



HAL
open science

OPTIQUE DE L'APPARENCE VISUELLE

Lionel Simonot

► **To cite this version:**

Lionel Simonot. OPTIQUE DE L'APPARENCE VISUELLE : Goniospectrophotométrie des couches minces, absorbantes et/ou diffusantes. Optique / photonique. Université de Poitiers - Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2016. tel-01505573

HAL Id: tel-01505573

<https://theses.hal.science/tel-01505573>

Submitted on 11 Apr 2017

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.

OPTIQUE DE L'APPARENCE VISUELLE

Goniospectrophotométrie des couches minces,
absorbantes et/ou diffusantes

MÉMOIRE

présenté par

Lionel Simonot

pour obtenir le diplôme d'

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : physique.

Soutenu le 1^{er} décembre 2016 devant le jury composé de :

Rapporteurs : Christine Andraud, Pr. Muséum national d'histoires naturelles, CRC
Nicolas Holzschuch, D.R. INRIA Grenoble Rhône-Alpes
Claude Rozé, Pr. Université de Rouen, CORIA

Examineurs : Gregory Abadias, Pr. Université de Poitiers, Institut Pprime
Rémi Carminati, Pr. ESPCI, Institut Langevin
Carole Deumié, Pr. Ecole Centrale de Marseille, Institut Fresnel
Daniel Meneveaux, Université de Poitiers, Institut Xlim

Avant-propos

L'écriture de ce manuscrit est bien sûr l'occasion de faire le bilan de mes activités de recherche sur plus de 15 ans. Mais durant cette période, la manière de faire de la recherche a beaucoup évolué. Ce sont tous ces changements dans la pratique de la recherche que je voudrais évoquer ici, par le biais, forcément très subjectif, de mon expérience.

Comme tous les domaines, la recherche a été transformée par l'informatisation. Juste avant l'an 2000, les transferts de fichiers se faisaient par disquette (3 pouces $\frac{1}{2}$ – 1.4 Mo), internet commençait à peine à se démocratiser dans les laboratoires, les manuscrits étaient envoyés sans mise page particulière aux éditeurs par voie postale... Les transformations ont été progressives mais ont profondément modifié la façon de pratiquer la science. Le développement instrumental permet aujourd'hui d'atteindre des performances, souvent inespérées 15 ans plus tôt, en termes de résolution, de dynamique, et/ou de temps d'acquisition. A l'institut Pprime par exemple, les clichés de microscopie électronique acquis de manière analogique, étaient dans un second temps développés. On ne travaille évidemment plus de la même façon aujourd'hui lorsque l'on a la possibilité d'enregistrer des dizaines d'images numériques d'un même échantillon. De nouvelles problématiques sont apparues pour stocker et pour analyser ces masses de données (*big data*). En parallèle, les performances des moyens de calcul se sont également accrues et permettent des simulations jusque-là inatteignables à partir d'anciens ou de nouveaux modèles.

Au cœur du métier de chercheur, les études bibliographiques ont été fortement simplifiées. Quel doctorant peut aujourd'hui croire que nous pouvions passer plusieurs heures en bibliothèque universitaire pour espérer photocopier deux ou trois articles alors que quelques clics à présent suffisent pour recenser une liste quasi-exhaustive des références en lien avec plusieurs mots-clés ? Cette facilité est une grande chance notamment dans les domaines interdisciplinaires. Là aussi, l'abondance d'articles constitue une nouvelle problématique. Comment sélectionner les articles les plus pertinents ? Les critères bibliométriques, comme le taux de citation, sont dans certains cas discutables. L'accès aux articles scientifiques n'est clairement pas plus inégal entre pays ou universités aujourd'hui qu'il y a quelques années. C'est la facilité d'accès aux articles par voie numérique qui rend cette inégalité plus directement visible et donc insupportable pour les chercheurs des pays défavorisés. Même une université comme celle de Poitiers doit faire des choix pour les accès aux revues. Les journaux de la Société américaine d'optique dans lesquels je publie n'en font pas partie. Il m'est toujours désagréable de demander à des collègues d'autres institutions de pouvoir me transmettre la version publiée des articles que j'ai pourtant écrits.

