinture) sur laquelle est apposée la couche non diffusante (vernis). Nous admettons que la correction présentée dans la partie 4 § II.3 a été appliquée.

III.2.a. Approche homothétique

Les spectres de réflectance expérimentaux d'une gouache bleu outremer seule, puis recouverte d'un vernis, sont présentés ci-dessous :

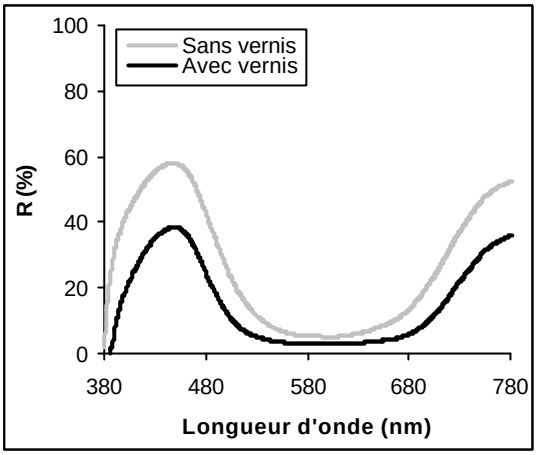


Figure 6. 32 : spectres de réflectance mesurés en rétrodiffusion à 22°
Gouache bleu outremer avec et sans vernis Dammar

La présence de la couche de vernis entraîne une diminution du facteur de réflectance plus importante lorsque le facteur de réflectance du fond est élevé. La transformation spectrale est proche d'une homothétie.

L'expression analytique précédente peut d'ailleurs se transformer en une relation homothétique. Tout d'abord, dans le cas non réaliste où n=1, celle-ci devient :

$$\rho_f(\lambda) = \rho_i(\lambda) e^{-\frac{2\alpha d}{\cos\theta}}$$

On peut noter qu'une relation similaire peut être établie par la théorie à 2 flux de Kubelka-Munk (cf. partie 3 § III.1) avec des hypothèses implicites différentes (n=1, flux considérés uniquement diffus). Si le coefficient effectif de diffusion S_{KM} est supposé nul, on peut écrire :

$$\rho_f(\lambda) = \rho_i(\lambda) e^{-K_{KM} d}$$

où K_{KM} est le coefficient effectif d'absorption du vernis.

Dans les deux cas précédents, les réflexions multiples à l'intérieur de la couche ne sont pas prises en compte (car n=1). La relation entre les spectres de réflectance final et initial est homothétique : $\rho_f(\lambda) = A_1 \rho_i(\lambda)$ avec le coefficient A_1 indépendant de la longueur d'onde.

En outre, la relation générale de départ peut être encadrée par des relations homothétiques :

$$A_{1min} \rho_i(\lambda) \le \rho_f(\lambda) \le A_{1max} \rho_i(\lambda)$$

$$\text{avec} \quad A_{1min} = \frac{1}{n^2}\left(1 - R_{1\to1}(\theta)\right)^2 e^{-\frac{2\alpha n d}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}} \quad \text{et} \quad A_{1max} = \frac{1}{n^2}\frac{1}{1-K}\left(1 - R_{1\to1}(\theta)\right)^2 e^{-\frac{2\alpha n d}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}}$$

La sous-estimation et la surestimation constituent de bonnes approximations respectivement pour les fonds sombres (faibles valeurs de $\rho_i(\lambda)$) et les fonds clairs (importantes valeurs de $\rho_i(\lambda)$).

La relation générale peut aussi s'écrire sous forme de série entière :

$$\rho_f(\lambda) = A_{1min}\rho_i(\lambda)\sum_{k=0}^{\infty}\left(\rho_i(\lambda)K\right)^k$$

L'approximation $A_{1min}\rho_i$ constitue alors le développement à l'ordre 0 de la série : elle ne prend en compte que le faisceau émergent après une réflexion sur le fond et néglige les réflexions multiples.

III.2.b. Relation entre les coordonnées colorimétriques et l'homothétie spectrale

A partir de la relation linéaire $\rho_f = A_1\rho_i$, les variations colorimétriques dues à la présence de vernis peuvent être reliées à l'homothétie spectrale A_1 (cf. compléments de cette partie). Les coordonnées finales (peinture + vernis) s'écrivent :

$$\begin{cases} L_f = \sqrt[3]{A_1}\left(L_i + 16\right) - 16 \\ a_f = \sqrt[3]{A_1}a_i \\ b_f = \sqrt[3]{A_1}b_i \end{cases}$$

Les coordonnées L^*_f, a^*_f, b^*_f dépendent des coordonnées initiales de la peinture non vernie. Mais L^*_f, a^*_f et b^*_f ne dépendent que de respectivement L^*_i, a^*_i et b^*_i. Les expressions des coordonnées cylindriques se déduisent facilement :

$$\begin{cases} L^*_f = \sqrt[3]{A_1}\left(L^*_i + 16\right) - 16 \\ C^*_f = \sqrt[3]{A_1}C^*_i \\ h^*_f = h^*_i \end{cases}$$

Le chroma C^*_f ne dépend que de C^*_i et la relation est linéaire. La teinte est invariante. Quand le coefficient A_1 décroît, le facteur de réflectance diminue pour toutes les longueurs d'onde et ceci d'autant plus que le facteur de réflectance est important. Par conséquent, la clarté L^*_f décroît et de manière plus importante quand la clarté de départ L^*_i est grande. De même, le chroma C^*_f décroît et de manière plus importante quand le chroma initial C^*_i est grand. Les figures suivantes résument ces résultats.

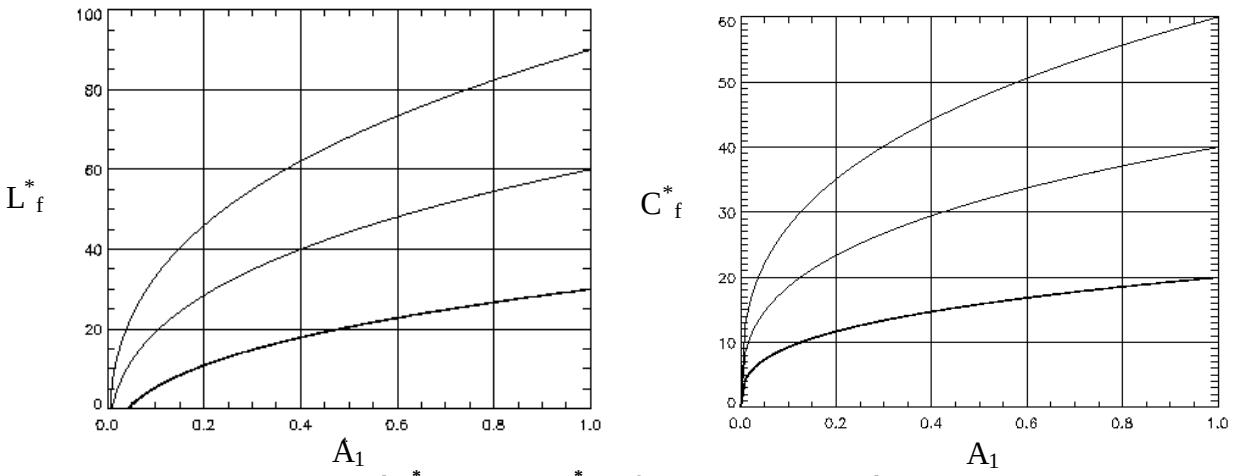


Figure 6. 33 : clarté L^*_f et chroma C^*_f en fonction de l'homothétie spectrale A_1

pour différentes valeurs de L^*_i | **pour différentes valeurs de C^*_i**

L^*_i=30, L^*_i=60, L^*_i=90 | C^*_i=20, C^*_i=40, C^*_i=60

III.2.c. Coordonnées colorimétriques obtenues par la relation générale de départ

Pour connaître plus précisément le changement de couleur dû à la présence d'une couche de vernis, la relation la plus générale entre les facteurs de réflectance ρ_f et ρ_i doit être utilisée. Mais comme celle-ci n'est pas linéaire, il n'existe pas de relation analytique simple entre les coordonnées L^*_f, a^*_f, b^*_f et L^*_i, a^*_i, b^*_i. Des calculs numériques sont alors nécessaires.

L'exemple initial de la gouache bleu outremer recouverte de vernis (§ III.2.a) permet d'illustrer les différences entre la simulation homothétique et la simulation générale (sans hypothèse homothétique).

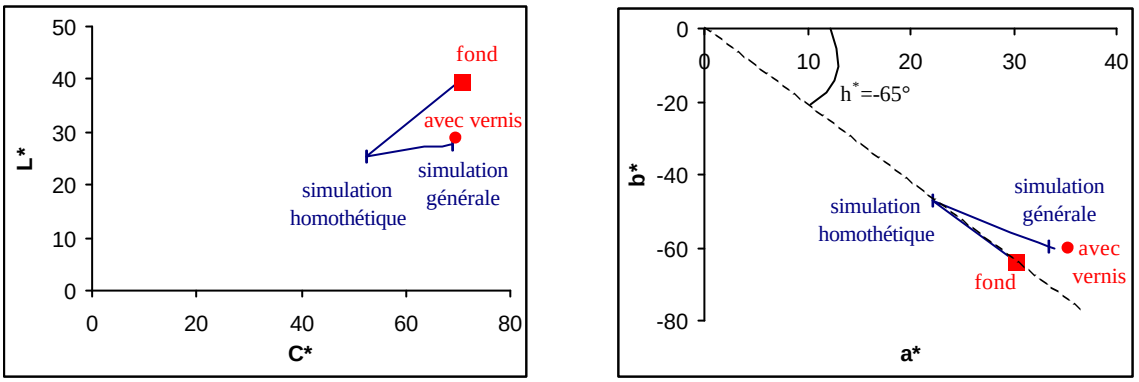


Figure 6. 34 : coordonnées colorimétriques dans les plans (C^*,L^*) et (a^*,b^*) d'une gouache bleu outremer seule (fond) et recouverte d'un vernis et simulation (n=1,5 – a =0 – q =22°)

- relation homothétique $\rho_f = A_{1min}\rho_i$: prise en compte d'un seul faisceau émergent
- relation générale : prise en compte de toutes les réflexions multiples

La prise en compte d'une seule réflexion sur le fond implique (approximation homothétique) la baisse de la clarté et du chroma tandis que la teinte reste invariante (h^*=-65°). Le fait de considérer les réflexions multiples entraîne, par rapport à l'approximation précédente, une augmentation de la clarté car tous les faisceaux émergents sont pris en compte. Cette hausse (ΔL^*=+2 pour l'exemple traité) est toutefois relativement faible comparée à l'augmentation du chroma (ΔC^*=+12). En effet, après chaque réflexion supplémentaire sur le fond, la lumière émergente est de plus en plus faible mais gagne en saturation.

L'approximation homothétique peut donc donner une approximation correcte de la clarté et de la teinte (Δh^*=+5°) mais sous-estime parfois de manière dramatique le chroma.

Ainsi la rugosité ou la présence d'une couche transparente modifie à la fois le brillant et la couleur :

– L'augmentation de la rugosité de la surface externe d'une couche de glacis entraîne une baisse de la hauteur du pic spéculaire et une augmentation de sa largeur. Le brillant spéculaire et la netteté du brillant diminuent. Elle entraîne également une modification de la couleur qui devient plus pâle.

– La présence d'une couche transparente en offrant une interface avec l'air plus plane favorise l'aspect brillant d'une peinture et modifie également la couleur. En première approche (homothétie du spectre), la couleur prévue serait plus rabattue (plus sombre et moins saturée). Mais cette approximation, si elle donne une bonne estimation de la clarté et de la teinte, surestime la baisse du chroma.

Sur un fond blanc, typique des Primitifs Flamands, la modification de l'apparence visuelle des glacis peut être décrite :

- quand le nombre de couches de glacis augmente, la clarté diminue et le chroma passe par un maximum ;
- le pic spéculaire (hauteur et largeur) est relativement indépendant du nombre de couches si le peintre les a posées de façon similaire, autrement dit si l'interface présente le même état de surface ;
- la partie spéculaire étant identique mais la partie diffuse diminuant, le rapport des flux spéculaire et diffus et donc le brillant de contraste diminuent avec le nombre de couches ;
- pour une interface plus rugueuse ou pour une observation plus proche de la direction spéculaire, la couleur sera plus pâle.

L'aspect visuel spécifique des glacis, en particulier les variations des coordonnées colorimétriques dans le diagramme chroma/clarté, a été mis en évidence sur des échantillons contemporains mais aussi sur des œuvres d'art anciennes.

De même l'influence d'une couche de vernis sur l'apparence d'une peinture peut être décrite :

- une couche non diffusante apposée sur une peinture entraîne une baisse de la clarté et laisse la teinte relativement invariante ; le chroma peut diminuer ou augmenter selon la couleur du support ;
- l'interface du vernis avec l'air étant généralement plus plane que le support, ceci favorise les trois caractéristiques du brillant (pic spéculaire plus haut, moins large et rapport des flux spéculaire et diffus plus important) ;
- pour une technique d'application semblable et un indice de réfraction comparable à celui des glacis, les caractéristiques du pic spéculaire dans le cas du vernis sont très proches de celles obtenues pour les glacis.

Complément : relations entre les coordonnées colorimétriques pour une transformation spectrale linéaire

Les coordonnées colorimétriques (XYZ ou $L^*a^*b^*$) d'un échantillon sont déterminées généralement à partir de leurs spectres de réflectance en précisant l'illuminant et l'observateur standards choisis. Pour une transformation spectrale donnée, par exemple $\rho_f = f(\rho_0,\rho_1)$, il n'existe généralement pas de relation analytique directe entre les coordonnées colorimétriques correspondantes sauf si la transformation spectrale f est linéaire.

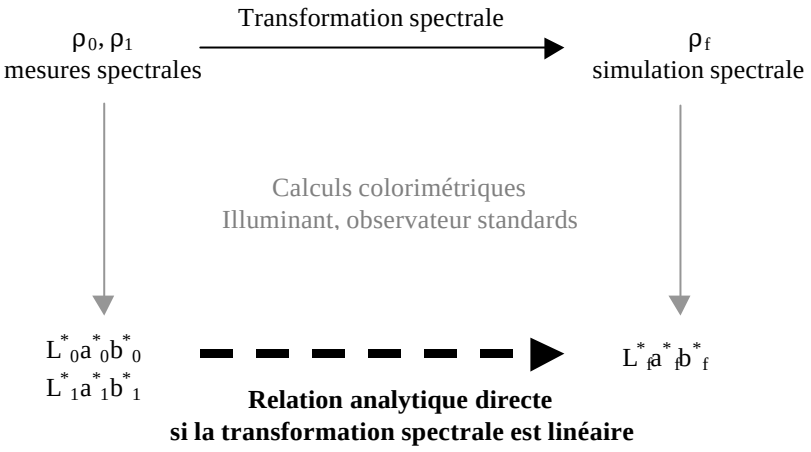


Figure 6. 35 : principe d'obtention des coordonnées colorimétriques à partir d'une transformation spectrale $r_f = f(r_0,r_1)$

C'est donc la linéarité de la transformation spectrale qui permet d'établir une relation analytique directe entre les coordonnées colorimétriques initiaux $L^*_0a^*_0b^*_0$, $L^*_1a^*_1b^*_1$ et finaux $L^*_fa^*_fb^*_f$. Il est important de préciser que ceci est valable si :

- la géométrie de mesure est inchangée entre les deux états ;
- l'illuminant et l'observateur standards considérés sont les mêmes.

L'intérêt d'une telle démarche est de pouvoir prévoir les coordonnées colorimétriques lorsqu'il n'est pas possible d'avoir accès aux spectres de réflectance : mesure à l'aide d'un colorimètre ou image numérique traditionnelle à trois canaux spectraux.

En revanche, si la transformation n'est pas linéaire, il n'existe pas de telles formules entre les coordonnées colorimétriques : il est alors nécessaire de pouvoir mesurer et/ou simuler les spectres de réflectance.

Le cas général d'une transformation linéaire est d'abord exposé puis trois cas particuliers correspondants à des applications concrètes sont présentées :

– Combinaison linéaire (fusion optique, translucidité additive)
– Translation (influence de la rugosité)
– Homothétie (approximation en présence d'une couche de vernis)

Cas général

On suppose que les spectres de réflectance ρ_f, ρ_0 et ρ_1 sont reliés par une relation linéaire du type :

$$\rho_f(\lambda) = A_1\rho_1(\lambda) + A_0\rho_0(\lambda)$$

avec A_0 et A_1 indépendants de la longueur d'onde.

– pour les coordonnées XYZ, on aboutit par linéarité à :

$$\begin{cases} X_f = A_1X_1 + A_0X_0 \\ Y_f = A_1Y_1 + A_0Y_0 \\ Z_f = A_1Z_1 + A_0Z_0 \end{cases}$$

Remarque : cette combinaison linéaire se retrouve pour tous les espaces colorimétriques liés linéairement (i.e. par une matrice de passage) à l'espace XYZ (l'espace RGB par exemple).

– pour les coordonnées $L^*a^*b^*$, on obtient alors :

$$\begin{cases} L_f^* = 116\left(A_0F_0 + A_1F_1\right)^{1/3} - 16 \\ a_f^* = 500\left[\left(A_0G_0 + A_1G_1\right)^{1/3} - \left(A_0F_0 + A_1F_1\right)^{1/3}\right] \\ b_f^* = 200\left[\left(A_0F_0 + A_1F_1\right)^{1/3} - \left(A_0H_0 + A_1H_1\right)^{1/3}\right] \end{cases}$$

avec les fonctions :

$$F = \left(\frac{L^* + 16}{116}\right)^3,\ G = \left(\frac{a^*}{500} + \frac{L^* + 16}{116}\right)^3 \text{ et } H = \left(\frac{L^* + 16}{116} - \frac{b^*}{200}\right)^3$$

Pour simplifier, la correction de Pauli n'est pas prise en compte.

La relation précédente est valable quels que soient les types de source lumineuse (A, C, D65…) et d'observateur (CIE1931, CIE1964) considérés à la condition toutefois que ce soient les mêmes fonctions choisies pour les coordonnées initiales et finales.

Cas particuliers

Combinaison linéaire (fusion optique, translucidité additive)

Transformation spectrale

$$\rho_f(\lambda) = \alpha\rho_1(\lambda) + (1-\alpha)\rho_0(\lambda)$$

avec α indépendant de la longueur d'onde et $\alpha \in [0,1]$.

Coordonnées XYZ

$$\begin{cases} X_f = \alpha X_1 + (1-\alpha)X_0 \\ Y_f = \alpha Y_1 + (1-\alpha)Y_0 \\ Z_f = \alpha Z_1 + (1-\alpha)Z_0 \end{cases}$$

Coordonnées $L^*a^*b^*$

$$\begin{cases} L_f^* = 116\left(\alpha F_0 + (1-\alpha)F_1\right)^{1/3} - 16 \\ a_f^* = 500\left[\left(\alpha G_0 + (1-\alpha)G_1\right)^{1/3} - \left(\alpha F_0 + (1-\alpha)F_1\right)^{1/3}\right] \\ b_f^* = 200\left[\left(\alpha F_0 + (1-\alpha)F_1\right)^{1/3} - \left(\alpha H_0 + (1-\alpha)H_1\right)^{1/3}\right] \end{cases}$$

Translation (influence de la rugosité)

Transformation spectrale

$$\rho_f(\lambda) = \rho_1(\lambda) + A_0$$

avec A_0 indépendant de la longueur d'onde.

Coordonnées XYZ

$$\begin{cases} X_f = X_1 + A_0 \\ Y_f = Y_1 + A_0 \\ Z_f = Z_1 + A_0 \end{cases}$$

Coordonnées $L^*a^*b^*$

$$\begin{cases} L_f = 116\left(\left(\frac{L_i+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - 16 \\ a_f = 500\left[\left(\left(\frac{a_i}{500} + \frac{L_i+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - \left(\left(\frac{L_i+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3}\right] \\ b_f = 200\left[\left(\left(\frac{L_i+16}{116}\right)^3 + A_0\right)^{1/3} - \left(\left(\frac{L_i+16}{116} - \frac{b_i}{200}\right)^3 + A_0\right)^{1/3}\right] \end{cases}$$

Homothétie (approximation en présence d'une couche de vernis)

Transformation spectrale

$$\rho_f(\lambda) = A_1\rho_1(\lambda)$$

avec A_1 indépendant de la longueur d'onde.

Coordonnées XYZ

$$\begin{cases} X_f = A_1 X_1 \\ Y_f = A_1 Y_1 \\ Z_f = A_1 Z_1 \end{cases}$$

Coordonnées $L^*a^*b^*$

$$\begin{cases} L_f = \sqrt[3]{A_1}\,(L_i + 16) - 16 \\ a_f = \sqrt[3]{A_1}\,a_i \\ b_f = \sqrt[3]{A_1}\,b_i \end{cases}$$

Références bibliographiques

[BIL81] **Billmeyer, FW, Saltzmann,M (1981) :***Principles of color technology.* 2nd ed. Wiley Interscience Publication, New York.

[ELI00] **Elias,M ; Menu M (2000) :** *Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range*, Optics Communications 180, 191-198.

[SEV93] **Seve,R (1993) :** *Problems connected with the concept of gloss.* Col. Res. and Appl. 18, 241-252.

[SEV96] **Seve,R (1996) :** *De l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Masson, Paris.

[SIM03] **Simonot,L ; Elias,M (2003) :** *Color change due to surface state modification*, à paraître dans Col. Res. and appl. en février 2003.

[WYS82] **Wyszecki,G ; Stiles,WS (1982) :** *Color science : Concepts and methods, quantitative Data and Formulae*. 2nd ed. Wiley Interscience Publication, New York.

Conclusions et perspectives

La connaissance des matériaux et des techniques artistiques constitue une partie essentielle des recherches scientifiques au C2RMF. La démarche habituelle est basée dans un premier temps sur des *examens* (visuels, photographiques, microscopiques) et dans un deuxième temps sur des *analyses* (détermination de la composition structurale ou/et élémentaire du matériau). Notre approche a été un peu différente et c'est ce qui fait sa singularité. Il s'est agi en effet de quantifier l'apparence des glacis, soit de caractériser, par des *analyses* physiques, « l'*examen* » visuel d'une peinture à l'huile. « Comment peut-on passer de l'expérience individuelle de la vision des peintures à des perceptions plus collectives qui rendent possibles les champs de la communication et des études ? » Cette thèse permet d'apporter une réponse à la question soulevée par Jean-Pierre Mohen **[MOH02]**. En effet ce qui peut être décrit avec des mots (nom de la couleur, qualification subjectif du brillant ou de la transparence des glacis) a été identifié de manière plus précise et plus objective, c'est-à-dire quantitative.