C'était déjà sous-jacent il y a une quinzaine d'années, la recherche est à présent beaucoup financée par projets de quelques années. Cette politique permet de dynamiser la recherche et de favoriser des collaborations inter-laboratoires. En revanche, l'énergie et le temps passé à rédiger des appels à projet, et les taux de réussite assez faibles font douter de l'intérêt global de cette politique. Les orientations de recherche ne sont plus exclusivement définies par les laboratoires mais évoluent au hasard des projets acceptés. Toutefois, malgré les contraintes administratives et financières bien réelles, le statut de fonctionnaires des chercheurs et enseignants-chercheurs rattaché à un laboratoire n'a pas été radicalement modifié jusqu'à présent. On peut discuter de ce statut mais il me semble qu'il constitue un gage pour pouvoir engager des recherches innovantes dans des domaines qui ne présentent pas forcément d'intérêt économique à court terme.

La recherche, et surtout dans le domaine expérimental, est une pratique d'équipe. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit du travail d'étudiants, de techniciens, d'ingénieurs et de collègues chercheurs. Je remercie toutes ces personnes, collaborateurs de plus ou moins longue date, et notamment, en ne pouvant malheureusement pas être exhaustif : Gregory Abadias, Vivek Antad, David Babonneau, Jean-François Barbot, Benjamin Ben Haïm, Pierre Boulenguez, Alexis Comar, Sophie Camelio, Jonathan Colin, Bakary Diaby, Daouda Keïta Diop, Damien Dupraz, Mady Elias, Jean-Marc Frigério, Thierry Girardeau, Philippe Goudeau, Philippe Guérin, David Lantiat, Michel Menu, Annie Michel, Florian Nadaud, Arnaud Le Priol, Frédéric Pailloux, Andy Poudret, Sophie Rousselet, Laurent Signac, Johann Toudert, etc.

Je n'oublie pas bien sûr les structures qui m'ont accueilli et les personnes (secrétaires, administratifs, directeurs) qui en ont assuré le fonctionnement et la direction : le Centre de recherche de restauration des musées de France, le Laboratoire d'optique du solide (à présent intégré à l'INSP), et depuis 2003, l'institut Pprime, UPR CNRS 3346. Les collaborations scientifiques quand elles aboutissent constituent souvent de belles rencontres. Je remercie grandement les personnes avec qui j'ai collaboré lors de mes séjours à Washington, au département recherche de la National Gallery en 2010 (René de la Rie, John Delaney, Mathieu Thoury), et à Lausanne, à l'EPFL en 2015 (Roger David Hersch). Ma gratitude et mon amitié vont également à mes collègues de l'institut Xlim à Poitiers (Benjamin Bringier, Daniel Meneveaux, Mickaël Ribardière), du département de photométrie du CNAM à Trappes (Guillaume Ged, Gaël Obein) et du Laboratoire Hubert Curien à Saint-Etienne (Nathalie Destouches, Mathieu Hébert, Serge Mazauric) : il n'y a pas de doute que ces collaborations fructueuses vont se poursuivre.

Depuis 2003, j'ai beaucoup de plaisir à enseigner à l'Ecole Nationale Supérieure d'ingénieurs de Poitiers, essentiellement des matières en lien avec l'éclairage. Cet enseignement m'a permis de rencontrer de nombreux professionnels du domaine, intervenants à l'école ou co-encadrants des projets de fin d'étude. Il s'agit d'une des rares formations en éclairage au niveau ingénieurs. Elle est très reconnue dans ce domaine et les étudiants s'intègrent dans des bureaux d'étude, des entreprises d'installation d'éclairage public ou en conception lumière. Je remercie la direction de l'école pour leur constant soutien (Jean-Hugues Thomassin, Bernard Legube, Jean-Yves Chénebault) et mes collègues, en particulier de l'équipe pédagogique du

parcours Eclairage, Acoustique, Thermique qui ont transmis et permis de conserver la richesse de cette spécialité (Sophie Camelio, Dominique Couton, Janick Laumonier, Christian Prax, etc.).