L'aspect visuel des glacis est si particulier et si saisissant qu'il justifie amplement le sujet de ce travail. Contrairement à ce qui est encore souvent fait, nous ne nous sommes pas limité à étudier cette apparence (coordonnées colorimétriques par exemple) de manière indépendante. Il nous a semblé indispensable de mesurer et de simuler préalablement les grandeurs physiques (spectres de réflectance par exemple) à partir desquelles peuvent se déduire les caractéristiques d'apparence. C'est pourquoi la modélisation de la lumière à l'intérieur d'une couche de glacis constitue la partie la plus importante de la thèse.

Afin d'obtenir tout d'abord un modèle du matériau « glacis », nous avons déterminé les propriétés physiques d'échantillons de glacis réels réalisés par un peintre contemporain à l'aide d'expériences variées dont les résultats se recoupent. De plus, les glacis frais sont fragiles et mettent plusieurs décennies à sécher. Tout prélèvement peut perturber la stratigraphie. Pour cette raison, ainsi que pour transposer les mesures à des œuvres d'art anciennes, nous avons privilégié les méthodes d'analyse non destructives et sans contact. L'identification des grains de pigment a été effectuée par spectrophotométrie. Leur répartition dans la matière picturale a été obtenue par les méthodes PIXE et RBS sur AGLAE. Aucune séparation entre les différentes couches de glacis n'a été observée, par contre la migration des pigments vers la surface externe a été mise en évidence et quantifiée. Il serait intéressant d'étudier la faisabilité d'autres méthodes non destructives pour l'étude stratigraphique des tableaux, par exemple des méthodes acoustiques (Optical Coherent Tomography). Des coupes ont cependant été réalisées notamment par une méthode cryogénique. Les observations obtenues par microscopie optique à réflexion et transmission, par microscopie électronique à balayage et les analyses réalisées par spectrométrie par dispersion d'énergie ont confirmé les résultats précédents. Un modèle de glacis a donc pu être proposé : il s'agit d'une couche constituée de pigments identiques, de fonction de phase isotrope, définis par leur coefficients intrinsèques d'absorption et de diffusion et aléatoirement répartis dans un liant homogène.

Dans le but de modéliser l'interaction lumière-matière à l'intérieur du modèle ci-dessus, des mesures de flux lumineux en goniospectrophotométrie ont été réalisées. Des protocoles expérimentaux adaptés ont été mis en place pour des configurations en rétrodiffusion et bidirectionnelle. Ces méthodes expérimentales sont également non destructives et sans

contact. L'exploitation des résultats a permis de montrer que lorsqu'une couche de glacis est éclairée sous un flux incident collimaté, le flux lumineux recueilli possède les caractéristiques suivantes : un pic spéculaire important comparable à celui obtenu sur une couche de vernis et un facteur de réflectance diffus indépendant de l'angle azimutal et relativement indépendant des angles zénithaux, incident et d'observation, inférieurs à environ 60°. Ce facteur de réflectance varie de manière monotone en fonction du nombre de couches.

Ces données expérimentales permettent de modéliser le trajet de la lumière dans un glacis. Jusqu'ici, seul le modèle de Kubelka-Munk, ne tenant compte que de deux flux diffus totaux perpendiculaires aux interfaces, permettait de modéliser la lumière diffusée par une couche picturale. Ce modèle ne permet pas de prévoir la répartition angulaire de la lumière diffusée. Or la faible concentration de pigments dispersés dans le liant d'un glacis permet de supposer que la diffusion multiple de la lumière y est incohérente. L'équation de transfert radiatif peut donc être appliquée à un tel milieu. Nous avons appliqué une nouvelle méthode de résolution de l'ETR : la méthode de la fonction auxiliaire, l'AFM, pour obtenir la répartition bidirectionnelle des flux recueillis. Par rapport à d'autres méthodes de résolution comparables (N flux et méthode des ordonnées discrètes), l'AFM évite la discrétisation angulaire des flux lumineux ce qui minimise le nombre de variables nécessaires et réduit considérablement les temps de calcul. L'AFM a par ailleurs été récemment validée, par comparaison avec la méthode des ordonnées discrètes, pour des matériaux modèles de fonction de phase plus complexe. La particularité de notre démarche a été d'adapter cette méthode à la réalité picturale : les grains de pigment ne sont pas calibrés et la peinture sur laquelle reposent les couches de glacis est diffusante. Pour cette application, la comparaison des simulations obtenues avec les résultats expérimentaux est excellente et valide la modélisation proposée. Cette méthode de résolution de l'équation de transfert radiatif a également été appliquée aux vernis, considérés comme un cas limite des glacis, sans centre diffusant. Une relation analytique a alors été obtenue. Le cas particulier des vernis est d'un grand intérêt pour les études au C2RMF compte tenu du nombre important d'œuvres vernies analysées au laboratoire. Les résultats obtenus ici ont déjà été utilisés à la demande des restaurateurs ou des ingénieurs du laboratoire pour répondre à leurs questions avant intervention (vernis chargé ou pas, dégradation de vernis, identification de la matière picturale sous un vernis).

La modélisation proposée est suffisamment générale pour être appliquée à d'autres types de couches de peinture (gouache, aquarelle, acrylique). Cela nécessite toutefois que les particules soient suffisamment diluées dans le milieu afin de satisfaire l'hypothèse de diffusion multiple incohérente. L'étude peut être également étendue à d'autres domaines de rayonnement : aux rayonnements ultraviolets (en tenant compte de la fluorescence) ou infrarouges (en tenant compte d'éventuels phénomènes thermiques).

A partir de cette modélisation et des flux lumineux simulés, nous avons pu chiffrer l'apparence visuelle des glacis et sa modification en fonction du nombre de couches apposées. Il a été effectivement possible de décrire quantitativement comment, en partant d'une préparation blanche très lumineuse, les Primitifs Flamands avaient la possibilité de moduler leur couleur en modifiant le nombre de couches superposées. Par comparaison avec d'autres synthèses de la couleur (synthèse additive par fusion optique, mélange pigmentaire), nous avons montré que la technique des glacis était celle qui permettait d'atteindre les saturations de couleur les plus importantes même pour les zones les plus sombres. En outre, le brillant qu'offre une couche de glacis du fait de sa surface externe généralement lisse a été caractérisé et chiffré par trois paramètres (la hauteur du pic spéculaire, sa largeur et le rapport entre les

flux réfléchis dans la direction spéculaire et les flux diffusés). Ces caractéristiques obtenues par simulation ont été comparées aux mesures de couleur et de brillant à la fois sur des échantillons contemporains et sur des œuvres d'art de Primitifs flamands (de Rogier Van der Weyden et de Gérard de Saint-Jean). L'accord obtenu permet de transposer les résultats expérimentaux et simulés aux œuvres d'art anciennes.

En résumé, les aspects novateurs de cette thèse ont été mis en place du fait :

- de la spécificité des mesures sur des œuvres d'art qui nécessitent des caractérisations non destructives et sans contact ;
- de l'étude d'un matériau non conventionnel dont les propriétés optiques ne sont pas connues ;
- de la nécessité, pour décrire précisément l'apparence, de mesures et de modélisations optiques bidirectionnelles ;
- de l'application de la diffusion multiple incohérente de la lumière au domaine de la peinture en utilisant une nouvelle méthode de résolution de l'ETR.

Extensions de l'étude et applications à des œuvres d'art

Il est possible d'envisager des applications directes de ce travail aux œuvres d'art. Si les restaurations sur les glacis, c'est-à-dire directement sur la matière picturale, sont relativement rares, les interventions sur les vernis sont plus fréquentes. A partir des relations établies, l'apparence d'une peinture peut être simulée avant ou après dévernissage en cas de restauration.

Pour obtenir la simulation sur l'ensemble d'un tableau, il est nécessaire de connaître le spectre de réflectance en chaque point. En pratique, cela nécessite un système multispectral d'acquisition. Cette étude fait l'objet d'un projet européen actuellement en cours notamment au C2RMF (projet CRISATEL : numérisation multi-spectrale à haute définition de peintures et simulation de retrait de vernis).

Nous nous sommes intéressés exclusivement à l'influence de l'épaisseur des glacis et du support sur lequel ils étaient posés. En outre, les glacis et vernis étudiés sont uniquement des matériaux récents. L'étude de la modification d'apparence peut être étendue à d'autres techniques picturales et à d'autres problématiques. Il est possible par exemple d'étudier comment l'apparence des œuvres d'art est modifiée par :

- la composition de la couche picturale (liant, charges, mélange pigmentaire).

  Ceci fait l'objet d'une thèse actuellement en cours au C2RMF (*Couleur de la matière picturale, mélange pigmentaire et influence du liant* par Guillaume Dupuis soutenance prévue en 2003).
- le vieillissement.

  Ce problème est essentiel dans la perception que nous avons des œuvres d'art de nos jours. Quelques pistes d'étude peuvent être évoquées :
  - la transparence accrue : en vieillissant, l'indice de réfraction du liant huileux augmente, se rapprochant ainsi de celui des pigments. Ceci a pour conséquence de rendre, généralement involontairement, la couche de peinture plus transparente.
  - le jaunissement des vernis et des liants dû à des réactions d'oxydation.

- la microfissuration des vernis liée à la rétraction locale du film lors de la perte de solvant par évaporation.
- les phénomènes d'embu lorsqu'une peinture à l'huile devient localement mate en raison d'une absorption accélérée ou excessive du liant par une couche sous-jacente.

Pour cette thèse, nous avons considéré une couche de glacis comme un objet optique. C'est sans doute une démarche similaire qui était adoptée plus ou moins instinctivement par les Primitifs Flamands. Une des clés de la compréhension des œuvres d'art du XVe siècle provient justement de la maîtrise de la lumière par les peintres, d'un point de vue technique comme nous l'avons souligné dans cette thèse mais aussi d'un point de vue iconographique (il s'agit, par soucis de réalisme, de représenter tous les effets de la lumière sur les tissus, les métaux, les pierres précieuses…) et enfin d'un point de vue symbolique puisque la lumière possède la même fonction qu'une œuvre d'art : faire le lien entre Dieu et les hommes.

Nous espérons que cette thèse, par sa méthodologie et ses résultats, profitera aux recherches ultérieures, sur la modélisation du trajet des flux lumineux à l'intérieur de la matière picturale, et sur les différentes transformations de l'aspect visuel des œuvres d'art.

[MOH02] **Mohen,JP (2002) :** *La perspective de technè*, Techné 15 "La vision des œuvres" pp. 3-4.

Annexe 1

Mesure de l’apparence visuelle
Couleur, brillant et translucidité

Il nous a semblé important de consacrer une partie indépendante à la mesure de l'apparence visuelle. Il s'agit de répondre à la question : comment mesurer ce que l'on voit ? La difficulté est d'intégrer les différents éléments intervenant dans la perception d'un objet : l'éclairage, les interactions de la lumière avec la matière éclairée, la réception du signal lumineux par l'œil et son interprétation par le cerveau.

Cette annexe dresse un bilan bibliographique des mesures (principes, appareillages et incertitudes de mesures), des caractéristiques et des systèmes de représentation existants pour trois facteurs d'apparence essentiels dans l'aspect visuel des glacis :

- la mesure de la couleur, ou colorimétrie, est déjà bien définie et normée notamment par le comité international de l'éclairage ;
- la mesure du brillant est beaucoup moins normée et consiste, d'un point de vue physique, à caractériser le pic spéculaire ;
- la translucidité est une notion plus difficile à caractériser car, contrairement à la couleur et au brillant, la mesure en un seul point de l'échantillon n'est pas suffisant.

I. Généralités

I.1. L'apparence visuelle

I.1.a. Qu'est ce que l'apparence visuelle ?

On peut définir l'apparence d'un objet par l'aspect que l'on perçoit visuellement de celui-ci. Sève (**[SEV96]** pp. 8-11) définit 5 classes d'apparence : forme, texture, brillant, transparence, couleur. Les premières classes d'apparence sont plus des attributs géométriques et les dernières sont plus liées à la nature de l'objet. Mais ces classes sont loin d'être indépendantes les unes par rapport aux autres.

I.1.b. Quel est l'intérêt de mesurer ce que l'on voit ?

La mesure physique permet d'obtenir une quantification objective de l'apparence. Ainsi on exprime par des nombres ce que le langage aurait beaucoup de difficulté à décrire avec précision. Cela permet aussi de chiffrer les variations d'apparence d'un objet – par exemple au cours du temps – ou bien de comparer l'apparence de deux objets situés dans des lieux différents. La mesure répond en fait à des problèmes que l'œil et le cerveau seuls n'auraient pu résoudre aussi précisément.

I.1.c. Quels sont les domaines d'applications ?

Conservation et restauration d'art

L'apparence constitue la matière première des artistes. Ces derniers utilisent les cinq classes d'apparence citées précédemment. Ils en privilégient parfois une plus qu'une autre. L'exemple du vernis est significatif : il ne sert pas uniquement de couche protectrice, il est aussi volontairement utilisé pour renforcer l'aspect brillant et transparent de l'œuvre. Il en modifie également légèrement la couleur.

La mesure de l'apparence permet au conservateur de faire des choix sur l'exposition d'une œuvre ou sur son éclairage. Pour la conservation préventive, elle permet de suivre les variations de l'apparence au cours du temps. Enfin, le restaurateur peut en tenir compte lors de la réintégration d'une couche picturale.

Domaine industriel

Dans le domaine industriel, le contrôle de l'apparence est très précisément recherché par exemple pour les cosmétiques (rouge à lèvre, coloration pour les cheveux...) ou les peintures de carrosserie. D'une manière plus générale, l'apparence visuelle a un réel impact sur la vente d'un produit quel qu'il soit. La mesure de l'apparence peut permettre d'automatiser le contrôle de l'aspect des produits.

Synthèse d'image

Les mesures d'apparence peuvent servir pour la modélisation en synthèse d'images appliqué pour le cinéma, les jeux vidéos ou les simulateurs de vol. Ces applications, parfois en temps réel, impliquent souvent un compromis entre le réalisme, l'esthétisme et le temps de calcul.

I.2. L'apparence d'un objet n'est pas intrinsèque à celui-ci

I.2.a. Le triplet : illuminant / objet / observateur

L'apparence d'un objet n'est pas intrinsèque à celui-ci. Il dépend également de l'illuminant et de l'observateur.

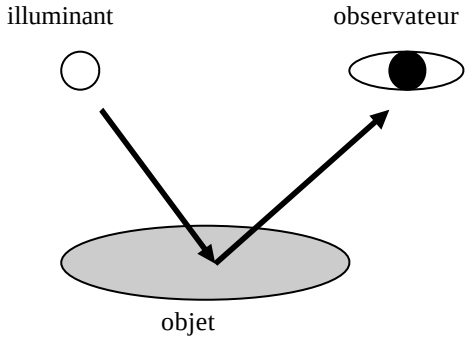


Figure A1. 1 : le triplet : illuminant / objet / observateur

L'apparence est donc, par définition, subjective. Elle dépend du système sensoriel de l'observateur mais aussi de sa mémoire. Elle est conditionnée par l'état physiologique et psychique de la personne. L'aspect culturel a également une grande importance.

Toute mesure d'apparence nécessite donc de préciser l'illuminant et l'observateur considérés ainsi que leurs positions relatives.

I.2.b. Facteur d'échelle

Lorsque l'on observe un objet à un mètre, il peut paraître homogène et se révéler très hétérogène lorsqu'il est observé à 10 cm ou sous une loupe. Le facteur d'échelle est donc essentiel pour la notion d'apparence et en particulier de texture. Si la dimension du motif élémentaire de la texture est beaucoup plus petite que la dimension de la surface éclairée, l'objet apparaît sans texture.

I.3. Quantification physique : la goniospectrophotométrie

Pour mesurer l'apparence d'un objet, plus particulièrement sa couleur et son brillant, il faut caractériser cet objet spectralement et angulairement. C'est le domaine de la goniospectrophotométrie. Il peut être intéressant, comme dans l'introduction de l'article **[FAI90]**, de rappeler la signification des différents termes :

- gonio : se rapporte à la variation d'angle
- spectro : se rapporte à la variation de la longueur d'onde
- photo : se rapporte aux radiations dans le visible [380-780] nm
- mètre : implique une mesure.

On peut faire la distinction subtile entre goniospectrophotométrie (mesure de spectres à plusieurs angles) et la spectrogoniophotométrie (mesure de la variation angulaire en réflexion pour plusieurs longueurs d'onde).

La caractérisation physique de l'objet dépend des paramètres suivants :

- la longueur d'onde ;
- 2 degrés de liberté d'angles + angle solide pour l'illuminant ;
- 2 degrés de liberté d'angles + angle solide pour l'observateur.

Notation des angles

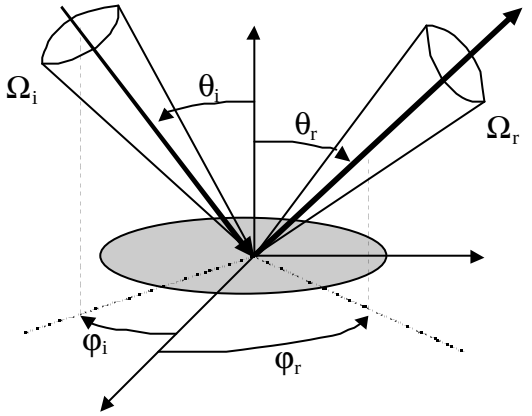


Figure A1. 2 : goniospectrophotométrie - Notation des angles

On appelle (θ_i, φ_i), les angles d'illumination et (θ_r, φ_r), les angles de réception ou d'observation. Dans le cas général, les angles zénithaux θ sont toujours déterminés par rapport à la normale de l'échantillon. Par exemple, pour la rétrodiffusion : $\theta_r = \theta_i$ et $\varphi_r = \varphi_i$, pour la direction spéculaire : $\theta_r = \theta_i$ et $\varphi_r = \varphi_i + 180°$.

Les angles solides d'illumination et de réception sont notés respectivement Ω_i et Ω_r. Par intégration angulaire obtenue en pratique à l'aide d'une sphère intégrante (cf. II.3), l'éclairage, qualifié alors de « diffus », peut provenir de l'ensemble des directions (θ_i, φ_i). Il en est de même pour l'observation qui peut être moyennée sur l'ensemble des angles (θ_r, φ_r) possibles.

Par la suite, nous présentons la caractérisation des trois classes d'apparence suivantes : couleur, brillant et translucidité.

II. Mesure de la couleur

Lorsque les paramètres angulaires sont fixés, la réponse spectrale de l'objet permet de déterminer sa couleur. Cette classe d'apparence qu'est la couleur a été très étudiée dans les siècles passés aussi bien par son aspect scientifique que philosophique. Cependant la colorimétrie n'a été réellement structurée et normalisée qu'à partir de 1931 par la CIE. Rapidement adoptés par l'industrie, les systèmes colorimétriques connaissent aujourd'hui encore de nouveaux développements et perfectionnements.

II.1. Principe

La couleur dépend de l'objet considéré mais aussi de l'illuminant et de l'observateur. Ces éléments sont caractérisés par leurs réponses spectrales :

- spectre de réflectance $R(\lambda)$ pour l'objet mesuré par un spectrophotomètre ;
- puissance spectrale $E(\lambda)$ pour l'illuminant

  Certains illuminants sont standardisés par la CIE :

illuminants standardisés	type de source	température de couleur
illuminant A	source à incandescence (lampe à filament de tungstène)	2856 K
illuminant B	lumière directe du jour	4874 K
illuminant C	lumière moyenne du jour	6500 K
illuminant D65	lumière moyenne du jour + définition dans le proche UV	6500 K

Tableau A1. 1 : illuminants standardisés par la CIE

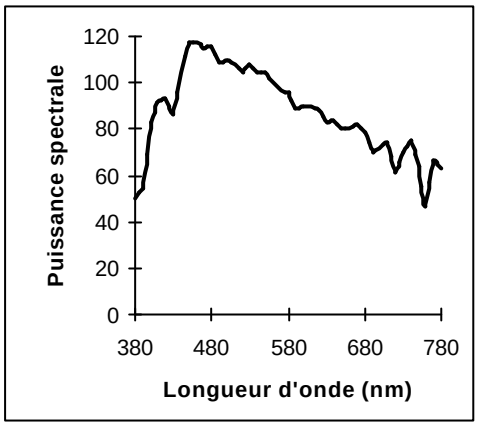
  Il existe également des illuminants F correspondants à des lampes fluorescentes. L'illuminant D65 est le plus couramment utilisé.

- fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ liées aux sensibilités spectrales des trois récepteurs rétiniens pour l'observateur. Ces fonctions ont été normalisées par la CIE pour un observateur « standard » :

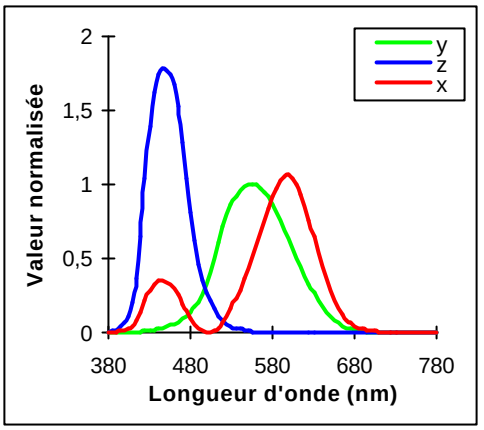
observateur standard CIE1931	champ visuel de 2°
observateur standard CIE1964	champ visuel de 10°

Tableau A1. 2 : observateurs standardisés par la CIE

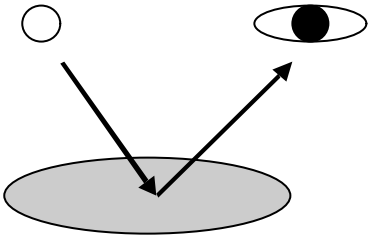
  En pratique, ces grandeurs ont été obtenues en faisant effectuer à un nombre important d'observateurs des égalisations colorimétriques pour des couleurs monochromatiques sur tout le spectre visible à partir de trois primaires rouge, vert et bleu.

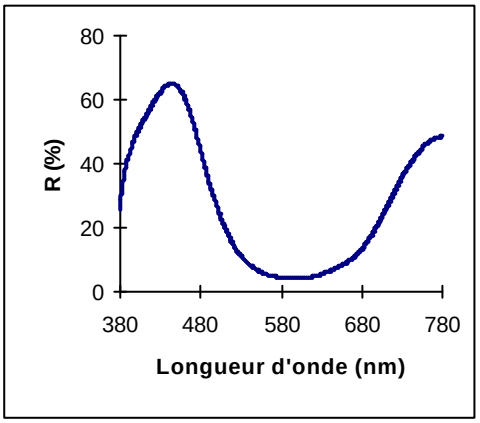


Puissance spectrale E(l)
Illuminant D65 standardisée par la CIE



Sensibilités spectrales $\bar{x}(l), \bar{y}(l)$ et $\bar{z}(l)$
Observateur standard CIE1931





Spectre de réflectance R(l)
Exemple : bleu outremer

Figure A1. 3 : exemple de réponses spectrales - Triplet illuminant/objet/observateur

II.2. Espaces colorimétriques

Du fait des trois types de récepteurs rétiniens, la couleur peut être représentée dans un espace à 3 dimensions. Il existe de nombreux espaces colorimétriques, certains étant destinés à des applications précises (vidéo, imprimerie, ...). De nombreux ouvrages traitent de ce sujet, par exemple **[SEV96]** chap. 3: *Colorimétrie de base* pp. 66-123. Seuls les systèmes XYZ et $L^*a^*b^*$ normalisés par la CIE seront présentés ici.

II.2.a. Espace XYZ

Les coordonnées de ce système proposé par la CIE en 1931, se calculent à partir des différentes réponses spectrales : R(λ), E(λ) et $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$.

$$X = k\int_{visible} R(\lambda)E(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda$$
$$Y = k\int_{visible} R(\lambda)E(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda$$
$$Z = k\int_{visible} R(\lambda)E(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

Avec le facteur de normalisation $k = \dfrac{100}{\int_{visible} E(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda}$

II.2.b. Espace $L^*a^*b^*$

Les coordonnées de ce système proposé par la CIE en 1976 reprennent la perception des couleurs au niveau du cerveau. En effet, les réponses des récepteurs rétiniens à un signal lumineux sont transmises au cerveau par le nerf optique en subissant un codage en paires antagonistes :

- paire noir/blanc : coordonnée L^* ;
- paire vert/rouge : coordonnée a^* ;
- paire bleu/jaune : coordonnée b^*.

L^*, a^* et b^* peuvent être calculées à partir des coordonnées XYZ :

$$\begin{cases} L^* = f\left(\dfrac{Y}{Y_B}\right) \\ a^* = \dfrac{500}{116}\left[f\left(\dfrac{X}{X_B}\right) - f\left(\dfrac{Y}{Y_B}\right)\right] \\ b^* = \dfrac{200}{116}\left[f\left(\dfrac{Y}{Y_B}\right) - f\left(\dfrac{Z}{Z_B}\right)\right] \end{cases}$$

Avec $f(A) = 116A^{1/3} - 16$ si $f(A) \geq 8$

$f(A) = \left(\dfrac{29}{3}\right)^3 A$ si $f(A) \leq 8$ (correction de Pauli)

et X_B, Y_B, et Z_B coordonnées X,Y, Z du blanc de référence (R(λ)=1 pour tout le visible) pour l'illuminant choisi. On a en particulier Y_B=100.

L'espace $L^*a^*b^*$ présente de plus l'avantage d'être relativement uniforme. On peut alors définir une distance colorimétrique – ou écart de couleur – ΔE à l'aide de la norme euclidienne :

$$\Delta E = \sqrt{\left(L_2^* - L_1^*\right)^2 + \left(a_2^* - a_1^*\right)^2 + \left(b_2^* - b_1^*\right)^2}$$

On estime qu'un écart de couleur est perceptible lorsque $\Delta E>1$. On peut ensuite définir un critère d'acceptabilité, c'est-à-dire l'écart de couleur maximal autorisé par rapport à une référence connue. Dans le cadre industriel du contrôle qualité, les différences de couleur ΔE inférieures à une ou deux unités sont généralement acceptées.

L^*, a^*, b^* sont des coordonnées cartésiennes mais on peut aussi définir des coordonnées cylindriques : L^* (clarté), C^* (chroma) et h^* (angle de teinte) avec $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ et $h^* = \mathrm{atan}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$

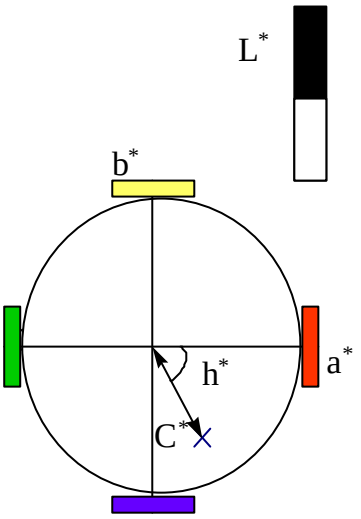


Figure A1. 4 : représentation de l'espace $L^*a^*b^*$: axe de clarté L^* + plan chromatique (a^*,b^*) en coordonnées cartésiennes ou (C^*,h^*) en coordonnées cylindriques

II.2.c. Autres systèmes

L'espace $L^*a^*b^*$ est très largement utilisé en particulier au C2RMF. Cependant, la recherche en colorimétrie évolue afin de proposer des systèmes qui prennent en compte le plus grand nombre de phénomènes physiologiques :

- D'autres systèmes ont été proposés afin d'avoir un espace colorimétrique parfaitement uniforme. Mais la solution adoptée pour corriger les faibles imperfections d'uniformité de l'espace $L^*a^*b^*$ est plutôt de modifier les formules d'écart de couleur. C'est par exemple le cas avec la recommandation CIE94 (cf. **[SEV96]** chap. 4 : *Colorimétrie des différences* pp. 124-168).
- Le système CIECAM97s **[SEV99]** permet de prendre en compte un certain nombre de phénomènes d'adaptation visuelle (phénomènes qui permettent au système visuel de « s'adapter » à l'environnement général du champ de vision).
- Les systèmes ci-dessus couvrent le domaine de vision diurne (photopique) pour laquelle les 3 types de cellules photosensibles appelées cônes sont actifs. En vision nocturne (scotopique), d'autres cellules appelés bâtonnets sont sensibles à la lumière. En vision crépusculaire (mésopique), cônes et bâtonnets sont plus ou moins actifs.

Certaines modélisations permettent de prendre en compte ces trois domaines de vision **[HUN91]** pp. 25-29.

- Les développements de la physiologie visuelle ont permis la mise en place de « primaires physiologiques ». Ainsi a été développée la spécification LMS, équivalente pour le calcul au système XYZ mais mieux adaptée pour la résolution de problèmes tels que le métamérisme lié à l'observateur ou pour la simulation de défauts chromatiques de la vision de type daltonisme (cf. **[VIE00]**).

II.3. Instrumentation

La puissance spectrale de l'illuminant et les sensibilités spectrales de l'observateur étant la plupart du temps standardisées, la mesure de la couleur repose sur la mesure du spectre de réflectance.

Les colorimètres tristimulaires fournissent, à l'aide de filtres, directement les coordonnées X, Y et Z. Mais ces appareils sont de moins en moins utilisés au profit des spectrophotomètres. Le spectre de réflectance est alors obtenu généralement à l'aide d'un réseau qui disperse la lumière réfléchie (ou transmise) sur un ensemble de photodétecteurs.

En pratique, tous les paramètres angulaires présentés au § I.3 sont fixés. On enregistre la réponse d'un noir « parfaitement » absorbant afin d'éliminer le bruit de fond, i.e. les lumières parasites. Le spectre de réflectance d'un échantillon est obtenu en normalisant la luminance diffusée par cet échantillon par la luminance obtenue dans les mêmes conditions pour un blanc de référence. Le Spectralon® de Labsphere est par exemple utilisé au C2RMF ; c'est du teflon compacté de très bon niveau de réflectance et particulièrement stable notamment à la température ou à la lumière. Cet étalon est certifié avoir un facteur de réflectance supérieur à 99 % dans le domaine du visible.

La réponse spectrale de l'échantillon permet ensuite de déterminer ses coordonnées colorimétriques. Les valeurs imposées de θ_i et θ_r définissent la géométrie de la mesure. Les géométries normalisées par la CIE sont :

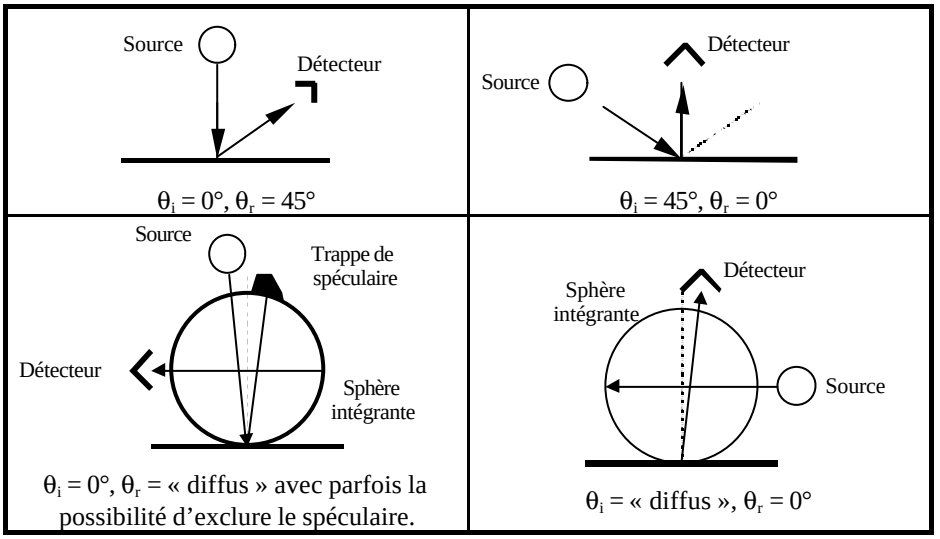


Tableau A1. 3 : configurations géométriques standardisées par la CIE pour les mesures colorimétriques

Les géométries 0°/45° et 45°/0° ont l'avantage de ne pas prendre en compte la réflexion spéculaire. Pour les géométries 0°/diffus et diffus/0°, la réflexion spéculaire est incluse dans la mesure. Un dispositif (trappe de spéculaire) permet parfois de l'éliminer. La partie « diffuse » de la mesure (illumination ou réception) est assurée par une sphère d'intégration, sphère revêtue à l'intérieur d'un matériau blanc de haut niveau de réflectance.

Cependant, d'autres géométries non normalisées existent, en particulier la rétrodiffusion particulièrement adaptée pour des mesures par fibre optique sans contact et éventuellement dans des cavités (endoscopie). Cette configuration permet de réaliser un appareil très compact donc portable (cf. partie 2 § III.1.a).

II.4. Incertitudes

D'un point de vue métrologique, il est important de préciser les incertitudes liées à la mesure de la couleur. Pour cela, il faut préalablement analyser les différentes sources d'erreurs spectrales.

II.4.a. Précision et répétabilité

On distingue classiquement les erreurs systématiques (écarts par rapport à la valeur « vraie ») et les erreurs aléatoires (dispersion statistique des mesures dans des conditions expérimentales identiques). Leurs évaluations permettent de caractériser respectivement la précision de l'appareil et la répétabilité des mesures. Il est intéressant de pouvoir quantifier les erreurs systématiques afin de les corriger. Mais cela est possible essentiellement dans des laboratoires de métrologie possédant en particulier des étalons primaires. Pour les autres laboratoires, à partir d'une précision correcte, c'est en général plutôt une bonne répétabilité qui est recherchée.

On adopte, par la suite, la démarche de Robertson (**[ROB66]**), en présentant les différentes sources d'erreurs, chacune pouvant être systématique ou aléatoire.

II.4.b. Erreurs spectrales

De nombreux articles (**[ROB66], [BER88], [REN94], [BER96]**) - en particulier du Munsell Color Science Laboratory de New York - ont présenté les différentes sources d'erreurs des mesures spectrophotométriques. Pour la plupart, elles sont liées à des défauts soit de l'échelle photométrique (α_i), soit du positionnement et de la résolution en longueur d'onde (β_i). En outre, les erreurs liées à l'aspect numérique du signal peuvent être incluses dans les coefficients α_i (erreurs de quantification) ou β_i (erreurs d'échantillonnage).

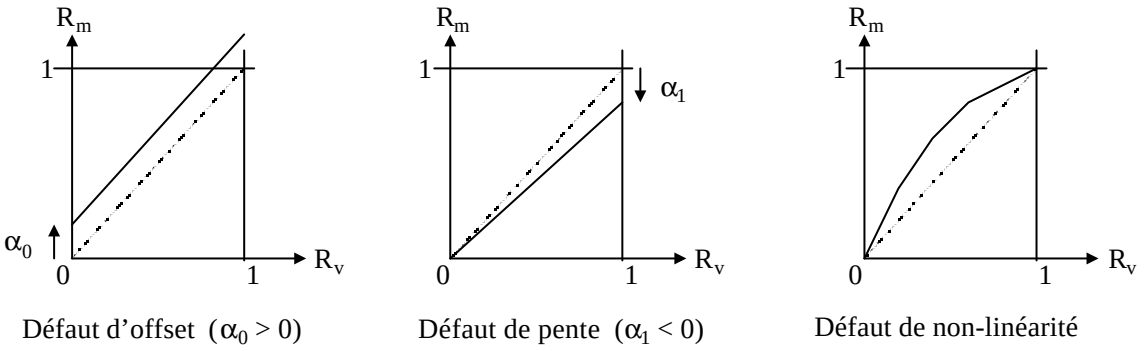


Figure A1. 5 : facteur de réflectance mesuré R_m en fonction du facteur de réflectance vrai R_v
Défauts de l'échelle photométrique
Courbe idéale en pointillé - Courbe réelle en trait plein

Sources d'erreurs		DR (systématique) ou s_R (aléatoire)
Défaut de l'échelle photométrique	Défaut d'offset lié à des lumières parasites ou à une mauvaise prise en compte du courant d'obscurité	α_0
	Défaut de pente lié au blanc de référence : parce qu'il n'est pas parfait ou parce qu'il a dérivé depuis sa calibration initiale	$\alpha_1 R_m(\lambda)$
	Défaut de non-linéarité lié à la non-linéarité des détecteurs	$\sum_{i=2}^{+\infty} \alpha_i R_m^i(\lambda)$ *
Défaut en longueur d'onde	Décalage en longueur d'onde	$\beta_1 dR_m(\lambda)/d\lambda$
	Résolution en longueur d'onde	$\sum_{i=2}^{+\infty} \beta_i \left(d^i R_m(\lambda) / d\lambda^i \right)$ **

Tableau A1. 4 : sources d'erreurs spectrophotométriques
R_m : facteur de réflectance mesuré
ΔR : différence entre les facteurs de réflectance vrai et mesuré (erreurs systématiques)
σ_R : écart type des variations du facteur de réflectance (erreurs aléatoires)

Les coefficients α_i et β_i peuvent dépendre, le cas échéant, de la longueur d'onde

Comment estimer ces coefficients ?

Pour les coefficients α_i (sans dimension) liés aux défauts de l'échelle photométrique, il est nécessaire d'avoir des étalons calibrés (noir pour α_0, blanc de référence pour α_1 et étalons couvrant l'ensemble des valeurs photométriques possibles pour les autres α_i). Pour les coefficients β_i (de dimension m^i) liés aux défauts en longueur d'onde, il faut exploiter les réponses d'une lampe à spectre de raies étalonnée en longueur d'onde (Argon – Mercure

* Berns et Petersen **[BER88]** utilisent une approximation quadratique du type $\alpha_2(1- R_m(\lambda))R_m(\lambda)$. Reniff **[REN94]** utilise des coefficients de non-linéarité jusqu'à l'ordre 5.

** On se limite généralement à un développement limité à l'ordre 2 estimé par exemple à partir d'une réponse impulsionnelle triangulaire **[ROB66]**.

par exemple). A partir de la réponse connue d'un ou plusieurs matériaux standards (tuiles céramiques du NPL par exemple), les coefficients α_i et β_i peuvent être estimés par régression comme le proposent les articles précédemment cités (**[ROB66], [BER88], [REN94], [BER96]**).

II.4.c. Propagation des incertitudes pour les coordonnées colorimétriques

A partir des incertitudes sur le spectre de réflectance, il est possible de déterminer les incertitudes sur les coordonnées colorimétriques (**[FAI91], [BUR97]**). Il est nécessaire pour cela de distinguer les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires.

	Erreurs systématiques	**Erreurs aléatoires**
Incertitude sur R	$\Delta R(\lambda)$	Variance $\sigma_R(\lambda)$
Incertitudes sur les coordonnées XYZ (exemple pour X)	$\Delta X = k\int_{visible} \Delta R(\lambda)E(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda$	$\sigma_X^2 = k^2\int_{visible} \sigma_R^2(\lambda)E^2(\lambda)\bar{x}^2(\lambda)d\lambda$ $\sigma_{XY}^2 = k^2\int_{visible} \sigma_R^2(\lambda)E^2(\lambda)\bar{x}(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda$
Incertitudes sur $A^*=f(X,Y,Z)$ où $A^*=L^*, a^*, b^*$.	$\Delta A^* = \left(\frac{\partial A^*}{\partial X}\right)\Delta X + \left(\frac{\partial A^*}{\partial Y}\right)\Delta Y + \left(\frac{\partial A^*}{\partial Z}\right)\Delta Z$	$\sigma_{A^*}^2 = \left(\frac{\partial A^*}{\partial X}\right)^2\sigma_X^2 + \left(\frac{\partial A^*}{\partial Y}\right)^2\sigma_Y^2 + \left(\frac{\partial A^*}{\partial Z}\right)^2\sigma_Z^2 + 2\left\{\left(\frac{\partial A^*}{\partial X}\right)\left(\frac{\partial A^*}{\partial Y}\right)\sigma_{XY}^2 + \left(\frac{\partial A^*}{\partial X}\right)\left(\frac{\partial A^*}{\partial Z}\right)\sigma_{XZ}^2 + \left(\frac{\partial A^*}{\partial Y}\right)\left(\frac{\partial A^*}{\partial Z}\right)\sigma_{YZ}^2\right\}$

Tableau A1. 5 : propagations des incertitudes spectrales aux coordonnées colorimétriques

Les expressions de la variance de X, σ_X^2 et de la covariance entre X et Y, σ_{XY}^2 sont valables si l'on suppose les valeurs de $R(\lambda)$ pour différentes longueurs d'onde décorrélées.

NB : Pour les erreurs systématiques, il est possible d'avoir des relations analytiques simples pour les cas suivants (α_0 et α_1 indépendants de la longueur d'onde) :

- $\Delta R(\lambda)=cste=\alpha_0$, alors : $\Delta X=\alpha_0 X_B$ avec X_B, la coordonnée X du blanc de référence.
- $\Delta R(\lambda)=\alpha_1 R(\lambda)$, alors : $\Delta X=\alpha_1 X$.

Il faut ajouter les erreurs liées à l'intégration numérique des réponses spectrales et tenir compte du pas d'échantillonnage, de l'interpolation éventuelle du spectre et de la méthode d'intégration (cf. **[SEV96]** pp. 203-207).

II.4.d. Erreurs de reproductibilité

Aux erreurs systématiques et aléatoires s'ajoutent les erreurs de reproductibilité qui sont liées à de légères modifications expérimentales. Elles quantifient la robustesse du système. Elles dépendent de la conception de l'appareil mais aussi du protocole expérimental.

- Les réponses spectrales du blanc de référence et de l'échantillon doivent être enregistrées dans des conditions les plus proches possibles (niveau d'éclairement, positions relatives des différents éléments de l'appareillage…).
- Les lumières parasites doivent être limitées. On peut les soustraire en enregistrant la réponse d'un matériau parfaitement absorbant.

- La réponse du blanc de référence doit être enregistrée régulièrement afin de compenser d'éventuelles variations temporelles de la source lumineuse.

Ces considérations de bon sens ne sont pas toujours faciles à mettre en place en pratique, surtout si la mesure doit être effectuée en dehors du laboratoire.

La colorimétrie est à présent une science bien établie utilisée de manière routinière en industrie et en laboratoire. Ceci constitue déjà une prouesse pour un domaine intégrant à la fois des aspects physiques et des aspects physiologiques. Toutefois, de nombreux articles témoignent des perfectionnements possibles de cette science pour décrire plus précisément les nombreux mécanismes physiologiques mis en œuvre dans la perception de la couleur.

D'un point de vue métrologique, les spectrophotomètres sont les instruments les plus utilisés. Les performances des appareils les plus courants se rapprochent de celles de l'œil en résolution (typiquement 1 nm). Mais surtout, contrairement à l'homme, leur « mémoire des couleurs » est infaillible. Il est ainsi possible de comparer précisément les couleurs d'objets séparés géographiquement ou temporellement. Un des points limitant est sans doute les difficultés de comparaisons inter-instrumentales. En particulier, les étalons ne sont caractérisés que par des mesures dans quelques configurations géométriques conseillées par la CIE. La configuration en rétrodiffusion utilisée pour les mesures sur des œuvres d'art n'est, par exemple, pas standardisée. D'une manière plus générale, il nous semble que les étalons pour la colorimétrie devraient être caractérisés par des mesures bidirectionnelles. Cela faciliterait en outre la compréhension de la dépendance entre la couleur et le brillant.

III. Mesure du brillant

La quantification du brillant est beaucoup moins standardisée que celle de la couleur. D'un point vue physique, il s'agit de caractériser le flux réfléchi autour de la direction spéculaire. Une première approche consiste à effectuer des mesures pour un certain nombre de configurations géométriques souvent propres au matériau étudié. Une caractérisation plus précise de la forme et de la taille du pic spéculaire est possible grâce au développement des mesures et des simulations bidirectionnelles.

D'un point de vue physiologique, si la plupart des mécanismes de la perception du brillant sont connus et expliqués, aucun système de représentation cohérent et unificateur n'a pu, à ce jour, être proposé.

III.1. Caractérisation du brillant

III.1.a. Tentative de définition

Le brillant est défini par la CIE comme "un attribut d'apparence par lequel des points de haute luminosité sur un objet sont perçus comme superposés à sa surface à cause des propriétés de réflexion directionnelle sur cette surface" (CIE 845-04-73). Cette définition est très liée à la notion de perception. Comme les termes ne sont pas suffisamment distincts, la confusion existe souvent entre ce brillant "perçu" et le brillant spéculaire plus directement mesurable. Ce dernier est lui-même objet de diverses interprétations. C'est pourquoi la CIE (**[CHR86]**) distingue la réflexion spéculaire en accord avec les lois optiques pour la réflexion et le brillant spéculaire, « luminance de surface perçue associée à la réflexion spéculaire ». Sève **[SEV93]** fait un très bon bilan des travaux essayant de relier les aspects perceptif et physique notamment à l'aide d'analyses multidimensionnelles.

L'œil humain arrive à distinguer un grand nombre de nuances du brillant. Quelques unes d'entre elles ont été associées à un nom et permettent d'établir une échelle subjective. Ces distinctions peuvent se faire d'abord d'un point de vue quantitatif : mat / satiné / brillant. Mais les différences sont également d'ordre qualitatif. Ainsi, une surface peut être scintillante, perlée, nacrée, métallisée... La représentation du brillant doit sans doute faire appel à un espace multidimensionnel.