Enfin, il est difficile dans les travaux de recherche (qui ne dépendent pas exclusivement de l'accès à un instrument de mesure) de clairement séparer le temps professionnel et le temps personnel. On peut le regretter ou au contraire s'en réjouir, le développement des communications numériques a encore plus réduit cette frontière. C'est pourquoi les événements professionnels, tels que la rédaction de ce manuscrit, sont également d'ordre familial. En revanche, il n'est pas encore accepté que les registres de langue – professionnel ou personnel – se mélangent. A titre d'exemple, dans ce document, la phrase « Je remercie de tout mon cœur ma femme Amandine et nos deux garçons Ulysse et Victor » ne peut être qu'une litote.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 – Optique des milieux non diffusants	5
CHAPITRE 2 – Suivi des propriétés optiques de couches minces pendant leur croissance	37
CHAPITRE 3 – Des spectres et des couleurs.....	71
CHAPITRE 4 – Modélisation de la diffusion de la lumière dans un matériau opaque translucide selon une approche discrète	113
CHAPITRE 5 – Du mat au brillant : un nouveau modèle de BRDF	143
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	191
ANNEXES	197
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	205

INTRODUCTION

Couleur, brillant, translucidité

L'apparence visuelle est une notion qui met en relation plusieurs grands domaines de connaissances. La physiologie et les neurosciences permettent de comprendre les mécanismes de perception de la lumière par l'œil et de son interprétation par le cerveau. Les sciences humaines : linguistique, histoire, sociologie, etc. mettent en évidence les façons dont cette notion subjective d'apparence visuelle est appréhendée par un groupe humain. L'art et la technique peuvent avoir pour but de reproduire, d'imiter ou de sublimer la réalité visuelle. En évoquant l'optique de l'apparence visuelle, nous nous plaçons au niveau de l'objet perçu et nous cherchons à savoir comment celui-ci capte la lumière et comment il la réémet¹. L'apparence d'un objet provient donc de l'interaction entre la lumière et la matière.

On distingue classiquement cinq classes d'apparence : forme, texture, brillant, translucidité, couleur. Les premières classes d'apparence sont plus des attributs géométriques et les trois dernières, qui nous intéressent particulièrement, sont davantage liées à la nature de l'objet :

- sa couleur naît à la fois de l'absorption sélective par la matière mais aussi de la diffusion de la lumière non absorbée ;
- son brillant provient de la réflexion de la lumière sur l'interface externe plus ou moins rugueuse ;
- sa translucidité est le fruit des propriétés de diffusion en volume et en surface de l'objet (la transparence, cas limite de la translucidité, se manifeste en cas d'absence de diffusion).

La caractérisation complète de l'apparence visuelle d'un objet nécessiterait un ensemble très important de mesures afin de quantifier les variations spectrales, angulaires et spatiales de la lumière réfléchie ou transmise par l'objet. Le lien entre ces mesures physiques et la notion subjective d'apparence visuelle est, malgré de nombreux travaux de recherche, loin d'être standardisé à l'exception notable de la colorimétrie². On peut néanmoins, de manière schématique, associer certaines variations photométriques à des facteurs d'apparence (Table 1). Cette représentation simplifiée est d'une grande aide pour une première analyse. Cependant, la réalité est souvent plus complexe à décrire : les facteurs d'apparence sont interdépendants ; il peut y avoir un décalage entre le paramètre en entrée et en sortie (dernière colonne de la table 1) ; d'autres paramètres comme l'état de polarisation, le temps, des excitations extérieures, etc. peuvent aussi influencer l'apparence visuelle.

¹ Les processus d'émission « primaire » de lumière n'entrent pas dans le sujet de ce mémoire.

² La détermination des coordonnées colorimétriques définies par la Commission internationale de l'éclairage est rappelée brièvement en annexe.

Variations photométriques	Paramètre associé	Facteur d'apparence associé	Paramètre de sortie différent du paramètre d'entrée
Spectrales	Longueur d'onde	Couleur	Photoluminescence
Goniométriques	Direction (angles zénithal et azimutal)	Autour de la direction spéculaire en réflexion Brillant Autour de la direction régulière en transmission Translucidité	Bidirectionnalité
Spatiales	Position (coordonnées x, y)	Texture Translucidité	← Diffusion latérale

Table 1 : Représentation schématique associant variations photométriques et facteurs d'apparence.