III.1.b. Le triplet illuminant - objet - observateur

De manière analogue à la couleur, le brillant n'est pas intrinsèque à l'objet. Il dépend plus globalement du triplet illuminant - objet - observateur.

- L'illuminant intervient de manière sensible : suivant que l'éclairement est diffus ou directionnel, un objet pourra paraître mat ou brillant.
- Le brillant d'un objet dépend en grande partie de la nature du matériau et surtout de son état de surface.
- Tous les observateurs ne perçoivent pas le brillant d'un objet de la même manière. Leur perception dépend de leurs caractéristiques physio-psychologiques.

Certains articles **[CZE76], [SEV93], [McC98]** soulignent l'importance souvent sous-estimée de la vision binoculaire. De plus, de façon plus sensible encore que la couleur, l'aspect brillant d'un objet peut être complètement différent selon qu'on l'observe à une distance de plusieurs mètres ou de quelques centimètres.

Enfin la géométrie d'illumination - observation est très importante. Cela comprend les angles (θ_i, φ_i) et (θ_r, φ_r) mais aussi les angles solides Ω_i et Ω_r.

III.2. Mesures du brillant

III.2.a. Les différents paramètres

Les études limitent souvent le problème en considérant des angles solides imposés. Cinq paramètres sont à considérer : la longueur d'onde λ, les angles d'incidence θ_i et φ_i et les angle de réception θ_r et φ_r.

La longueur d'onde peut être imposée si l'on a vérifié que la forme du spectre n'est pas modifiée par un changement angulaire (absence de « gonio-chromatisme » **[McC96]**). On peut choisir par exemple une longueur d'onde médiane du visible (≈ 550 nm) ou une longueur d'onde correspondant à un maximum du spectre. Il est possible également de considérer un flux lumineux limité à un domaine spectral (l'ensemble du visible [380-780] nm par exemple) ou des grandeurs qui dépendent de ce flux : la coordonnée Y du système XYZ ou la clarté L^* du système $L^*a^*b^*$, par exemple.

Généralement, les angles d'incidence (θ_i, φ_i) sont de plus imposés par la géométrie de l'appareil. L'indicatrice de diffusion $I=f(\theta_r, \varphi_r)$ pour λ et (θ_i, φ_i) donnés sera alors significative. Pour des études plus simples limitées au plan d'incidence, la courbe $I=f(\theta_r)$ pour λ et θ_i donnés et pour $\varphi_i = \varphi_r = 0°$ sera étudiée.

Dans le but toujours de réduire les données et de représenter le brillant uniquement par quelques valeurs, deux stratégies sont possibles : faire quelques mesures bien choisies ou analyser l'indicatrice de diffusion à l'aide de quelques grandeurs discriminantes.

III.2.b. Quelques mesures bien choisies

La mesure du seul spéculaire et surtout pour un seul angle d'incidence s'est avérée largement insuffisante pour décrire le brillant. Il faut étendre l'étude du spéculaire pour plusieurs angles d'illumination et réaliser des mesures de part et d'autre de la direction spéculaire.

Mesures du spéculaire

Ces mesures permettent de distinguer quantitativement différentes sortes de brillant. Sève **[SEV93]** pense que trois choix d'angles sont nécessaires parmi les suivants : 0°, 13.5°, 20°, 30°, 45°, 60°, 75°, 85°. Il recommande le choix de 30° pour les surfaces à brillant élevé, 60° pour les surfaces satinées, 75° pour les surfaces mates. Il ajoute 85° pour le cas du *sheen* (forte réflexion en lumière rasante). Filosa **[FIL95]** propose 20°, 60° et 85° et précise que des géométries spécifiques existent pour l'industrie : 45° pour les céramiques et les plastiques, 75° pour le papier.

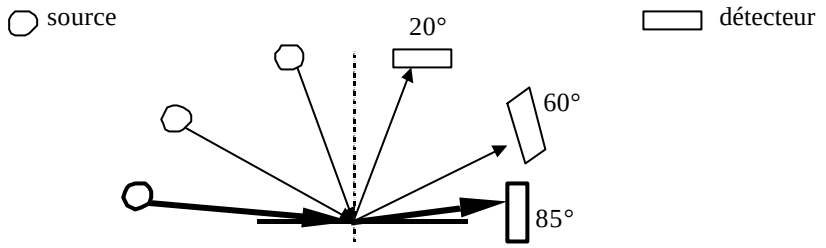


Figure A1. 6 : exemple de mesures du spéculaire à 20°, 60° et 85° (pour le *sheen*)

Mesures au voisinage du spéculaire

Ces mesures servent à caractériser la forme du pic provoqué par la réflexion spéculaire. Hunter (cf. **[HUN87]** p.286) distingue :

Terme anglais (et français quand un équivalent non équivoque existe)	**Ecart angulaire** de part et d'autre de la direction spéculaire
distinctness of image (netteté)	0,3°
bloom	2°
haze (voile)	5°
diffuseness	15°

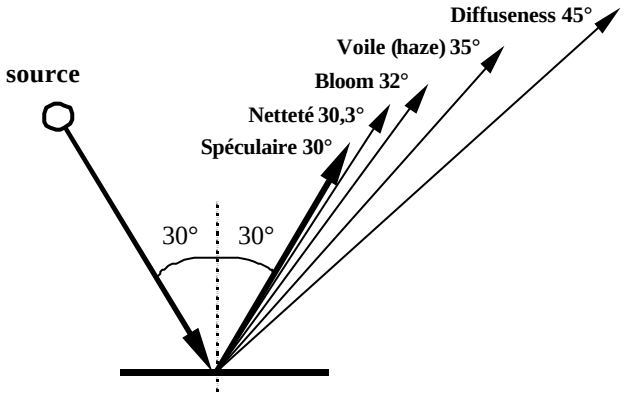


Figure A1. 7 : exemple de mesures au voisinage du spéculaire - Incidence à 30°

Pour caractériser les peintures métalliques, il faut regarder sur des angles plus larges par rapport au spéculaire. Leroy **[LER95]** et surtout McCamy **[McC96]** dressent un historique des différents angles proposés (20°, 25°, 45°, 70°, 75°, 110°…) par rapport à la direction spéculaire.

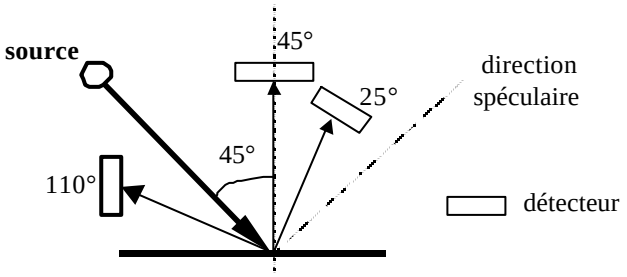


Figure A1. 8 : exemple de mesures pour peintures métalliques - Incidence à 45°
Attention : les angles sont donnés par rapport à la direction spéculaire

Rapport entre les flux spéculaire et diffus

Il s'agit de mesurer le brillant de contraste. Pour un angle d'incidence donné, il faut effectuer une mesure dans la direction spéculaire et une mesure du diffus à un angle suffisamment éloigné. Le brillant de contraste est alors égal au rapport entre le flux spéculaire et le flux diffus.

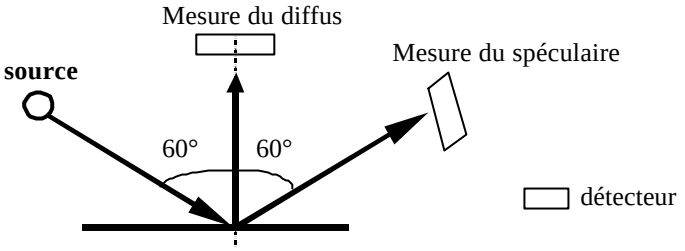


Figure A1. 9 : exemple de mesure du brillant de contraste - Incidence à 60°
Mesure du spéculaire à 60° et du diffus à 0°

III.2.c. Analyse de l'indicatrice de diffusion

Certains chercheurs **[PEL71]**, **[ROI91]** ont essayé de caractériser l'indicatrice de diffusion pour des angles d'incidence donnés. Les grandeurs retenues sont la hauteur du pic lié au spéculaire et sa largeur à mi-hauteur. Mais les études montrent que ces critères ne sont pas assez discriminants : il faut ajouter une grandeur supplémentaire, par exemple le rapport du diffus du matériau avec le diffus d'un blanc Lambertien parfait.

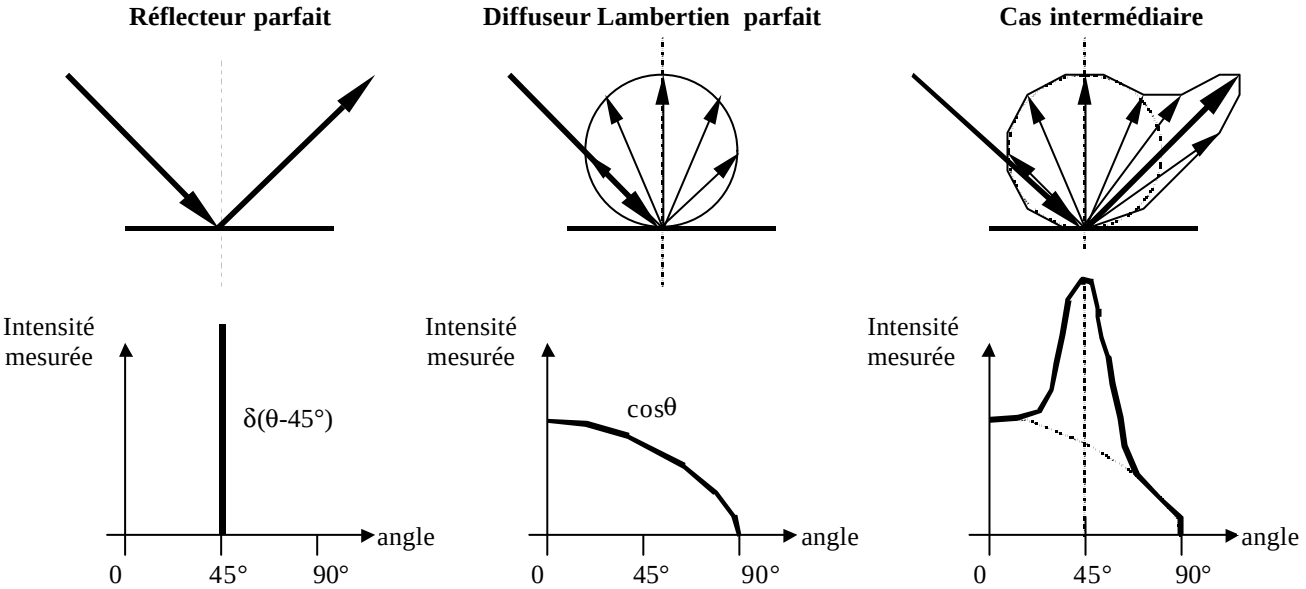


Figure A1. 10 : exemples d'indicatrice de diffusion - Incidence à 45°

III.2.d. Aspect binoculaire

Comme le signalent certains articles **[CZE76]**, **[SEV93]**, **[McC98]**, l'aspect binoculaire est important dans la perception du brillant. Ainsi pour caractériser plus finement ce que l'on perçoit, il ne faut pas une mais deux indicatrices de diffusion : une pour chaque œil. Pour certaines configurations, les deux courbes sont confondues (l'œil gauche et l'œil droit voient la même chose). Dans d'autres cas, il y a « conflit » entre les deux yeux : le cerveau ne réalise pas un mélange entre les deux perceptions mais hésite d'où une sensation de scintillement que McCamy **[McC98]** nomme lustre binoculaire.

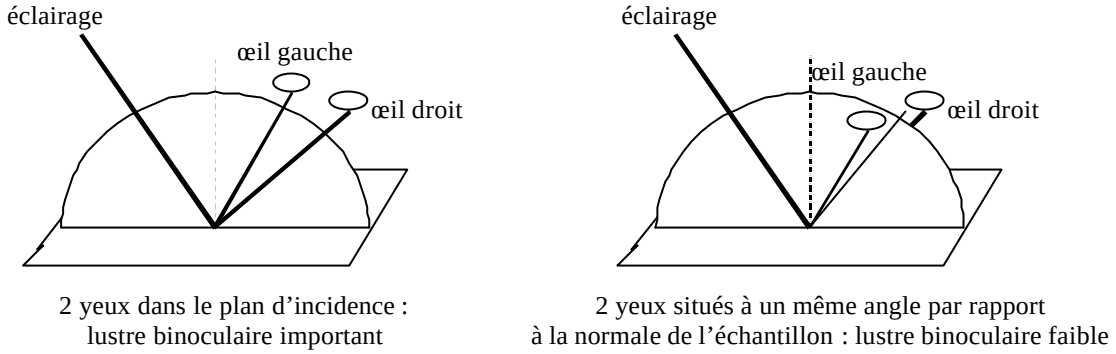


Figure A1. 11 : importance du lustre binoculaire selon la configuration d'observation [McC98]

Lorsque les deux yeux sont dans le plan d'incidence, les indicatrices de diffusion sont décalées angulairement.

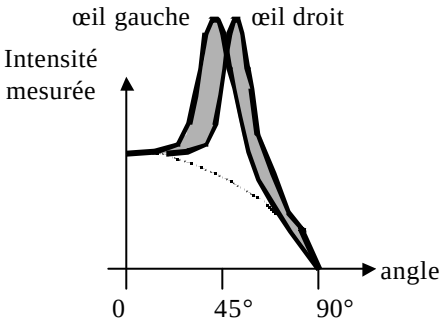


Figure A1. 12 : indicatrices de diffusion perçues par chaque œil – Incidence 45°
(2 yeux sont dans le plan d'incidence) - Pour les zones grisées, il y a conflit entre ce que perçoivent les deux yeux : effet de lustre binoculaire

III.3. Propriétés physiques et géométriques du pic spéculaire

Nous insistons dans les paragraphes suivants sur les propriétés physiques et géométriques du pic spéculaire et en particulier sur la variation de la forme du pic (hauteur et largeur) en fonction de l'angle d'incidence.

III.3.a. Les caractéristiques du pic spéculaire dépendent de l'état de surface

Les caractéristiques du pic spéculaire sont particulièrement liées à l'état de surface. Pour un même matériau, plus la surface est rugueuse, plus le nombre de pentes très inclinées augmente et donc plus la lumière est réfléchie en dehors de la direction spéculaire. Le pic spéculaire est alors plus large mais moins haut.

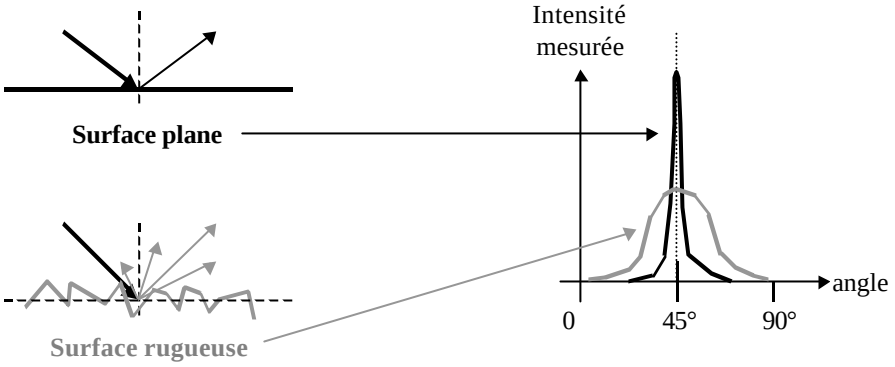


Figure A1. 13 : réflexion par une surface plane et par une surface rugueuse.
Pic spéculaire – Incidence 45°

Il est ainsi possible de relier des mesures goniophotométriques à des mesures de rugosité **[ELI00]**. Mady Elias relie en particulier la largeur du pic obtenue en rétrodiffusion au rapport entre la rugosité r.m.s. et la longueur de corrélation de la surface. De plus, si on néglige les variations de l'indice de réfraction dans le domaine du visible, on peut considérer la partie spéculaire comme indépendante de la longueur d'onde.

III.3.b. Variation de la hauteur du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence

C'est une conséquence de la loi de Fresnel pour une onde non polarisée.

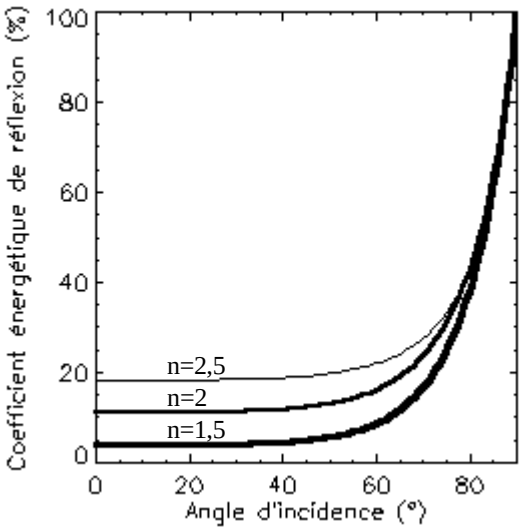


Figure A1. 14 : coefficient énergétique de réflexion en fonction de l'angle d'incidence d'après la loi de Fresnel pour différents indices de réfraction

L'augmentation est surtout sensible à partir de 50°. Cette loi montre également qu'il y a une augmentation de la hauteur du pic avec l'indice relatif de réfraction. Il est également possible de prendre en compte les effets de la polarisation **[BUD79]**.

III.3.c. Variation de la largeur du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence

Nous détaillons ici l'étude de la variation de la largeur du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence car cet aspect a été très peu développé dans les travaux scientifiques antérieurs.

Nous supposons, comme le fait Sève **[SEV01]**, que l'échantillon n'est pas parfaitement plan et que toutes les normales sont situées dans un angle solide formant un cône de demi-angle θ_N. Cette hypothèse est bien sûr très simplificatrice et pour être plus précis, il faudrait considérer une loi de distribution des normales, Gaussienne par exemple. Cette simplification permet cependant de se concentrer sur l'aspect géométrique du problème. Elle permet de déterminer ensuite l'ensemble des directions spéculaires à l'aide de la loi de réflexion de Descartes.

Notation des angles

Les angles zénithaux sont dénommés $\theta \in [0,\pi/2]$ et les angles azimutaux $\varphi \in [0,2\pi]$. La direction d'incidence est définie par les angles θ_i et $\varphi_i = 0$.

S : position de la source / S' : symétrique de S par rapport à O

(OH) : normale « apparente » de l'échantillon définie par rapport à son plan moyen

S'' : Position de l'image de la source par réflexion avec la normale (OH)

(ON) : normale réelle de l'échantillon définie par $N(\theta_N, \varphi_N)$

R : Position de l'image de la source par réflexion avec la normale (ON) définie par (θ_R, φ_R)

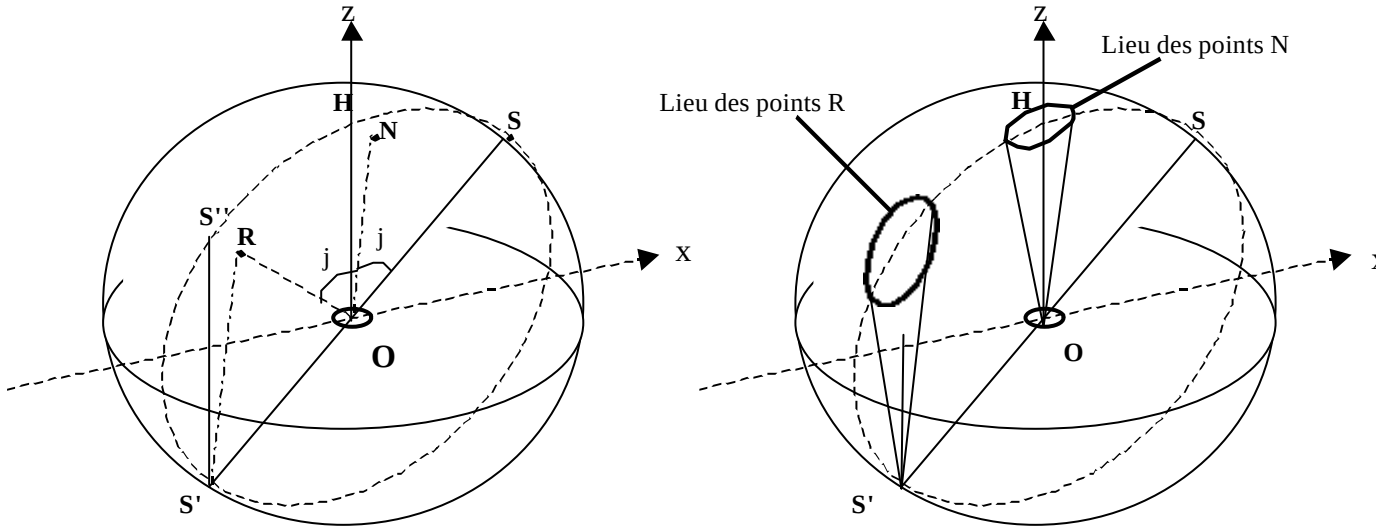


Figure A1. 15 : notation des angles (Schéma dans [SEV01])
Représentation sur une sphère de rayon unité

Le contour du pic spéculaire peut être défini par le lieu des points R de la sphère lorsque N décrit le lieu défini par φ_N variant de 0 à 2π et θ_N fixé, déterminé par l'état de surface de l'échantillon.

Comme pour tous les calculs géométriques ultérieurs, la règle des cosinus dans un triangle sphérique est utilisée :

dans le triangle sphérique HRN : $\cos\theta_R = \cos\theta_N.\cos j + \sin\theta_N.\sin j.\cos(\pi - \hat{N})$

dans le triangle sphérique NHS : $\cos\theta_i = \cos\theta_N.\cos j + \sin\theta_N.\sin j.\cos\hat{N}$

où $\hat{N}$ représente l'angle entre les plans sécants (OHN) et (ORN).

Ces deux relations permettent d'aboutir à :

$$\cos\theta_R = 2.\cos\theta_N.\cos j - \cos\theta_i \qquad (1)$$

Pour déterminer entièrement θ_R, il faut connaître également cos j qui est obtenu par une autre relation dans le triangle sphérique NHS :

$$\cos j = \cos\theta_N.\cos\theta_i + \sin\theta_N.\sin\theta_i.\cos\varphi_N \qquad (2)$$

Enfin, l'angle azimutal φ_R est calculé par une relation dans le triangle sphérique HRS :

$$\cos 2j = \cos\theta_R.\cos\theta_i + \sin\theta_R.\sin\theta_i.\cos\varphi_R \qquad (3)$$

cos 2j, $\cos\theta_R$ et $\sin\theta_R$ étant préalablement déterminés par les relations (1) et (2).

Le lieu des points R peut alors être représenté dans le plan (X,Y) : $\begin{cases} X = \sqrt{2}\sin(\theta/2)\cos\varphi \\ Y = \sqrt{2}\sin(\theta/2)\sin\varphi \end{cases}$

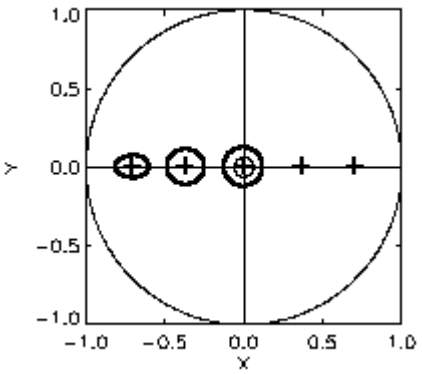


Figure A1. 16 : contour du pic spéculaire pour trois angles d'incidence : q_i =0°, 30° et 60° (q_N=5°) Représentation dans le plan (X,Y)

La figure précédente présente le contour du pic spéculaire pour trois angles d'incidence. Elle montre que lorsque l'angle d'incidence augmente, la largeur du pic dans le plan d'incidence semble constante tandis que la largeur « perpendiculaire » diminue. En effet, l'espace angulaire étant un espace à deux dimensions, deux grandeurs sont nécessaires pour définir « la » largeur du pic.

III.3.d. Largeur dans le plan d'incidence

La largeur du pic spéculaire dans le plan d'incidence vaut : $2\Delta\theta_R = 4\theta_N$. Cette largeur est indépendante de l'angle d'incidence θ_i.

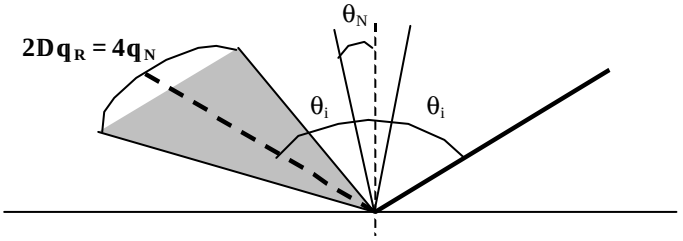
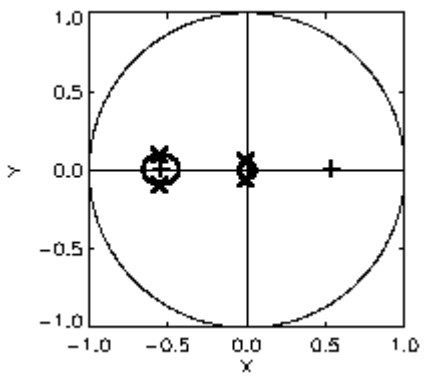


Figure A1. 17 : détermination de la largeur $2Dq_R$ du pic spéculaire dans le plan d'incidence

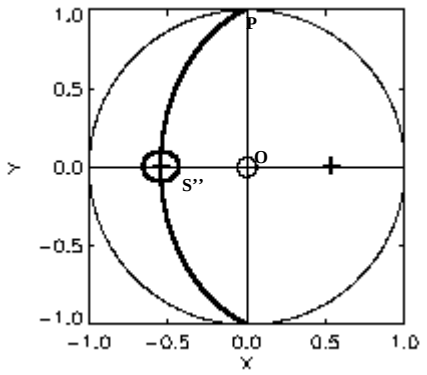
III.3.e. Largeur « perpendiculaire »

Pour caractériser complètement le contour du pic spéculaire, une autre largeur est nécessaire. Or il n'existe pas encore de norme pour définir cette largeur « perpendiculaire ». Trois possibilités sont présentées ici :



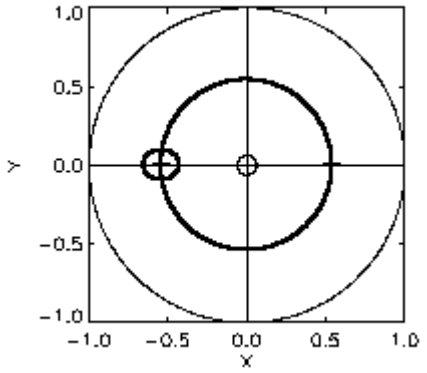
Points R lorsque $j_N = p/2$

Cette approche est adoptée par Sève **[SEV01]**. La largeur « perpendiculaire » est définie par le point R (formules (1), (2) et (3)) pour des normales telles que $\varphi_N = \pi/2$ ou $3\pi/2$. Le désavantage de cette approche est que le pic est défini par rapport à une propriété de la surface ($\varphi_N = \pi/2$) que l'on ne connaît pas a priori. Par contre, on aboutit à des formules angulaires simples.



Intersection avec le plan contenant (OS'') et perpendiculaire au plan d'incidence

Cette méthode est adoptée par Meister et al. **[MEI01]**. Le plan correspond à un grand cercle de la sphère passant par les points P($\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$) et S''($\theta = \theta_i$, $\varphi = \pi$). Il a pour équation $\sin\theta_R.\cos\varphi_R = -\tan\theta_i.\cos\theta_R$ et est perpendiculaire au grand cercle incident en S''. Pour y accéder expérimentalement, il faut que les angles θ_R et φ_R ne soient pas indépendants mais reliés par l'équation ci-dessus.



Intersection avec le plan azimutal

Le plan azimutal correspond au cercle d'équation $\theta_R=\theta_i$. L'avantage de cette méthode, adoptée par exemple par Gaël Obein **[OBE00]**, est d'être plus directement accessible pour des mesures bidirectionnelles où les angles zénithal et azimutal sont modifiés indépendamment. En revanche, la notion de perpendicularité n'apparaît pas et surtout il n'existe pas d'intersection lorsque $\theta_i < \theta_N$.

Figure A1. 18 : trois déterminations possibles d'une largeur « perpendiculaire »
Représentation dans le plan (X,Y) avec q_i =45° (q_N=5°)

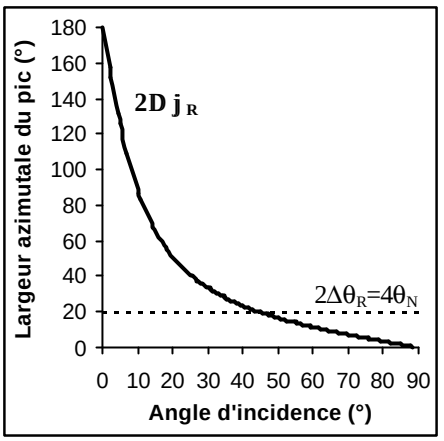
Une fois choisie la méthode définissant la largeur du pic spéculaire, deux angles peuvent encore être considérés.

Largeur azimutale 2D j_R

L'angle $2\Delta\varphi_R$ représentant la largeur du pic dans le plan azimutal, est directement accessible par des mesures bidirectionnelles mais ne correspond pas forcément à une grandeur perceptible. En particulier pour les petites valeurs de l'angle d'incidence, $2\Delta\varphi_R$ prend des très grandes valeurs et tend vers 180° quand θ_i tend vers 0°.

Détermination de Dj_R

$\Delta\varphi_R = \pi - \varphi_R$ avec φ_R déterminé par les relations (1), (2) et (3).



Largeur 2d

L'angle δ, correspondant à l'arc S''R du grand cercle passant par ces deux points, est moins directement accessible par la mesure mais est plus proche de la perception.

Détermination de d

Triangle sphérique NHS : $\cos\theta_N = \cos\theta_i.\cos j + \sin\theta_i.\sin j.\cos\hat{R}$
Triangle sphérique RSS" :

$\cos\delta = \cos 2j.\cos 2\theta_i + \sin 2j.\sin 2\theta_i.\cos\hat{R}$

Avec $\hat{R}$, l'angle entre le plan d'incidence (OS''S) et le plan (ORS)

A partir de ces deux relations, on obtient :
$\cos\delta = 1 - 2\cos^2\theta_i - 2\cos^2 j + 4\cos j.\cos\theta_i.\cos\theta_N$
Cos j étant déterminé par la relation (2).

Exemple : Pour $\varphi_N = \pi/2$ **[SEV01]**, $\cos\delta = 1 - 2\sin^2\theta_N.\cos^2\theta_i$.
Et pour θ_N petit : $2\delta \approx 4\theta_N.\cos\theta_i$

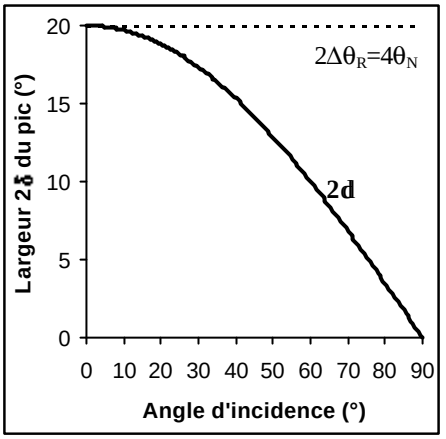


Figure A1. 19 : détermination des angles 2D j_R et 2d
Représentation de leur variation en fonction de l'angle d'incidence (q_N=5°).
Pour les graphes, la définition de la largeur est celle adoptée par Sève (φ_N = 90°) **[SEV01]**
et la largeur dans le plan d'incidence $2\Delta\theta_R = 4\theta_N$ est représentée en pointillé.

Ainsi, en ne prenant en compte que des considérations géométriques, on se rend compte qu'il existe une ambiguïté dans la définition de la largeur « perpendiculaire » du pic spéculaire.

- Comment définir cette largeur (limite pour $\varphi_N = \pi/2$, intersection avec le plan contenant (OS'') et perpendiculaire au plan d'incidence, intersection avec le plan azimutal) ?
- Quel angle considérer : 2δ ou $2\Delta\varphi_R$?

Ces choix peuvent être déterminants (les variations de 2δ et de $2\Delta\varphi_R$ en fonction de l'angle d'incidence sont radicalement différentes) ou secondaires ($2\delta \approx 4\theta_N.\cos\theta_i$ est une excellente approximation quelle que soit la définition adoptée pour la largeur « perpendiculaire »). Certains choix sont plus proches de ce qui est perçu, d'autres plus directement accessibles par les mesures bidirectionnelles classiques.

Ces quelques considérations montrent la nécessité de proposer une convention pour définir la largeur et la hauteur du pic spéculaire. Cela constituerait une étape importante pour la normalisation de la mesure du brillant.

III.4. Instrumentation

III.4.a. Goniospectrophotomètres bidirectionnels

Pour caractériser complètement la lumière réfléchie quelles que soient les positions angulaires de l'éclairage et de l'observation, deux techniques de goniospectro-photométrie bidirectionnelle sont utilisées (**[DAV01]**) :

– Mesure angle par angle. Deux systèmes goniométriques permettent la variation (éventuellement à l'aide de moteurs pas à pas) et la mesure des positions angulaires de la source et du récepteur. On peut alors obtenir l'indicatrice de diffusion. Notons, d'un point de vue pratique, la difficulté d'avoir la mesure en rétrodiffusion car source et récepteur sont alors alignés. D'autres considérations dans la réalisation d'un goniophotomètre sont données dans **[MON83]**.

– Mesure globale à l'aide d'une caméra numérique étalonnée et équipée d'un objectif fish-eye. Après l'acquisition, une analyse permet d'attribuer chaque pixel à une position angulaire particulière. Les mesures sont alors beaucoup plus rapides.

Ces instruments sont généralement munis d'un système logiciel de contrôle (gestion d'un moteur pas à pas pour les déplacements angulaires, contrôle du temps d'intégration par le biais d'une carte d'acquisition) et de visualisation des données.

L'indicatrice de diffusion peut être obtenue en utilisant soit un éclairage monochromatique, soit une lumière blanche avec éventuellement en sortie un système spectrométrique de type réseau afin de disperser et analyser la lumière recueillie.

III.4.b. Brillancemètres

Lorsque ce sont uniquement quelques caractéristiques particulières de la lumière réfléchie qui sont recherchées, d'autres instruments sont utilisées.

Pour la mesure du spéculaire à l'aide de brillancemètre, Hunter **[HUN39]** décrit les deux types d'appareil les plus utilisés : à faisceau collimaté ou à faisceau convergent. Ces instruments permettent la mesure du spéculaire pour un ou plusieurs angles (généralement 3) **[FIL95]**. Certains fabricants **[KIG96]** proposent d'évaluer le phénomène de voile sans tracer l'indicatrice de diffusion selon le principe suivant :

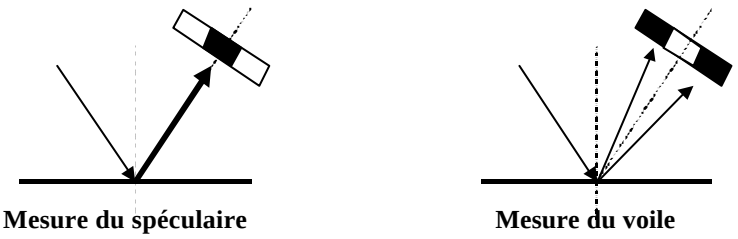


Figure A1. 20 : mesure du spéculaire et du voile à l'aide d'un brillancemètre
(en noir : photodétecteurs actifs)

Pour les peintures métalliques, on utilise des spectrogoniophotomètres (ou spectrophotomètres multi-angles) **[LER95]**. Pour une incidence donnée (45°), l'appareil mesure le spectre pour plusieurs angles d'observation.

III.4.c. Considérations métrologiques

Quel que soit le système de mesure adopté, l'ouverture du photodétecteur est un paramètre sensible en particulier pour les matériaux à brillant élevé **[SEV93]**. Les angles solides habituellement utilisés varient entre 10^{-3} et 5.10^{-2} sr. Il faudrait, selon Sève, des angles solides de l'ordre de 10^{-5} sr pour assurer la séparation des matériaux très brillants comme un observateur peut le faire.

Pour les mesures dans la direction spéculaire, un verre poli noir est habituellement utilisé comme étalon. La lumière entrant dans ce matériau est absorbée par le fond noir contrairement à un verre poli clair où la lumière est en partie réfléchie par la seconde surface.

En dehors de la direction spéculaire, il peut être intéressant de normaliser la réponse par rapport à celle d'un blanc de référence comme pour des mesures colorimétriques. Cependant la calibration de l'étalon ne doit, cette fois, pas être uniquement spectrale mais aussi angulaire. Le blanc de référence doit en effet se rapprocher d'une surface Lambertienne.

III.5. Incertitudes

Pour les généralités sur les incertitudes de mesure, se reporter au § II.4.

Jusqu'à présent, peu d'articles se sont intéressés aux erreurs goniométriques (liées à des défauts angulaires). Dans le cadre du comité d'étude CIE TC-39 *Geometric Tolerances for Colorimetry*, certains articles **[JOH83], [GRU87]** présentent des résultats expérimentaux concernant l'influence des tolérances angulaires sur les mesures colorimétriques mais uniquement avec les géométries normalisées 0°/45° et 45°/0°. Il serait pourtant intéressant de généraliser la démarche effectuée pour l'aspect spectral. On se limite ici à distinguer les sources d'erreurs suivantes :

- Défauts angulaires de l'échelle photométrique
  Les coefficients α_i liés aux défauts de l'échelle photométrique (présentés au §II.4.b) peuvent dépendre des paramètres angulaires. Pour estimer ces coefficients, il faudrait établir l'échelle photométrique pour tous les angles considérés avec des étalons adaptés. En particulier, une source importante d'erreur peut provenir du blanc de référence si celui-ci n'est pas Lambertien. Or cela n'est jamais rigoureusement le cas, notamment à cause de la dérive de l'étalon au cours du temps. Cette erreur est d'autant plus difficile à estimer que les fabricants d'étalons ne produisent généralement pas de certificat de calibration angulaire pour les blancs de référence.
- Décalage angulaire
  Cette erreur provient de l'incertitude due à la lecture sur le goniomètre et surtout à la détermination de la normale au point de mesure (réglage de l'assiette).
- Incertitudes liées à la résolution angulaire

Si, en théorie, la réponse angulaire pour un miroir parfait est un pic de Dirac, on obtient en pratique une courbe dont la largeur à mi-hauteur définit la résolution du goniophotomètre selon le critère de Rayleigh. Pour corriger cette erreur liée à la résolution angulaire, il serait possible de déconvoluer le signal. Mais en pratique, cette opération amplifie le bruit de manière importante.

Il est probable que, dans les années à venir, la caractérisation bidirectionnelle du brillant soit de plus en plus courante. Toutefois, d'importants travaux pour la normalisation du brillant restent à accomplir : définition « des largeurs » du pic spéculaire, recensement des sources d'erreurs, prise en compte de la vision binoculaire, lien avec la perception des couleurs… C'est surtout dans son aspect physiologique que le chantier est le plus important. En effet, le lien entre la caractérisation physique du pic spéculaire et la sensation reste empirique et une échelle de brillant perçu n'existe pas encore.

IV. Translucidité : une notion ambiguë

Un matériau, homogène ou non est translucide lorsqu'il laisse passer la lumière et permet de distinguer plus ou moins nettement les objets situés derrière lui. L'échelle quantitative est la suivante : transparent / translucide / opaque. Il faut comprendre la transparence et l'opacité comme deux états extrêmes. La translucidité correspond à tous les états intermédiaires.

S'il est possible de mesurer la couleur ou le brillant en un point précis d'un objet par la goniospectrophotométrie, la perception de la translucidité nécessite une comparaison effective ou mentale avec la surface partiellement masquée. Ainsi des matériaux translucides ne sont pas perçus comme tels si cette comparaison n'est pas possible. Réciproquement, des effets de translucidité non réalisables physiquement peuvent être simulés.

Enfin la translucidité regroupe des situations très diverses. Distinguons tout d'abord les synthèses additive et soustractive de transparence / translucidité.

IV.1. Translucidité par synthèse additive ou soustractive

IV.1.a. Translucidité par synthèse additive

La synthèse additive permet d'expliquer la transparence à travers des milieux inhomogènes soit statiques (fine couche de poussière déposée), soit dynamiques (fumée ou brouillard). La loi de Talbot régit ce phénomène (cf. **[WYS82]** p.557). Elle a été établie expérimentalement en considérant un disque avec un secteur ouvert laissant apparent le fond. S'il subit une rotation, au-delà d'une certaine fréquence, l'œil ne perçoit plus qu'une seule couleur pour le disque.

Au repos En rotation

Figure A1. 21 : mise en évidence expérimentale de la loi de Talbot
Disque avec un secteur ouvert au repos et en rotation

Pour chaque longueur d'onde, le spectre de réflectance résultant R s'écrit comme une combinaison linéaire du spectre de réflectance du fond R_g et de celui du disque « au repos » R_d.

$$R = \alpha.R_g + (1-\alpha).R_d$$

α correspond au rapport entre l'aire de la section ouverte et l'aire totale du disque.

De plus, par linéarité de l'intégration (α est indépendant de la longueur d'onde), les coordonnées XYZ suivent la même combinaison linéaire en fonction des coordonnées $X_gY_gZ_g$ du fond et $X_dY_dZ_d$ du disque :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \alpha \begin{bmatrix} X_g \\ Y_g \\ Z_g \end{bmatrix} + (1-\alpha) \begin{bmatrix} X_d \\ Y_d \\ Z_d \end{bmatrix}$$

Cette transformation correspond à une convergence dans l'espace XYZ et permet de simuler des effets de translucidité parfois non réalisables physiquement (cf. **[DZM97]**).

IV.1.b. Translucidité par synthèse soustractive

Cette synthèse s'applique aux couches soit en adhérence avec le support (vernis, glacis), soit devant celui-ci (filtres colorés, vitres) (cf. **[WYS82]** pp.30-31).

Les articles essayant de lier aspects physiques et aspects perceptifs - **[MET74] [BEC84] [BRI94] [DZM97] -** s'appuient beaucoup sur la translucidité par synthèse additive qui laisse supposer que l'œil détecte la translucidité en construisant des relations simples dans l'espace XYZ. Par contre, l'étude de la synthèse soustractive, qui physiquement est plus proche de la notion habituelle de translucidité, est souvent partielle. Des calculs plus complets sont développés dans le corpus de la thèse (parties 3 et 4 pour les glacis, partie 5 pour les vernis). Les expressions finales, lorsqu'elles sont analytiques, sont alors plus complexes que pour la synthèse additive. Comme les relations entre spectres de réflectance sont, en règle générale, non linéaires, on ne peut pas, dans ce cas, obtenir de formules analytiques directes entre les coordonnées colorimétriques (sauf en première approximation en considérant la transformation spectrale provoquée par une couche translucide comme une homothétie).

Seule la synthèse soustractive sera étudiée par la suite. Dans les paragraphes suivants, les deux cas limites, opacité et transparence, sont présentées. Selon quels critères une couche peut être considérée comme opaque ou comme transparente ?

IV.2. Pouvoir couvrant par opacité

Une couche de peinture est opaque si son spectre de réflectance est indépendant du support sur lequel elle est posée. Le pouvoir couvrant par opacité d'une peinture désigne cette propriété de masquer le fond sur lequel la peinture est étendue (**[CHA56]** pp.235-256). Afin de définir une grandeur indépendante à la fois du support et des conditions d'application, il est nécessaire de ne considérer que des couches d'épaisseur homogène sur un fond à contraste défini : le contraste noir / blanc.

Le pouvoir couvrant par opacité P devient alors (norme française T 30-001), « la surface maximale d'un support à contraste noir et blanc qu'il est possible de recouvrir uniformément avec l'unité de volume de la peinture de manière que l'œil ne distingue plus les contrastes ».

L'épaisseur L de la couche juste suffisante pour masquer le support est également définie. Elle peut être caractérisée comme étant l'épaisseur à partir de laquelle l'écart de couleur entre une zone sur fond blanc et une zone sur fond noir est inférieur à un critère donné (cf. II.2). P et L sont liés par la relation P=1/L (en m^{-1}).

Il existe différentes méthodes de détermination pratique du pouvoir couvrant (cf. **[CHA56]** pp.383-398). La méthode la plus directe est de faire varier l'épaisseur jusqu'à ce que le contraste du support soit imperceptible. Quand cela n'est pas possible et donc pour une épaisseur insuffisante donnée, on peut étudier le contraste résultant ou bien utiliser un support à contraste variable.

IV.3. Critères de transparence

La différence entre une couche transparente et une couche translucide est délicate. Ces deux couches laissent passer la lumière mais la transparence, contrairement à la translucidité, permet l'observation d'images nettes. Ceci implique qu'une couche est transparente lorsqu'elle conserve le mieux possible le contraste et la résolution spatiale du support. Par conséquent, la transparence n'est intrinsèque ni à un matériau donné, ni même à une couche donnée. Il est important de considérer les trois éléments suivants :

IV.3.a. Propriétés optiques de la couche

La diffusion empêche la transmission rectiligne de la lumière et s'oppose ainsi à la notion de netteté d'image. L'absorption limite la transmission de la lumière et par conséquent diminue le contraste.