Mesures et modèles optiques

Si nos contributions à « l'optique de l'apparence visuelle » peuvent paraître parcellaires au regard du champ d'investigation possible, elles participent à délimiter plus précisément ce domaine d'étude. Nous voulons souligner ce qui fait l'unité de nos travaux : la présentation de techniques de mesure et la définition de modèles optiques qui nous permettent d'analyser ces mesures. Cette démarche est similaire à celle employée dans le livre « Reflectance spectroscopy (principles, methods and applications) »³. Le sous-titre de ce mémoire « Goniospectrophotométrie des couches minces, absorbantes et/ou diffusantes » fait d'ailleurs écho à cet ouvrage qui, bien que daté de 1969 (on peut regretter que cette synthèse n'ait pas été réactualisée), a servi de précieux points de départ pour quelques uns de nos travaux.

Pour les mesures de l'apparence visuelle, nous avons utilisé ou adapté des dispositifs permettant de caractériser les variations spectrales et angulaires de la lumière réfléchie ou transmise par un objet, pour diverses configurations (réflexion spéculaire ou transmission régulière en lumière polarisée et pour différents angles, réflectance diffuse, imagerie hyperspectrale, goniophotométrie).

Pour les modélisations, la méthode la plus usitée, et sans doute la plus pragmatique, est de proposer pour chaque type d'objet un modèle spécifique. Nous préférons souligner les nombreux points communs entre les systèmes présentés qui, en première approche, peuvent paraître assez hétéroclites. Ces points communs peuvent être décrits par autant de « briques optiques » élémentaires qui, assemblées, établissent des modèles plus élaborés. La distinction entre les modèles se situe au niveau des hypothèses de natures parfois très différentes : hypothèses pour être dans un domaine de validité d'une loi physique ; simplifications permettant une résolution mathématique plus aisée et, le cas échéant, une solution analytique ; simplifications par manque de connaissance de l'objet étudié. On comprend pourquoi il est souvent délicat de définir précisément les limitations d'un modèle et de confronter un modèle avec des mesures expérimentales. Nous essayons néanmoins de faire cette confrontation le plus souvent possible.

³ G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy (principles, methods and applications)*, Springer-Verlag, New-York, 1969.

Une question d'échelle, de concentration et de morphologie

L'apparence visuelle d'un objet dépend localement de la pénétration de la lumière sur une certaine épaisseur du revêtement de cet objet. Une coupe stratigraphique ferait apparaître, de manière schématique (Figure 1), une succession d'interfaces éventuellement rugueuses et de milieux éventuellement hétérogènes.

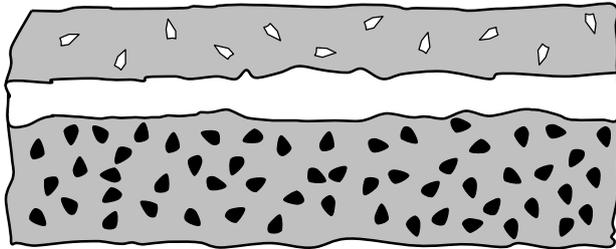


Figure 1 : Schéma d'une coupe stratigraphique d'un revêtement présentant une structure multicouche.

Il faut donc distinguer la transmission et la réflexion de la lumière à une interface (interactions « de surface ») ou au travers d'un milieu d'épaisseur donnée (interactions « de volume »). L'autre distinction essentielle est l'échelle. Si les hétérogénéités de surface, respectivement de volume, sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde – *échelle nanométrique* – l'interface, respectivement le milieu de propagation, est non diffusant. Les indices de réfraction complexe des constituants permettent de définir les propriétés optiques de l'objet. Dans le cas contraire – *échelle micrométrique* – l'interface, respectivement le milieu de propagation, est diffusant. Nous adoptons dans ce cas une approche essentiellement radiométrique. Nous excluons de cette étude les milieux et interfaces « faiblement diffusants », qui, afin d'interpréter leur comportement optique, nécessitent des modèles plus complexes.

Quelle que soient l'échelle considérée, la concentration des hétérogénéités est un autre point important. Dans le cas d'une forte densité, l'interaction de la lumière avec un élément est influencée par les éléments voisins. Enfin, la dispersion en taille et en forme des hétérogénéités doit également être prise en compte. Le cas d'un ensemble d'hétérogénéités identiques est le plus simple à modéliser mais constitue un cas d'école souvent peu réaliste par rapport aux matériaux étudiés pour lesquels la distribution des formes et des tailles n'est généralement pas connue avec précision. Les modèles tiennent compte, de manière plus ou moins explicite, du moyennage des propriétés optiques induit par cette dispersion des morphologies.