IV.3.b. Interfaces de la couche

Lorsqu'une plaque de verre est dépolie, elle perd sa transparence : la rugosité de la surface empêche la transmission rectiligne de la lumière.

IV.3.c. Distance au support

La lecture d'un livre peut être floue à travers une feuille calque «translucide » mais peut devenir nette en plaquant cette feuille sur le livre. Pour des couches à interfaces rugueuses, la perte de résolution spatiale augmente lorsque la couche s'éloigne du support.

En résumé, une couche transparente « idéale » serait donc non diffusante, non absorbante et avec des interfaces planes. Quelques tolérances semblent cependant possibles. Une légère absorption diminue les contrastes mais conserve la netteté de l'image. D'autre part, plus la couche est proche du support, moins la rugosité de surface est problématique dans l'obtention d'une image nette.

IV.4. Perception de la transparence

Il est important de distinguer transparence physique et perception de la transparence. Une transparence physique n'est pas nécessairement perçue comme transparente (il arrive parfois de ne pas soupçonner l'existence d'une vitre). Des conditions nécessaires pour percevoir un effet de transparence sur des images ont été déterminées (**[MET74], [DZM97]**) :

1. Deux surfaces au moins doivent être vues à la fois avec et sans l'effet de transparence.

2. Le bord entre deux surfaces différentes doit créer un point d'intersection entre quatre régions colorées différentes, intersection dénommée jonction X.

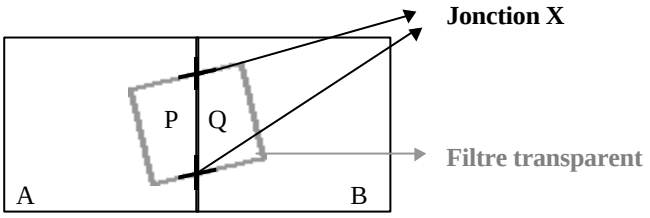


Figure A1. 22 : jonction X. Le filtre transforme les couleurs A et B en couleurs P et Q.

3. Le changement chromatique à cette jonction X doit permettre au système visuel humain d'inférer que la région originale correspond bien à la surface se trouvant sous le filtre.

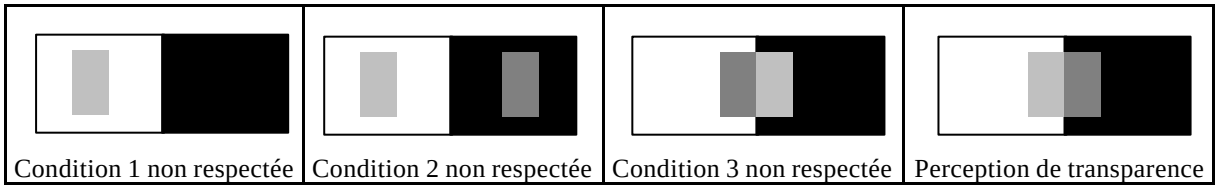


Figure A1. 23 : exemple illustrant les conditions nécessaires à la perception de la transparence sur une image

En suivant ces conditions, il est possible de simuler numériquement des effets de transparence qui ne sont parfois pas réalisables physiquement (cf. **[MET74]**).

A trois dimensions, l'œil possède en plus la capacité de mise au point, soit sur la surface transparente, soit au delà. Cela lui permet de détecter un effet de transparence à condition toutefois que :

- la mise au point sur la surface transparence soit effectivement possible (c'est par exemple beaucoup plus difficile pour une vitre parfaitement propre) ;
- la différence entre les distances de mises au point soit suffisante pour que l'œil puisse la détecter.

La détection par l'œil d'une couche uniforme de vernis sur un tableau est pour cette raison délicate. La faible épaisseur (quelques dizaines de micromètres) et l'absence de zone sans vernis rend difficile la perception de la transparence. C'est généralement par le critère d'une plus grande brillance que l'on conclut à la présence de vernis. Cela devient encore plus difficile lorsque le support est lui-même très brillant, sur des surfaces dorées par exemple.

Ce chapitre montre que la translucidité d'un matériau recouvre des réalités assez diverses (écran de fumée, couche légèrement diffusante, couche transparente à interface rugueuse).

En outre la perception de la translucidité fait intervenir les notions de perte de contraste ou de perte de résolution spatiale. Ainsi, contrairement à la couleur ou au brillant, la translucidité ne peut pas être caractérisée par une mesure en un seul point.

Il est intéressant de savoir si nous percevons la translucidité des glacis ou la transparence des vernis. Généralement cette perception n'est pas directe mais se fait par comparaison (effective ou par connaissance) avec d'autres techniques picturales et par le biais d'autres facteurs d'apparence. Ainsi la présence d'un glacis ou d'un vernis est détectée car elle offre des couleurs plus profondes et des surfaces plus brillantes que la technique à la détrempe par exemple. La perception directe de translucidité sur un tableau est finalement relativement rare :

- L'épaisseur des glacis est parfois perceptible par exemple dans les zones les plus sombres des drapés mais c'est plus la technique qui est mise ainsi en évidence que la translucidité du matériau.
- En vieillissant, une couche de peinture peut devenir plus transparente (phénomène de transparence accrue) et laisser apparaître involontairement le dessin sous-jacent. Cette sensation de transparence est liée au fait que nous savons que le dessin est nécessairement en profondeur.
- Le décadrage d'œuvres, pour une restauration par exemple, laisse parfois apparaître une zone sans vernis tout autour du tableau. Les conditions de perception de la transparence sont dans ce cas là bien respectées.

Dans le corpus de la thèse nous n'avons pas étudié la translucidité des glacis mais l'influence d'une telle couche translucide sur la couleur et le brillant.

Ce rapport constitue un bilan bibliographique sur la mesure de l'apparence, et insiste aussi bien sur les enjeux que sur les difficultés expérimentales. Il apparaît que la goniospectrophotométrie est un outil indispensable. Elle permet de chiffrer la couleur par une mesure spectrale, le brillant par une mesure goniométrique et la transparence par la mesure de spectres du matériau sur différents supports. Elle permet également de mettre en évidence la forte interaction entre ces différentes classes d'apparence.

Ces mesures physiques ne sont, cependant, pas suffisantes et doivent être à chaque fois reliées à l'aspect perceptif. Il serait intéressant, entre autre, de tenir compte de l'adaptation visuelle ou de l'aspect binoculaire. Un autre aspect à développer est la quantification de la netteté des images aussi bien pour le brillant que pour la transparence. Pour cela, il est possible d'utiliser l'imagerie **[SEV00]**. L'image réfléchie – respectivement par transparence – de mires adaptées donnerait accès à la Fonction de Transfert de Modulation (FTM) liée à la réflexion – respectivement à la transparence. Cela suppose toutefois un système imageur de bonne résolution et dont la FTM est connue.

Références bibliographiques

[BEC84] **Beck,J ; Prazdny,K (1984) :** *The perception of transparency with achromatic colors*. Perception & Psychophysics 35, 407-422.

[BER88] **Berns,RS ; Petersen,KH (1988) :** *Empirical Modeling of Systematic Spectrophotometric Errors.* Col. Res. and Appl. 13, 243-256.

[BER96] **Berns,RS ; Reniff,L (1996) :** *An abridged Technique to Diagnose Spectrophotometric Errors*. Col. Res. and Appl. 22, 51-60.

[BRI94] **Brill,MH (1994) :** *The Perception of a Colored Translucent Sheet on a Background*. Col. Res. and Appl. 19, 34-36.

[BUD79] **Budde,W (1979) :** *Polarization effects in gloss measurements*. applied optics 18, 2252-2257.

[BUR97] **Burns,PD ; Berns,RS (1997) :** *Error Propagation Analysis in Color Measurement and Imaging*. Col. Res. and Appl. 22, 280-289.

[CHA56] **Champetier,G ; Rabaté,H (1956) :** *Physique des peintures, vernis et pigments*. Dunod, Paris.

[CHR86] **Christie,JS et al. (1986) :** *Evaluation of the attribute of appearance called gloss.* CIE-Journal 5, 41-56.

[CZE76] **Czepluch,W (1976) :** *Zusammenhänge zwischen binokularer Betrachtungsweise und visuellem Glanzeindruck*. Lichttechnik 28, 6-18.

[DAV01] **Davis,L (2001) :** *Tissu et caractérisation spectrale bidirectionnelle* Acta of the conference "Jouer la lumière : le textile, la lumière et l'œil" - Paris, 12-13 novembre 2001. 18 p.

[DZM97] **D'Zmura,M ; Colantoni,P ; Knoblauch,K ; Laget,B (1997) :** *Color transparency*. Perception 26, 471-492.

[ELI00] **Elias,M ; Menu,M (2000) :** *Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range*. Optics communications 180, 191-198.

[FAI90] **Fairchild,MD ; Daoust,DJO ; Peterson,J ; Berns,RS (1990) :** *Absolute Reflectance Factor Calibration for Goniospectrophotometry*. Col. Res. and Appl. 15, 311-320.

[FAI91] **Fairchild,MD ; Reniff,L (1991) :** *Propagation of Random Errors in Spectrophotometric Colorimetry*. Col. Res. and Appl. 16, 360-367.

[FIL95] **Filosa,B (1995) :** *Brillant-Mat-Voile.* Double liaison 478 (Physique, chimie et économie des peintures et adhésifs), 88-90.

[GRU87] **Grum,F ; Fairchild,MD ; Berns,RS (1987) :** *Goniospectrophoto-metric characteristics of white reflectance standards with respect to the CIE normal/45 geometry*. In: *Proceedings of the CIE 21st Session*, Venice, vol.1 paper 204, 134-137.

[HUN39] **Hunter,RS ; Judd,DB (1939) :** *Development of a Method of Classifying Paints According to Gloss.* ASTM Bulletin, 11-18.

[HUN87] **Hunter,RS (1987) :** *The measurement of appearance*. John wiley & sons, New York.

[HUN91] **Hunt,RWG (1991) :** *Measuring Color.* 2nd ed. Ellis Horwood, London.

[JOH83] **Johnson,NL ; Stephenson,HF (1983) :** *The influence of geometric tolerances on 45°/0° and 0°/45° colorimetric measurements.* In: *Proceedings of the CIE 20th Session*, Amsterdam, paper D202, 1-4.

[KIG96] **Kigle-Boeckler,G (1996) :** *Measuring gloss and reflection properties of surfaces.* TAPPI Journal, 194-198.

[LER95] **Leroy,X (1995) :** *Le contrôle colorimétrique des teintes métallisées et nacrées.* Double liaison 478 (Physique, chimie et économie des peintures et adhésifs), 91-93.

[McC96] **McCamy,CS (1996) :** *Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part I. Macro Apparance*. Col. Res. and Appl. 21, 292-304.

[McC98] **McCamy,CS (1998) :** *Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part II. Micro appearance.* Col. Res. and Appl., 23, 362-373.

[MEI01] **Meister,G ; Rothkirch,A ; Spitzer,H ; Bienlein,J :** *Width of the specular peak perpendicular to the principal plane for rough surfaces.* Applied Optics 40, 6072-608.

[MET74] **Metelli,F (1974) :** *The Perception of Transparency. Scientific American* 230, 91-98.

[MON83] **Monard,LAG ; Hengstberger (1983) :** *Test procedures for goniophotometers used to measure total luminous flux.* In: *Proceedings of the CIE 20th session*, Amsterdam, paper D204, 1-4.

[OBE00] **Obein,G ; Leroux,T ; Vienot,F (2000) :** *Variability of the 3D Repartition of haze with the incident beam geometry*. In: International Conference on Color in Graphics and Image Processing - CGIP'2000, 296-299.

[PEL71] **Peltz,G (1971) :** *A device for the measurement of gloss power*. In: *2nd IFAC Conference on instrumentation and automation in the paper, Rubber and plastics industries.* Swets & Zeitlinger Publ. Co, Amsterdam, 9.2 1-5.

[REN94] **Reniff,L (1994) :** *Transferring the 45/0 Spectral Reflectance Factor Scale.* Col. Res. and Appl. 19, 332-340.

[ROB66] **Robertson,AR (1966) :** *Colorimetric Significance of Spectrophoto-metric Errors.* JOSA A 57, 691-698.

[ROI91] **Roire,J (1991)** *: Le brillant, le mat. Leurs mesures ?* STCR 2, 61-69.

[SEV93] **Seve,R (1993) :** *Problems connected with the concept of gloss.* Col. Res. and Appl. 18, 241-252.

[SEV96] **Seve,R (1996) :** *De l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Masson, Paris.

[SEV99] **Sève,R (1999) :** *L'évolution de la colorimétrie : du repérage de la couleur à l'évaluation de l'apparence colorée*. In: Eurocoat 99., Lyon, 849-862.

[SEV00] **Sève,R (2000) :** *L'apparence visuelle : Aspects perceptifs, aspects physiques.* In: *Lumière, matière, perception.* (Ecole de printemps 2000) association ôkhra, Apt (France), 113-124.

[SEV01] **Sève,R (2001) :** *Réflexion spéculaire sur une structure organisée : extension des travaux de Chevreul*. Actes du colloque "Jouer la lumière : le textile, la lumière et l'œil" - Paris, 12-13 novembre 2001.

[VIE00] **Viénot,F (2000) :** *La spécification LMS. Perspectives pour la colorimétrie et pour la compréhension de la couleur.* In: *Lumière, matière, perception.* (Ecole de printemps 2000) association Ôkhra, Apt (France), 15-28.

[WYS82] **Wyszecki,G ; Stiles,WS (1982) :** *Color science : Concepts and methods, quantitative Data and Formulae*. 2nd ed. Wiley Interscience Publication, New York.

Annexe 2

Interactions lumière-matière

L'apparence d'un objet provient, d'un point de vue physique, de l'interaction entre la lumière et la matière :

- sa couleur naît à la fois de l'absorption sélective par la matière mais aussi de la diffusion par les particules constituant cette matière ;
- son brillant provient de la réflexion de la lumière sur l'interface externe plus ou moins rugueuse ;
- sa transparence est le fruit des propriétés optiques de la matière (un objet transparent est un objet non diffusant, peu absorbant et présentant des interfaces faiblement rugueuses).

Les mesures d'apparence sont présentées dans l'annexe 1. Ici sont rappelées les interactions physiques entre la lumière et la matière qui interviennent pour expliquer l'apparence des glacis ce qui exclut, par exemple, la diffraction ou des phénomènes de luminescence. Si, pour l'absorption, le double aspect corpusculaire et ondulatoire de la lumière est exploité, c'est exclusivement l'approche électromagnétique qui sera adoptée pour les autres interactions : réflexion, réfraction à une interface, interférences par une couche mince et enfin absorption et diffusion par une particule sphérique.

I. Absorption : aspects corpusculaire et ondulatoire

La lumière possède un double aspect corpusculaire et ondulatoire. Les éléments constitutifs, les photons sont en effet des corpuscules particuliers : ils sont sans masse, d'énergie hc/λ (avec h, la constante de Planck, c, la vitesse de la lumière dans le vide et λ, la longueur d'onde) et ils ont le comportement d'une onde.

L'absorption est une interaction dissipative (avec perte d'énergie) explicable soit en considérant l'aspect quantique du photon et de la matière au niveau moléculaire, soit l'aspect ondulatoire de la lumière.

I.1. Aspect corpusculaire

Il y a absorption d'une radiation à la longueur d'onde λ si l'énergie hc/λ est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques quantifiés de la matière. Pour une longueur d'onde du visible : $380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$, l'énergie hc/λ est de l'ordre de quelques eV.

Un photon peut être absorbé par des électrons d'un atome, d'une molécule, d'un ion ou d'une liaison intermoléculaire. En prenant l'exemple d'une molécule et en admettant l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie moléculaire peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$E_{\text{molécule}} = E_{\text{transfert électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$$

Type d'énergies	$E_{\text{transfert électronique}}$	$E_{\text{vibration}}$	E_{rotation}
Domaine de longueur d'onde	Ultraviolet - Visible	Infrarouge	Infrarouge lointain

Ce sont donc essentiellement les transferts électroniques d'un site atomique à un site voisin qui sont à l'origine de la couleur d'une molécule. Ils mettent en jeu surtout des électrons de la couche de valence.

Des calculs de physique quantique (**[ZUP01]** pp. 337-351) permettent de prévoir, au moins au premier ordre, les positions des pics d'absorption. Toutefois bien que les énergies mises en jeu soient quantifiées, les spectres observés sont continus et non des spectres de raies. Les molécules exercent en effet des influences mutuelles qui perturbent les niveaux d'énergie déjà extrêmement nombreux.

Une analyse tout à fait semblable sur les transferts de charge peut être menée entre ions ou pour les solides covalents (dans ce cas les niveaux d'énergie sont très rapprochés).

I.2. Aspect ondulatoire

I.2.a. Equations de Maxwell

Tout rayonnement électromagnétique dans une matière de densité de charge et de courant respectivement ρ et $\vec{j}$ est régi par les équations de Maxwell :

$$\mathrm{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \qquad \mathrm{div}\vec{B} = 0 \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

avec :

$\vec{E}$ champ électrique $\qquad$ $\vec{B}$ champ magnétique

ρ densité de charges électriques $\qquad$ $\vec{j}$ densité de courant

ε_0 permittivité électrique du vide $\qquad$ μ_0 perméabilité magnétique du vide

avec $\mu_0\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ et c, la vitesse de la lumière.

On considère ici un milieu non chargé (ρ=0) et de densité de courant $\vec{j} = \sigma(\omega)\vec{E}$ avec $\sigma(\omega)$, la conductivité de la matière. Si on éclaire ce milieu par une lumière monochromatique $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(\vec{r})\,e^{-i\omega t}$, on peut écrire :

$$\mathrm{div}\vec{E}(\vec{r}) = 0 \qquad \mathrm{div}\vec{B}(\vec{r}) = 0 \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{E}(\vec{r}) + i\omega\vec{B}(\vec{r}) = \vec{0} \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{B}(\vec{r}) = \left(\mu_0\sigma(\omega) - i\mu_0\varepsilon_0\omega\right)\vec{E}(\vec{r})$$

I.2.b. Constante diélectrique et indice de réfraction complexe

En introduisant la constante diélectrique : $\varepsilon(\omega) = 1 + i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega}$, les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont solutions des équations :

$$\overrightarrow{\Delta E}(\vec{r}) = \varepsilon(\omega)\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{E}(\vec{r}) \qquad \overrightarrow{\Delta B}(\vec{r}) = \varepsilon(\omega)\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{B}(\vec{r})$$

car $\overrightarrow{\mathrm{rot}}(\overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{E}) = \overrightarrow{\mathrm{grad}}(\mathrm{div}\vec{E}) - \overrightarrow{\Delta E}$ $\qquad$ avec $\vec{\Delta}$, vecteur Laplacien

Soit une onde plane progressive monochromatique de vecteur d'onde $\vec{k} = k\vec{e_z}$: $\vec{E}(z,t) = \vec{E_0}e^{-i(\omega t - kz)}$. La relation de dispersion suivante peut alors être établie : $k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon(\omega)$

En utilisant l'écriture complexe, $k = k' + ik''$. La partie imaginaire k'' correspond au coefficient d'absorption linéique pour le champ. L'indice de réfraction complexe est également défini : $n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$. La partie réelle n correspond à l'indice de réfraction habituel et la partie imaginaire κ est appelée indice d'extinction.

D'où la relation $k' + ik'' = \frac{\omega}{c}(n + i\kappa)$.

Finalement : $\vec{E}(z,t) = \overrightarrow{E_0} e^{-\frac{\omega}{c}\kappa z} e^{-i\left(\omega t - \frac{\omega}{c} n z\right)}$.

I.2.c. Absorption à travers une couche

Soit un milieu homogène isotrope sans diffusion. On étudie la variation de flux à travers une couche d'épaisseur d de ce milieu.

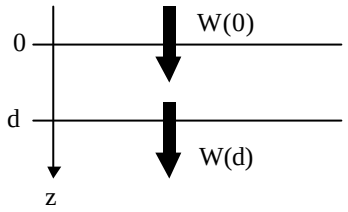


Figure A2. 1 : variation de flux à travers une couche homogène d'épaisseur d

Le flux W est proportionnel à la valeur moyenne de la norme du vecteur de Pointing et donc au carré du module du champ. Or :

$$\left\|\vec{E}(z)\right\|^2 = \left\|E_o\right\|^2 e^{-2\frac{\omega}{c}\kappa z}$$

La fraction du flux lumineux ayant traversé une couche d'épaisseur d est donc égale à :

$$\boxed{\frac{w(d)}{w(0)} = e^{-\alpha d}} \qquad \text{avec } \alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = 2k''$$

α est le coefficient d'absorption linéique en intensité.

Remarque : ce résultat peut être retrouvé par la loi de Beer-Lambert.

La variation de flux dans une couche infinitésimale d'épaisseur dz s'écrit :

$$dW(z) = -\alpha(z)W(z)dz$$

La fraction du flux lumineux ayant traversé une couche d'épaisseur d s'obtient par intégration :

$$\frac{W(d)}{W(0)} = e^{-\int_0^d \alpha(z)dz} = e^{-\alpha d} \quad \text{si le milieu est homogène } (\alpha \text{ indépendent de z}).$$

I.2.d. Modèles de Lorentz et de Drude

Le modèle proposé par Lorentz permet de décrire l'absorption sélective en longueur d'onde par la matière. Ce modèle considère que, sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$, les électrons (ou tout autre système chargé) de charge q et de masse m se mettent à osciller autour de leur position d'équilibre (x=0) comme s'ils étaient rappelés vers les atomes. Leur déplacement x vérifie alors l'équation : $m\frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma\frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = q\vec{E}$ avec $m\omega_0^2 x$, la force de rappel et $m\gamma\frac{dx}{dt}$, la force de friction atténuant l'oscillation.

L'électron oscille alors à la vitesse v, avec : $\vec{v} = \frac{-i\omega q}{m\left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega\right)}\vec{E}$

Pour N électrons par unité de volume, on a : $\vec{J} = \frac{-i\omega N q^2}{m\left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega\right)}\vec{E}$

D'où, en introduisant la fréquence de plasma $\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m}$: $\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$

Comme la fréquence de relaxation des électrons est très inférieure aux fréquences optiques ($\gamma \ll \omega$), $\varepsilon(\omega)$ est essentiellement réel sauf pour $\omega \sim \omega_0$: le matériau présente un pic d'absorption autour de cette pulsation. Ce modèle peut se généraliser lorsque l'électron lié à l'atome présente plusieurs fréquences de résonance.

Le modèle de Lorentz s'applique surtout aux matériaux isolants où tous les électrons sont liés. Dans les métaux, il existe des électrons de conduction qui peuvent être considérés comme libres. On peut alors appliquer le modèle de Drude, cas particulier du modèle de Lorentz sans force de rappel. On a alors : $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,c}^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}$ avec $\omega_{p,c}$ la pulsation plasma des électrons libres.

D'une part, le nombre d'électrons de conduction est très important et donc : $\omega_{p,c} \gg \omega$. D'autre part, la fréquence de relaxation des électrons est très inférieure aux fréquences optiques : $\gamma \ll \omega$. Ainsi la constante diélectrique du métal est un nombre réel négatif et par conséquent k est un imaginaire pur. Les ondes ne se propagent donc pas dans le métal, elles sont évanescentes et disparaissent sur une distance appelée épaisseur de peau, plus courte que la longueur d'onde.

Au sein des métaux peuvent coexister à la fois des électrons de conduction et des électrons liés. Ces derniers, lorsqu'ils absorbent certaines longueurs d'onde dans le domaine du visible, sont responsables de la couleur des métaux colorés comme l'or ou le cuivre.

II. Réflexion et réfraction

II.1. Lois de Snell-Descartes

A l'interface entre deux milieux, un rayon incident se divise en un rayon réfléchi et un rayon réfracté.

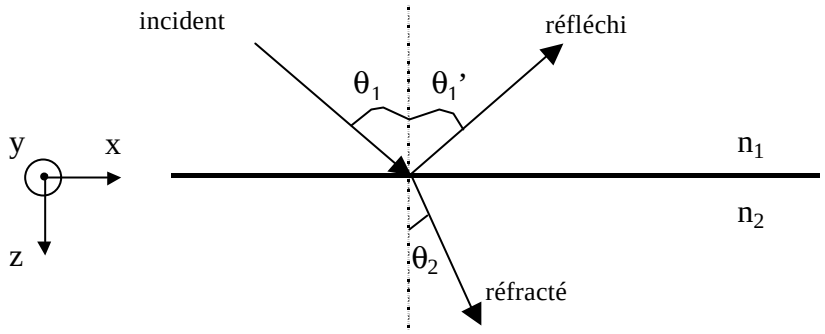


Figure A2. 2 : réflexion et réfraction à l'interface entre deux milieux

Les équations de Maxwell permettent par exemple de retrouver les lois de Snell-Descartes (cf. **[PER97]** pp. 558-561). L'interface se situe en z = 0. (xOz) est le plan d'incidence.

– Onde incidente : $\vec{E}_i = \overrightarrow{E_{0i}} e^{-i(\omega t - k_x x - k_{iz} z)}$

– Onde réfléchie : $\vec{E}_r = \overrightarrow{E_{0r}} e^{-i(\omega t - k_x x - k_{iz} z)}$, se propage dans le plan d'incidence et $\theta_1' = \theta_1$.

– Onde réfractée : $\vec{E}_t = \overrightarrow{E_{0t}} e^{-i(\omega t - k_x x + k_{tz} z)}$, se propage dans le plan d'incidence et $k_{tz} = \frac{\omega}{c}\left(n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\theta_1)\right)^{1/2}$

Si les indices de réfraction sont réels, deux cas peuvent se présenter :

- si $n_1 < n_2$ ou si $n_1 > n_2$ et $\theta_1 < \theta_{lim} = \text{asin}(n_2/n_1)$

  k_{tz} est réel et $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$.

- si $n_1 > n_2$ et $\theta_1 > \theta_{lim} = \text{asin}(n_2/n_1)$

  k_{tz} est imaginaire pur. L'onde transmise se propage parallèlement à l'interface (selon l'axe Ox) et s'atténue selon l'axe Oz.

Si n_1 est supérieur à n_2, on définit donc l'angle d'incidence limite $\theta_{lim} = \text{asin}(n_2/n_1)$.

II.2. Relations de Fresnel

On se placera dans le cas de la réflexion « vitreuse » lorsque les deux milieux sont des diélectriques. κ est alors négligeable par rapport à n : il n'y a pas d'absorption.

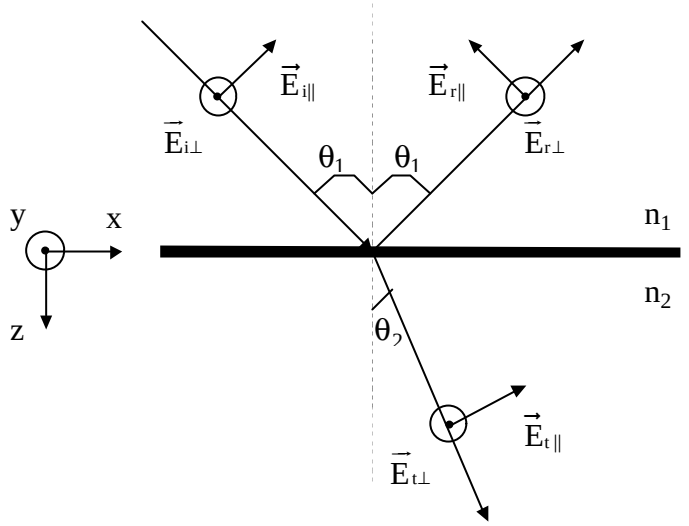


Figure A2. 3 : champs $\vec{E}_{\parallel}$, $\vec{E}_{\perp}$ à l'interface entre deux milieux

Equations de continuité des composantes tangentielles de $\vec{E}$:

$$(\vec{E}_{i\parallel} + \vec{E}_{r\parallel})\cos\theta_1 = \vec{E}_{t\parallel}\cos\theta_2$$

$$\vec{E}_{i\perp} + \vec{E}_{r\perp} = \vec{E}_{t\perp}$$

En l'absence de courant surfacique, les composantes tangentielles de $\vec{B}$ sont également continues et en utilisant la relation $\vec{B} = \frac{1}{\omega}\vec{k} \wedge \vec{E}$, on a :

$$n_1(-\vec{E}_{i\perp} + \vec{E}_{r\perp})\cos\theta_1 = -n_2\vec{E}_{t\perp}\cos\theta_2$$

$$n_1(\vec{E}_{i\parallel} - \vec{E}_{r\parallel}) = n_2\vec{E}_{t\parallel}$$

Ce qui conduit aux équations suivantes :

$$\vec{E}_{r\parallel} = \frac{n_1\cos\theta_2 - n_2\cos\theta_1}{n_1\cos\theta_2 + n_2\cos\theta_1}\vec{E}_{i\parallel} \qquad \vec{E}_{i\perp} = \frac{n_1\cos\theta_1 - n_2\cos\theta_2}{n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2}\vec{E}_{r\perp}$$

En utilisant la loi de Snell-Descartes, ces relations peuvent également s'écrire :

$$\vec{E}_{r\parallel} = \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)}\vec{E}_{i\parallel} \qquad \vec{E}_{i\perp} = \frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)}\vec{E}_{r\perp}$$

Finalement, les coefficients énergétiques de réflexion peuvent être exprimés en fonction de l'angle d'incidence et de l'indice de réfraction :

$$R_{\parallel 1\to 2} = \frac{\left|\vec{E}_{r\parallel}\right|^2}{\left|\vec{E}_{i\parallel}\right|^2} = \frac{\tan^2(\theta_2-\theta_1)}{\tan^2(\theta_2+\theta_1)} \qquad R_{\perp 1\to 2} = \frac{\left|\vec{E}_{r\perp}\right|^2}{\left|\vec{E}_{i\perp}\right|^2} = \frac{\sin^2(\theta_2-\theta_1)}{\sin^2(\theta_2+\theta_1)}$$

$$R_{\parallel 1\to 2} = \left(\frac{\cos\theta_1 - \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2\theta_1}}{\cos\theta_1 + \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2\theta_1}}\right)^2 \qquad R_{\perp 1\to 2} = \left(\frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\cos\theta_1 - \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2\theta_1}}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\cos\theta_1 + \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \sin^2\theta_1}}\right)^2$$

$$R_{1\to 2} = \frac{1}{2}\left(R_{\parallel 1\to 2} + R_{\perp 1\to 2}\right)$$

Remarques : quelques propriétés

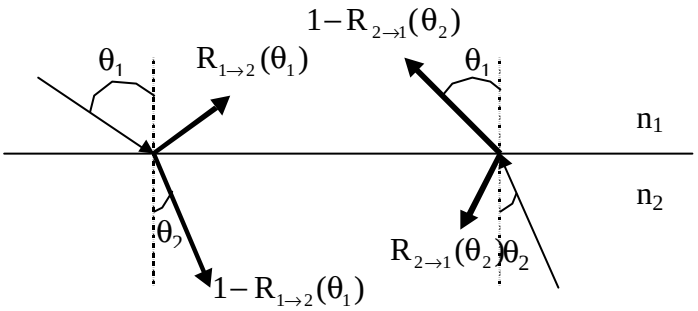


Figure A2. 4 : coefficients énergétiques de réflexion – Quelques propriétés

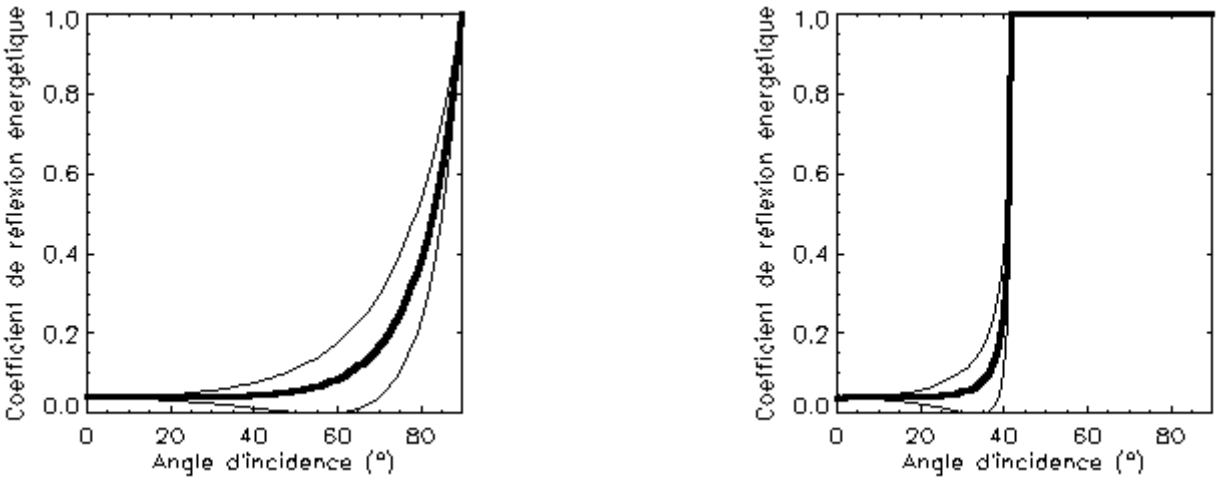
- La transmission énergétique dans le milieu 2 est égale à $1-R_{1\to 2}$.
- $R_{1\to 2}(\theta_1) = R_{2\to 1}(\theta_2)$ avec $n_1\sin\theta_1 = n_2\sin\theta_2$
- Si l'incidence est normale ($\theta_1 = 0$) : $R_{1\to 2} = \left(\frac{n_1-n_2}{n_1+n_2}\right)^2$
- Si $n_1 = n_2$, alors $R_{1\to 2}(\theta_1) = 0$, quel que soit l'angle d'incidence θ_1. La présence d'une interface entre deux milieux de même indice de réfraction ne modifie en rien la propagation de la lumière.
- Si $n_1 > n_2$ et $\theta_1 > \theta_{lim} = \text{asin}(n_2/n_1)$, les expressions sont différentes car les facteurs de réflexion pour les champs sont complexes. Le carré du module de ses facteurs permet d'obtenir les coefficients énergétiques de réflexion :

$$R_{\parallel 1,2} = \left|\frac{\cos\theta_1 - i\sqrt{\sin^2\theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}{\cos\theta_1 + i\sqrt{\sin^2\theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}\right|^2 = 1 \qquad R_{\perp 1,2} = \left|\frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\cos\theta_1 - i\sqrt{\sin^2\theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\cos\theta_1 + i\sqrt{\sin^2\theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}\right|^2 = 1$$

Donc $R_{1,2} = R_{\parallel 1,2} = R_{\perp 1,2} = 1$ Il y a alors réflexion totale.

II.3. Variations des coefficients de réflexion en fonction de l'angle d'incidence

Les figures suivantes représentent les variations des coefficients de réflexion en fonction de l'angle d'incidence.



n_1 = 1 et n_2 = 1,5 **n_1 = 1,5 et n_2 = 1**

Figure A2. 5 : coefficients de réflexion en fonction de l'angle d'incidence : $R_\perp$ au-dessus, $R_{||}$ au-dessous et $R=(R_\perp + R_{||})/2$ en gras

Remarques

- $R_{||}$ est inférieur à $R_\perp$ et s'annule à l'angle de Brewster θ_B tel que $\theta_B + \theta_2 = \pi/2$. Or $n_1\sin(\theta_B) = n_2\sin(\theta_2) = n_2\cos(\theta_B)$ soit $\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$.
- Dans le cas de la réflexion dite « métallique », c'est-à-dire lorsque κ_2 est non négligeable par rapport à n_2, les formules précédentes peuvent être généralisées en considérant l'indice complexe de réfraction $n_2 + i\kappa_2$ du milieu 2.

  En incidence normale, on a par exemple :

$$R_{1\to 2} = \left|\frac{n_1 - (n_2 + i\kappa_2)}{n_1 + n_2 + i\kappa_2}\right|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + \kappa_2^{\,2}}{(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^{\,2}}$$

  Ainsi la lumière réfléchie dans la direction spéculaire par un milieu absorbant (encre, colorant) a la même couleur que la lumière absorbée, c'est-à-dire la couleur complémentaire de la couleur transmise par ce milieu (**[ZUP01]** p.291).

II.4. Interface rugueuse

Sur une interface plane, la lumière est réfléchie uniquement dans la direction spéculaire. Lorsque l'interface est rugueuse, il y a une distribution angulaire de la lumière réfléchie. étudiée dans les limites de l'optique géométrique (rayon de courbure de la surface beaucoup plus grand que la longueur d'onde), la surface peut être représentée comme une succession de micro-facettes, cette distribution dépend de la densité de probabilité des pentes **[ELI00]** et en particulier du rapport *h/l* avec *h*, la rugosité r.m.s. et *l*, la longueur de corrélation.

III. Lumière réfléchie par une couche mince

Soit une couche non diffusante sur un support parfaitement réfléchissant.

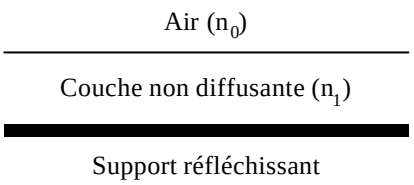


Figure A2. 6 : couche non diffusante sur un support réfléchissant

La lumière réfléchie sera d'abord déterminée en l'absence d'interférences puis en présence d'interférences. Notons que les références bibliographiques (**[WYS82]**, **[NAK99]**, **[HEA65]**) traitent le cas de filtres optiques entourés d'air. Il s'agit ici de s'intéresser plutôt à une couche de vernis en contact avec le support. Peut-on, dans ce cas pratique, négliger les interférences ?

III.1. En l'absence d'interférences

En l'absence d'interférences, les intensités résultantes peuvent être additionnées (cf. **[WYS82]** pp.30-31 et **[NAK99]**).

III.1.a. Notations

Le facteur de réflexion énergétique entre l'air et la couche est appelé R_1 et entre la couche et le support R_g. L'atténuation subie par l'intensité lors d'une traversée est donnée par la loi de Beeer-Lambert (cf. I.2) et est égale à $\vartheta = e^{-\frac{\alpha d}{\cos\theta_1}}$.

III.1.b. Réflexions multiples

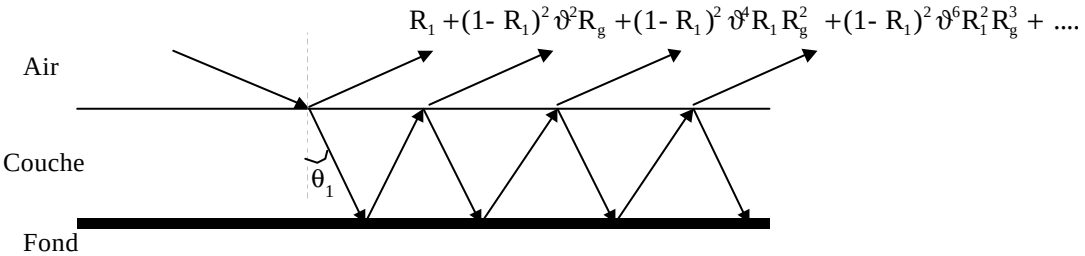


Figure A2. 7 : réflexions multiples - Addition des intensités réfléchies

Par sommation des intensités réfléchies, on obtient le coefficient de réflexion énergétique R en l'absence d'interférences :

$$R = R_1 + (1-R_1)^2 \vartheta^2 R_g + (1-R_1)^2 \vartheta^4 R_1 R_g^2 + (1-R_1)^2 \vartheta^6 R_1{}^2 R_g^3 + ...$$

$$= R_1 + \frac{(1-R_1)^2 \vartheta^2 R_g}{1-\vartheta^2 R_1 R_g}$$

III.2. En présence d'interférences

En présence d'interférences, les intensités ne peuvent pas être additionnées. On somme les amplitudes complexes (cf. **[HEA65]**).

III.2.a. Notations

– r_1 et t_1 (respectivement r_1' et t_1') sont les coefficients de réflexion et de transmission des amplitudes complexes des champs de l'air vers la couche (respectivement de la couche vers l'air).

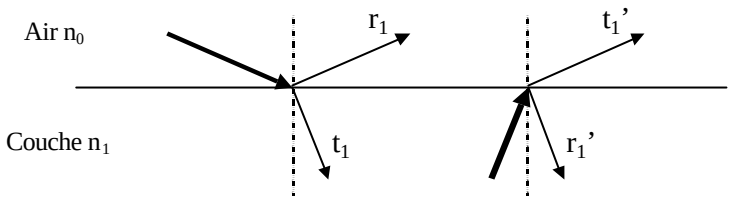


Figure A2. 8 : coefficients de réflexion et de transmission des amplitudes complexes des champs

On a les relations suivantes : $r_1' = -r_1$ (1)

La conservation de l'énergie donne : $r_1 r_1^* + \frac{n_1}{n_0} t_1 t_1^* = 1$ $\quad r_1' r_1'^* + \frac{n_0}{n_1} t_1' t_1'^* = 1$

D'où : $t_1 t_1' = 1 - |r_1|^2$ (2)

– r_g est le coefficient de réflexion en amplitude complexe du fond vers la couche.

– L'atténuation subie par l'amplitude complexe lors d'une traversée est égale à $\sqrt{J}$ avec J, atténuation subie par l'intensité.

III.2.b. Déphasage

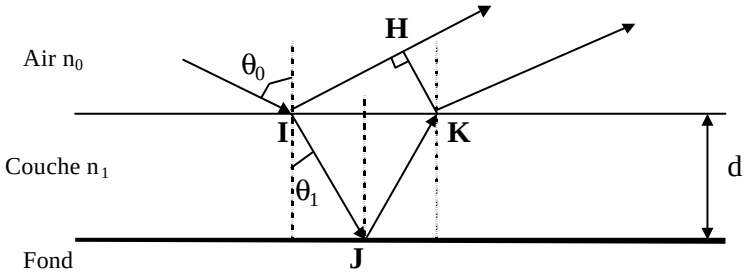


Figure A2. 9 : différence de chemin optique entre deux rayons consécutifs : [IJK] – [IH]

Calculons la différence de chemin optique [IJK] – [IH] entre deux rayons consécutifs :

$$[IJK]-[IH] = n_1\left(\frac{2d}{\cos\theta_1}\right) - n_0\left(IK\sin\theta_0\right) \qquad \text{or} \qquad IK = 2d\tan\theta_1$$

$$= 2n_1 d\left(\frac{1}{\cos\theta_1} - \frac{n_0}{n_1}\sin\theta_0\,\tan\theta_1\right)$$

$$= \frac{2n_1 d}{\cos\theta_1}\left(1-\sin^2\theta_1\right) = 2n_1 d\cos\theta_1$$

Donc le déphasage s'écrit $\boxed{\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_1 d\cos\theta_1}$

III.2.c. Réflexions multiples

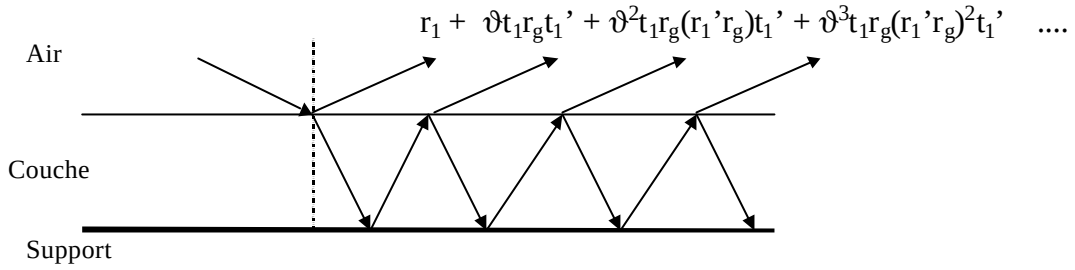


Figure A2. 10 : réflexions multiples – Addition des amplitudes complexes réfléchies

Soit Ψ_r, l'amplitude complexe réfléchie normalisée par rapport à l'amplitude incidente. Comme la phase entre deux rayons consécutifs diffère de Φ, la sommation des amplitudes complexes réfléchies donne :

$$\Psi_r = r_1 + \vartheta t_1 r_g t_1' e^{j\Phi}\left[1 + (r_1' r_g)\vartheta e^{j\Phi} + (r_1' r_g)^2 \vartheta^2 e^{j2\Phi} + \ldots\right]$$

En utilisant les relations (1) et (2), on a :

$$\Psi_r = r_1 + \vartheta(1 - r_1^2) r_g e^{j\Phi}\left[1 + (-r_1 r_g)\vartheta e^{j\Phi} + (-r_1 r_g)^2 \vartheta^2 e^{j2\Phi} + \ldots\right]$$

$$= r_1 + \frac{\vartheta(1 - r_1^2) r_g e^{j\Phi}}{1 + r_1 r_g \vartheta e^{j\Phi}} = \frac{r_1 + r_g \vartheta e^{j\Phi}}{1 + r_1 r_g \vartheta e^{j\Phi}}$$

Le coefficient de réflexion énergétique R peut alors être déterminé :

$$R = |\Psi_r|^2$$

$$= \frac{r_1^2 + r_g^2 \vartheta^2 + 2 r_1 r_g \vartheta \cos\Phi}{1 + r_1^2 r_g^2 \vartheta^2 + 2 r_1 r_g \vartheta \cos\Phi}$$

Or $R_1 = r_1^2$ et $R_g = r_g^2$.