Ce mémoire, structuré en cinq chapitres relativement indépendants, présente une sélection de travaux de recherche qui ont consisté à mesurer et/ou à modéliser les propriétés optiques de matériaux stratifiés, à les relier à leur structure à l'échelle nano ou micrométrique, et enfin à les associer à l'apparence visuelle de l'objet. A la fin de chaque chapitre est regroupée une sélection d'articles soulignant nos contributions relatives aux thèmes abordés.

Le chapitre 1 rappelle les propriétés optiques de matériaux diélectriques, métalliques ou nanocomposites sous forme massive ou sous forme de films minces. Un nouveau modèle de milieu effectif est également présenté. Celui-ci considère une couche de nanoparticules ellipsoïdales orientées et réparties aléatoirement dans le plan de la couche.

Le chapitre 2 présente un dispositif de spectrométrie de réflectance différentielle de surface permettant le contrôle *in situ* de couches minces diélectriques, métalliques ou nanocomposites lors de leur élaboration par pulvérisation magnétron. Pour les films constitués de nanoparticules d'argent, des traitements en cours d'élaboration permettent de piloter la nanostructure et par conséquent la couleur de l'échantillon.

Le chapitre 3 concerne l'analyse de spectres et les conséquences sur la couleur d'une modification spectrale. Il apporte de nouveaux outils pour interpréter un ensemble de spectres, par exemple pour l'imagerie hyperspectrale.

Le chapitre 4 propose un nouveau modèle de diffusion en volume de la lumière en discrétisant la position des centres diffusants sur les nœuds d'un réseau cubique. Ce modèle permet de décrire la diffusion latérale et donc la translucidité d'un matériau.

Le chapitre 5 présente un nouveau modèle de diffusion de la lumière par un ensemble de microfacettes décrivant la surface de l'objet. Outre la réflectance intrinsèque de l'objet, le modèle est décrit par l'indice de réfraction du matériau et la rugosité de l'interface supérieure. Contrairement aux modèles usuels, ces paramètres influencent, sur des bases physiques, à la fois la diffusion de volume et la diffusion de surface de l'objet, à la fois la couleur et le brillant de l'objet.

L'ensemble de ces travaux est mis en perspective dans la dernière partie où sont présentés des développements possibles de mesures et de modèles pour « l'optique de l'apparence visuelle ». En effet, la diversité des champs d'applications (impression, cosmétique, synthèse d'images, etc.) et l'émergence de nouveaux matériaux (matériaux à effet, matériaux X-chromes, impression 3D, etc.) en appellent à approfondir ce domaine d'étude.

CHAPITRE 1

Optique des milieux non diffusants

Introduction	7
1. Indice de réfraction complexe	8
1.1. Matériaux diélectriques	9
1.2. Métaux.....	10
1.3. Matériaux nanocomposites.....	11
2. Modèle de milieu effectif pour une couche de nanoparticules ellipsoïdales orientées aléatoirement	14
2.1. Etat de l'art	15
2.2. Hypothèse et principe de calcul.....	16
2.3. Résultats	18
Distribution monodisperse de nanoparticules ellipsoïdales	18
Distribution polydisperse de nanoparticules sphéroïdales	19
Distribution polydisperse de nanoparticules ellipsoïdales	20
3. Réflectance et transmittance	22
3.1. Réflectance et transmittance à une interface plane	22
3.2. Matériaux diélectriques.....	24
3.3. Métaux.....	26
3.4. Matériaux nanocomposites.....	27
3.5. Réflectance et transmittance d'un film mince	28
Couche faiblement absorbante	30
Système multicouche.....	31
Conclusion	32
Références	33
Contributions : selection d'articles	35

Introduction

Ce premier chapitre présente quelques connaissances générales sur l'optique des milieux non diffusants, sur lesquelles nous nous appuyons dans les chapitres ultérieurs pour la présentation de nos travaux de recherche. Nous évoquons les interfaces et milieux non diffusants, c'est-à-dire pour lesquelles les rugosités et les hétérogénéités de volume sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Comme nous nous intéressons au domaine du visible ([380-780] nm), il est nécessaire que ces dimensions soient de l'ordre de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres. Ainsi la lumière se sépare à chaque interface en un flux réfléchi et en un flux transmis uniquement dans les directions régulières de Descartes. La lumière se propage ensuite de manière rectiligne même dans un milieu hétérogène. Dans ce dernier cas, on peut définir un « milieu effectif » homogène équivalent dont les propriétés dépendent de la nature des hétérogénéités mais aussi de leur morphologie et de leur organisation.