Le coefficient de réflexion énergétique s'écrit alors :

$$\boxed{R = \frac{R_1 + R_g \vartheta^2 + 2\sqrt{R_1 R_g}\,\vartheta \cos\Phi}{1 + R_1 R_g \vartheta^2 + 2\sqrt{R_1 R_g}\,\vartheta \cos\Phi}}$$

III.3. Cas d'une couche de vernis

Afin que les interférences soient observables, il faut que les surfaces soient parallèles et parfaitement planes, ce qui est déjà une limitation importante étant donnée la difficulté d'obtenir la planéité en peinture. Le fond a également son importance. Pour le cas fréquent d'un fond diffus (peinture), il n'y a aucune relation de phase entre 2 rayons réfléchis donc pas d'interférences. Cela peut en revanche se produire si le fond est de type miroir (fond d'or par exemple) et si l'observation se fait dans la direction d'incidence. C'est dans ce cadre que la formule précédente s'applique.

III.3.a. Oscillations spectrales

Conséquences de la formule précédente, les interférences provoquent des oscillations spectrales de R. Une oscillation complète se produit quand Φ varie de 2π. On peut alors estimer $\Delta\lambda$, écart en longueur d'onde entre deux maxima successifs dus aux interférences (ce calcul est fait dans **[BEN95]**) :

$$\frac{4\pi}{\lambda_2} d\, n_1 \cos\theta_1 = \frac{4\pi}{\lambda_1} d\, n_1 \cos\theta_1 + 2\pi$$

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} = \frac{1}{2\, d\, n_1 \cos\theta_1}$$

$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda^2}{2\, d\, n_1 \cos\theta_1}$$

Application numérique

$n_1 = 1{,}5$ $\lambda = 500$ nm $\theta_1 = 0°$
Pour d = 100 µm, $\Delta\lambda \approx 0{,}8$ nm
Pour d = 10 µm, $\Delta\lambda \approx 8{,}3$ nm

Le seuil différentiel en longueur d'onde de l'œil est très variable mais est minoré par 1 nm (cf. **[SEV96]** p. 126). Cette valeur correspond aussi à la résolution des bons spectrophotomètres actuels. Pour les épaisseurs habituelles des vernis (entre 10 et 100 µm), on ne pourrait donc négliger les phénomènes d'interférences en particulier pour les couches les plus minces. Mais il faut également prendre en compte la cohérence de la source lumineuse. En effet les interférences se produisent lorsque cette longueur est suffisamment grande par rapport à la différence de chemin optique. Pour l'éclairage des œuvres d'art, les sources lumineuses de spectre étendu à tout le domaine du visible ont une faible longueur de cohérence, les conditions d'interférence sont rarement réunies même pour des couches de faible épaisseur.

III.3.b. Interférences non mesurables

De plus, même si cette condition sur la longueur de cohérence de la source lumineuse est vérifiée, les interférences ne sont pas mesurables (observables) lorsque $\Delta\lambda$ est inférieur au pouvoir de résolution du spectrophotomètre (de l'œil). Ce dernier intègre les oscillations spectrales dues aux interférences.

La surface externe du vernis peut être aléatoirement rugueuse. Dans ce cas, la relation de phase entre 2 rayons réfléchis est également aléatoire.

Pour le calcul suivant, on considère que le déphasage Φ peut prendre n'importe quelle valeur entre $-\pi$ et $+\pi$ de manière équiprobable. On mesure alors la valeur moyenne de R.

On note $A = R_1 + R_g\vartheta^2$ $\quad B = 2\sqrt{R_1R_g}\,\vartheta$ $\quad C = 1 + R_1R_g\vartheta^2$

$$\begin{aligned}
\overline{R} &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{A + B\cos\Phi}{C + B\cos\Phi}d\Phi \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{(A+B)+(A-B)t^2}{(C+B)+(C-B)t^2}\frac{2}{1+t^2}dt \qquad \text{en posant } t = \tan\frac{\Phi}{2} \\
&= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{A-C}{(C+B)+(C-B)t^2} + \frac{1}{1+t^2}\right]dt \\
&= \frac{A-C}{\sqrt{(C-B)(C+B)}} + 1
\end{aligned}$$

Ce qui donne finalement :

$$\begin{aligned}
\overline{R} &= \frac{R_1 - 1 + (1-R_1)\vartheta^2R_g}{1-\vartheta^2R_1R_g} + 1 \\
&= R_1 + \frac{(1-R_1)^2\vartheta^2R_g}{1-\vartheta^2R_1R_g}
\end{aligned}$$

Le résultat obtenu est le même que celui établi pour une couche sur un support spéculaire en sommant les intensités plutôt que les amplitudes complexes (cf. III.1).

En conclusion pour une couche de vernis et dans le domaine du visible, les interférences ne peuvent être observées que dans des cas très particuliers : fond réfléchissant, épaisseur de la couche de vernis inférieure à 100 µm, longueur de cohérence de la source lumineuse grande par rapport à la différence de marche, interfaces rigoureusement planes entre le fond et le vernis et entre le vernis et l'air, observation dans la direction spéculaire. Dans tous les autres cas, il est inutile de tenir compte des phénomènes d'interférences lors de l'étude de la lumière réfléchie par une couche de vernis.

IV. Absorption et diffusion par une particule sphérique

On se limite à la théorie de Mie pour la diffraction d'une onde plane monochromatique par une sphère isolée. Le but n'est pas de donner ici la démonstration complète (cf. **[BOH83]** pp. 56-117 et **[HUL81]** pp.114-130) mais d'en présenter brièvement les principales étapes.

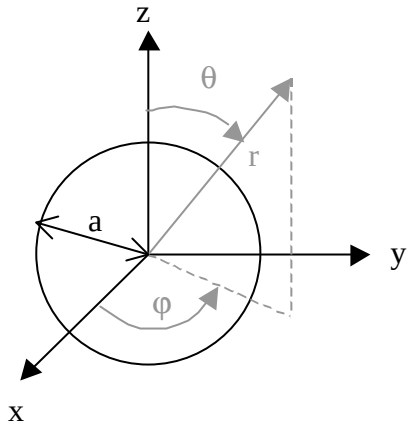


Figure A2. 11 : particule sphérique de rayon a, d'indice N_1 et de perméabilité m_1 dans un milieu d'indice N et de perméabilité m. Coordonnées sphériques – origine au centre de la sphère

IV.1. Equation d'onde vectorielle

Les équations de Maxwell pour un milieu de propagation linéaire isotrope non conducteur ($\vec{j} = \vec{0}$) et ne comportant pas de charges ($\rho = 0$) s'écrivent :

$$\mathrm{div}\vec{E} = 0 \quad \mathrm{div}\vec{H} = 0 \quad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{E} + \mu\frac{\partial\vec{H}}{\partial t} = \vec{0} \quad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{H} = \varepsilon\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$$

$\vec{H}$ est l'excitation magnétique avec $\vec{B} = \mu\vec{H}$, ε et μ sont respectivement la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du milieu.

Pour des ondes monochromatiques : $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ et $\vec{H} = \vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t}$. L'équation d'onde vectorielle : $\overrightarrow{\Delta A} + k^2\vec{A} = \vec{0}$ est alors vérifiée par $\vec{E}$ et $\vec{H}$ avec $k^2 = \omega^2\varepsilon\mu$. Il faut résoudre, dans chacun des deux milieux, ces équations associées aux conditions limites à la surface de la sphère.

IV.2. Vers une équation d'onde scalaire

Si ψ vérifie l'équation d'onde scalaire :

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0 \quad (1a)$$

alors $\vec{M} = \overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{v}\psi)$ (1b) où $\vec{v}$ est un vecteur constant arbitraire

et $\vec{N} = \dfrac{\overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{M})}{k}$ (1c)

vérifient l'équation d'onde vectorielle et forment une base de solutions fondamentales aux équations de champ ($\mathrm{div}\vec{M} = \mathrm{div}\vec{N} = 0$ et $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\vec{N}$ est proportionnel à $\vec{M}$).

Le problème est simplifié : il s'agit à présent de résoudre l'équation d'onde scalaire (1a).

IV.3. Résolution de l'équation scalaire en coordonnées sphériques

Les symétries du système incitent à résoudre l'équation (1a) en coordonnées sphériques (origine au centre de la sphère) qui s'écrit alors :

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

On recherche des solutions particulières de la forme : $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$.

- R(r)= $z_n(kr)$ avec z_n une des fonctions de Bessel sphériques définies par : $z_n(\rho)=\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}Z_{n+1/2}(\rho)$ avec Z les fonctions de Bessel ordinaires de 1ère ou de 2ème espèce, ou n'importe laquelle de leurs combinaisons linéaires, en particulier celles de 3ème espèce (fonctions de Hankel) qui seront utilisées par la suite.
- $\Theta(\theta)=P_n^m(\cos\theta)$, polynômes de Legendre associés avec n et m entiers et $n \geq m \geq 0$.
- $\Phi(\varphi)=\cos m\varphi$, solution dite paire notée avec l'indice p ou $\sin m\varphi$, solution dite impaire notée avec l'indice i.

Les solutions ont donc la forme suivante :

$$\psi_{pmn}(r,\theta,\varphi)=\cos m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(kr)$$

et $$\psi_{imn}(r,\theta,\varphi)=\sin m\varphi P_n^m(\cos\theta)z_n(kr)$$

De plus, toute fonction vérifiant l'équation (1a) peut être développée en une série infinie des fonctions $\psi_{(p/i)mn}$. Les coordonnées sphériques des vecteurs $\vec{M}_{pmn}$, $\vec{M}_{imn}$, $\vec{N}_{pmn}$ et $\vec{N}_{imn}$ peuvent ensuite être obtenues à l'aide des équations (1b) et (1c) et en choisissant pour $\vec{v}$, le vecteur radial $\vec{r}$.

IV.4. Expressions des champs dans la base des vecteurs harmoniques sphériques

On considère une onde plane polarisée dans la direction $\vec{e_x}$ et se propageant dans la direction $\vec{e_z}$: $\vec{E_i}=E_0e^{ikz-i\omega t}\vec{e_x}$.

Par la suite, les exposants indiquent l'utilisation de fonctions de Bessel sphériques :

(1) de première espèce (finies à l'origine) pour le champ incident et le champ à l'intérieur de la sphère ;

(3) de troisième espèce (tendant vers l'infini lorsque l'on s'approche de l'origine) pour le champ diffusé.

Le champ incident est développé dans la base des vecteurs harmoniques sphériques:

$$\begin{cases}\vec{E}_{inc}=\sum_{n=1}^{\infty}E_n\left(\vec{M}_{i1n}^{(1)}-i\vec{N}_{p1n}^{(1)}\right)\\ \vec{H}_{inc}=-\frac{K}{\omega\mu}\sum_{n=1}^{\infty}E_n\left(\vec{M}_{p1n}^{(1)}+i\vec{N}_{p1n}^{(1)}\right)\end{cases}$$

avec $E_n=E_0i^n\frac{2n+1}{n(n+1)}$

Malgré la simplicité de la formule, l'obtention de ce résultat est sans doute le passage le plus délicat de la démonstration : « Expanding a plane wave in spherical wave functions is somewhat like trying to force a square peg into a round hole » (**[BOH83]** p. 92).

On développe de la même manière le champ à l'intérieur de la sphère :

$$\begin{cases} \vec{E}_{sph} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{i1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{p1n}^{(1)} \right) \\ \vec{H}_{sph} = -\frac{K}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(d_n \vec{M}_{p1n}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{p1n}^{(1)} \right) \end{cases}$$

et le champ diffusé par la sphère :

$$\begin{cases} \vec{E}_{sca} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \vec{N}_{p1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{i1n}^{(3)} \right) \\ \vec{H}_{sca} = -\frac{K}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \vec{N}_{i1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{p1n}^{(3)} \right) \end{cases}$$

Il reste à déterminer les coefficients a_n, b_n, c_n et d_n.

IV.5. Equations de continuité

La continuité des composantes tangentielles des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ à la surface de la sphère s'écrit :

$$\left(\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{sca} - \vec{E}_{sph} \right) \wedge \vec{u_r} = \left(\vec{H}_{inc} + \vec{H}_{sca} - \vec{H}_{sph} \right) \wedge \vec{u_r} = \vec{0}$$

Soit $\begin{cases} E_{inc}^{\theta,\varphi} + E_{sca}^{\theta,\varphi} = E_{sph}^{\theta,\varphi} \\ H_{inc}^{\theta,\varphi} + H_{sca}^{\theta,\varphi} = H_{sph}^{\theta,\varphi} \end{cases}$ pour r=a

Pour des milieux de même perméabilité, on obtient finalement :

$$\begin{cases} a_n = \dfrac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \\ b_n = \dfrac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_n = m\dfrac{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \\ d_n = m\dfrac{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \end{cases}$$

avec $x = \frac{2\pi}{\lambda} Na$, le paramètre de taille

$m = \frac{N_1}{N}$, l'indice relatif

ψ_n et ξ_n, les fonctions de Riccati-Bessel d'ordre n.

IV.6. Sections efficaces

En tout point de l'espace, le vecteur de Pointing peut se décomposer en trois termes :

$$\vec{S} = \overrightarrow{S_{inc}} + \overrightarrow{S_{sca}} + \overrightarrow{S_{ext}}$$

- $\overrightarrow{S_{inc}} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left(\overrightarrow{E_{inc}} \wedge \overrightarrow{H^*_{inc}}\right)$ associé au champ incident, indépendant de la position si le milieu est non absorbant ;
- $\overrightarrow{S_{sca}} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left(\overrightarrow{E_{sca}} \wedge \overrightarrow{H^*_{sca}}\right)$ associé au champ diffusé ;
- $\overrightarrow{S_{ext}} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left(\overrightarrow{E_{inc}} \wedge \overrightarrow{H^*_{sca}} + \overrightarrow{E_{sca}} \wedge \overrightarrow{H^*_{inc}}\right)$ provenant de l'interaction entre les champs incident et diffusé.

On peut ensuite déterminer le flux du vecteur de Pointing à travers une surface sphérique imaginaire entourant la particule :

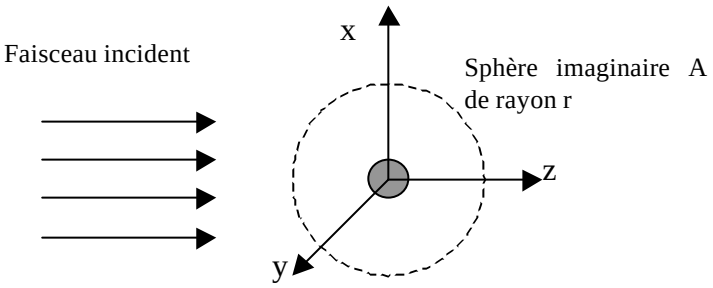


Figure A2. 12 : absorption et diffusion par une particule

$$W_{abs} = -\int_A \vec{S}\cdot\vec{e_r}dA = W_{inc} - W_{sca} + W_{ext}$$

$$\text{avec } W_{inc} = -\int_A \overrightarrow{S_{inc}}\cdot\vec{e_r}dA, \quad W_{sca} = \int_A \overrightarrow{S_{sca}}\cdot\vec{e_r}dA, \quad W_{ext} = -\int_A \overrightarrow{S_{ext}}\cdot\vec{e_r}dA$$

Hypothèse : milieu non absorbant

Dans ces conditions, W_{inc} s'annule et W_{abs} correspond à l'énergie absorbée par la particule et est indépendante du rayon r de la sphère imaginaire. On a alors simplement $W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}$.

On obtient les sections efficaces en divisant par l'intensité incidente I_{inc} :

$$C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{inc}}, \quad C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}}, \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}}$$

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

Pour une particule sphérique, on peut exprimer les expressions analytiques exactes de C_{sca} et C_{ext} :

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{K^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\left(|a_n|^2 + |b_n|^2\right)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{K^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\mathrm{Re}\left(a_n + b_n\right)$$

On obtient ensuite $C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}$

Il est également possible de déterminer la fonction de phase et de l'exprimer en série de polynômes de Legendre (**[CHU55]**).

Remarque

La théorie de Rayleigh peut être présentée comme un cas particulier de la théorie de Mie lorsque les particules sont de petites tailles devant la longueur d'onde. On montre alors que l'efficacité d'absorption varie en $1/\lambda^4$: les courtes longueurs d'onde sont les plus diffusées. Ce phénomène de diffusion est à l'origine de la couleur bleue du ciel.

Toutes ces interactions entre la lumière et la matière, présentées ici essentiellement en suivant une approche électromagnétique, constituent en quelque sorte des interactions élémentaires. Pour modéliser l'interaction de la lumière avec des matériaux hétérogènes comme les glacis (dispersion de pigments dans un médium), il faut réaliser un modèle plus global mais intégrant ces éléments :

- diffusion multiple : la lumière diffusée par une particule peut être à nouveau diffusée par une autre particule. En première approche, les particules peuvent être considérées comme identiques et sphériques ;
- absorption par le médium ;
- réflexion/réfraction aux interfaces comme conditions aux limites.

Ceci est présenté dans le corpus de la thèse.

Références bibliographiques

[BEN95] **Bennet,J (1995) :** *Polarisation*. Chap. 5. In: *Handbooks of Optics. I. Fundamentals, techniques & design*. 2nd ed. McGraw-Hill,inc, New York, 5.1-5.11.

[BOH83] **Bohren,CF ; Huffman,DR (1983) :** *Absorption and scattering of light by small particles.* Wiley-Interscience, New York.

[CHU55] **Chu,CM ; Churchill,SW (1955) :** *Representation of the Angular Distribution of Radiation Scattered by a Spherical Particle*. JOSA A 45, 958-962.

[ELI00] **Elias,M ; Menu,M (2000) :** *Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range*. Optics communications 180, 191-198.

[HEA65] **Heavens,OS (1965) :** *Optical properties of thin solid film.* Dover, New York. 46-59

[HUL81] **van de Hulst,HC (1981) :** *Light Scattering by Small Particles*. 2nd ed. Dover Publications, New York.

[NAK99] **Nakauchi,S ; Silfsten,P ; Parkinnen,J ; Usui,S (1999) :** *Computational theory of color transparency : recovery of spectral properties for overlapping surfaces*. JOSA A 16, 2612-2624.

[PER97] **Perez,JP ; Carles,R ; Fleckinger,R (1997) :** *Electromagnétisme. Fondements et applications.* 3rd ed. Masson, Paris.

[SEV96] **Seve,R (1996) :** *De l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Masson, Paris.

[WYS82] **Wyszecki, G ; Stiles, WS (1982) :** *Color science : Concepts and methods, quantitative Data and Formulae*. 2nd ed. Wiley Interscience Publication, New York.

[ZUP01] **Zuppiroli,L ; Bussac,MN (2001) :** *Traité des couleur.* Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Experimental study and modeling of light scattering in a colored and translucent painting layer

Application to glaze and varnish visual effect

Glazes are colored translucent pictorial layers used since the XVth century by the Primitive Flemish painters. A glaze layer is constituted of pigments dispersed in a linseed oil medium. It gives to a painting a striking appearance because the color is built up inside the volume of the layer. In order to understand this peculiar visual effect and to describe it quantitatively, we study the angular and spectral repartition of the light scattered by glazes:

- By noninvasive and without any contact goniospectrophotometric measurements in backscattering and bidirectional configurations on samples made by a contemporary painter;
- By proposing a model of incoherent multiple scattering of light inside the matter; it leads to solve the radiative transfer equation and to determine the physical properties of glazes.

The auxiliary function method is a new solving method allowing to express the scattered light fluxes in terms of incident and observation angles. Unlike the first and single modeling applied to works of art and dated 1931, we provide a bidirectional modeling, that has been validated by comparison with experimental results. In the particular case of varnishes, unscattering layers, an analytical expression is obtained for the reflectance factor.

The measured and computed light fluxes allow to quantify the glaze visual appearance. It is then possible to quantify the color modulation in terms of the number of superposed layers or the gloss due to the plane surface of the fine glaze layers.

Applications are conceivable for works of art preservation and restoration like, for example, the visual aspect prediction of a restoration.

Keywords : GLAZE, VARNISH, VAN EYCK, PRIMITIVE FLEMISH PAINTERS
GONIOSPECTROPHOTOMETRY, NONINVASIVE MEASUREMENTS
RADIATIVE TRANSFER EQUATION, MULTIPLE SCATTERING
COLOR, GLOSS

Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide

Application à l'effet visuel des glacis et des vernis

Les glacis sont des couches picturales translucides volontairement colorées utilisées dès le XVe siècle par les Primitifs Flamands. Constituée de pigments dispersés dans un liant à base d'huile de lin cuite, une couche de glacis donne à un tableau un caractère saisissant car la couleur se construit à l'intérieur du volume constitué par la couche. Pour comprendre cet effet visuel particulier et le décrire quantitativement, nous étudions la répartition angulaire et spectrale de la lumière diffusée par des glacis :

- expérimentalement, par des mesures goniospectrophotométriques en rétrodiffusion et bidirectionnelles sur des échantillons réalisés par un peintre contemporain ;
- en proposant une modélisation de la diffusion multiple incohérente de la lumière au sein de la matière ; ceci amène à résoudre l'équation de transfert radiatif (ETR) et à déterminer les propriétés physiques du glacis.

Une nouvelle méthode de résolution de l'ETR, la méthode de la fonction auxiliaire, permet d'exprimer les flux lumineux diffusés en fonction des angles d'incidence et d'observation. Contrairement à la première et seule modélisation appliquée aux œuvres d'art existant et datant de 1931, nous obtenons une modélisation bidirectionnelle validée par comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans le cas particulier des vernis, couches non diffusantes, une expression analytique du facteur de réflectance est obtenue.

Les flux lumineux mesurés et simulés permettent de chiffrer l'apparence visuelle des glacis. Il est alors possible de quantifier la modulation de leur couleur en fonction du nombre de couches superposées ou bien le brillant favorisé par la surface externe lisse des fines couches de glacis.

Des applications sont alors envisageables pour la conservation et la restauration des œuvres d'art comme, par exemple, la prédiction de l'aspect visuel d'une restauration.

Mots-clés : GLACIS, VERNIS, VAN EYCK, PRIMITIFS FLAMANDS
GONIOSPECTROPHOTOMETRIE, MESURES NON DESTRUCTIVES
EQUATION DE TRANSFERT RADIATIF, DIFFUSION MULTIPLE
COULEUR, BRILLANT