La lumière peut être décrite par une onde électromagnétique, formalisée par le seul champ électrique dont la direction (dite de polarisation) est perpendiculaire à la direction de propagation¹. Les interactions lumière-matière peuvent alors être décrites par un ensemble de charges (la matière) excitée par une onde électromagnétique (la lumière).

Dans ce chapitre, nous rappelons tout d'abord ce qui définit les propriétés optiques d'un matériau, son indice de réfraction complexe. Nous distinguons trois types de matériaux : les diélectriques, les métaux et les nanocomposites constitués de nanoparticules de métaux nobles dans une matrice diélectrique. Pour ce dernier cas, nous présentons un nouveau modèle de milieu effectif permettant le calcul de l'indice de réfraction complexe d'une couche de nanoparticules ellipsoïdales intégrées dans une matrice, réparties et orientées aléatoirement. Enfin, nous présentons comment calculer la réflectance et la transmittance d'un matériau, sous forme massive ou sous forme d'une couche mince, à partir de son indice de réfraction complexe.

¹ Il est important de rappeler ici que la plupart des sources de lumière, naturelles ou artificielles, sont non polarisées car la lumière émise est la superposition d'émissions spontanées de photons incohérents les uns par rapport aux autres. La polarisation de ces photons est aléatoire. Pour obtenir une lumière totalement ou partiellement polarisée, il faut utiliser l'onde lumineuse réfléchie sur une surface, diffusée par des particules ou transmise au travers d'un milieu anisotrope. Les polariseurs sont des outils qui exploitent ces propriétés et permettent de sélectionner une direction de polarisation particulière.

1. Indice de réfraction complexe

En l'absence de champ, un milieu matériel est généralement électriquement neutre et la répartition des charges (électrons et protons des noyaux) est telle que le moment dipolaire est nul car les barycentres des charges positives et négatives coïncident. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, le milieu acquiert un moment dipolaire : les charges de signes différents sont sollicitées dans des sens opposés ; les barycentres ne coïncident plus (Fig. 1). On dit que le milieu se polarise. Il crée lui-même un champ électrique qui vient s'ajouter au champ appliqué.

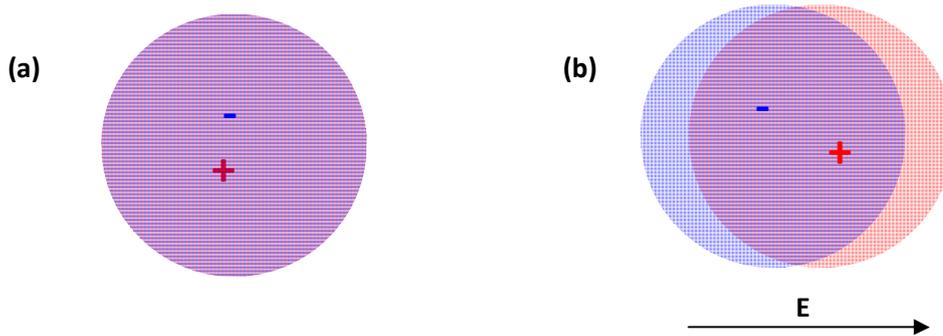


Figure 1 : Polarisation de la matière.

(a) En l'absence de champ, les barycentres des charges positives et négatives coïncident.

(b) Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les charges de signes différents sont sollicitées dans des sens opposés.

On peut définir la polarisation macroscopique \mathbf{P} comme étant la densité volumique de moment dipolaire. On se place en outre dans le cadre de l'optique linéaire. Ainsi, la polarisation \mathbf{P} est reliée linéairement au champ électrique extérieur \mathbf{E} par l'équation :

$$\mathbf{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \mathbf{E} \quad (1)$$

où ε et ε_0 sont les permittivités diélectriques respectivement du matériau et du vide.

En optique, on utilise davantage l'indice de réfraction complexe défini par :

$$n + ik = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0} \quad (2)$$

La partie réelle n correspond à l'indice de réfraction habituel et la partie imaginaire k est appelée coefficient d'extinction. Les indices de réfraction complexes peuvent être déterminés par ellipsométrie [Azzam77]. Des valeurs tabulées sont regroupées dans certains livres [Palik85] ou sites internet (<http://www.filmetrics.com/refractive-index-database>).

On distingue classiquement deux grandes classes de matériaux : les diélectriques et les métaux.

1.1. Matériaux diélectriques

Le modèle de Lorentz décrit, de manière classique, l'oscillation des électrons sous l'action d'un champ électrique. Ce modèle traduit le comportement des isolants où les électrons sont liés au cœur de l'atome par une force de rappel. Le modèle fait apparaître une résonance (Fig. 2-a) mais qui, pour de nombreux matériaux diélectriques, est située dans l'ultraviolet. Dans le domaine du visible, l'approximation de Cauchy est souvent utilisée :

$$n(\lambda) = n_0 + A/\lambda^2 \quad \text{et} \quad k(\lambda) = 0 \quad (3)$$

où $n_0 > 1$ et $A > 0$ sont des constantes.

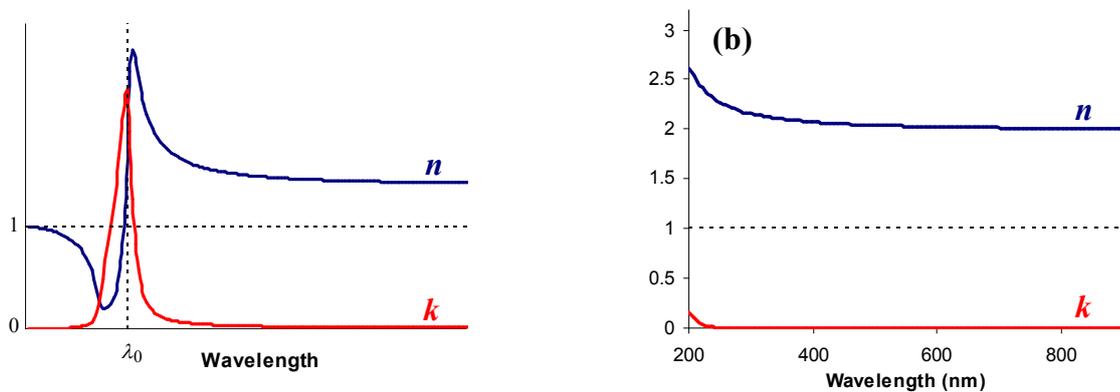


Figure 2 : Indice de réfraction complexe $n+ik$ d'un matériau diélectrique.

- (a) Allure spectrale selon le modèle de Lorentz.
- (b) Exemple du Si_3N_4 .

La légère décroissance de l'indice avec la longueur d'onde (cf. Fig. 2-b dans le cas du Si_3N_4) permet d'expliquer la dispersion de la lumière blanche à une interface entre l'air et un matériau diélectrique². Dans notre étude, cet effet n'a pas une grande influence sur l'apparence visuelle des objets considérés. C'est pourquoi nous considérons souvent l'indice de réfraction des diélectriques comme constant. Voici quelques ordres de grandeur :

Vide/air	eau	SiO_2	Si_3N_4	TiO_2	$\longrightarrow n$
1	1,33	1,5	2	3	

² La dispersion de la lumière par un prisme en verre est utilisée dans certains spectrophotomètres, et la dispersion de la lumière par une gouttelette d'eau permet d'expliquer l'aspect coloré d'un arc-en-ciel.

1.2. Métaux

Le modèle de Drude traduit le comportement des électrons libres de se déplacer dans un cristal métallique. Il peut être présenté comme un cas limite du modèle de Lorentz en l'absence de la force de rappel pour les électrons. Les variations spectrales des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction obtenues par le modèle de Drude sont présentées sur la figure 3-a et, à titre d'exemple, pour l'argent sur la figure 3-b. Il faut noter que la partie réelle n peut être inférieure à 1 et que la partie imaginaire k est nettement plus élevée que n et croît avec la longueur d'onde.

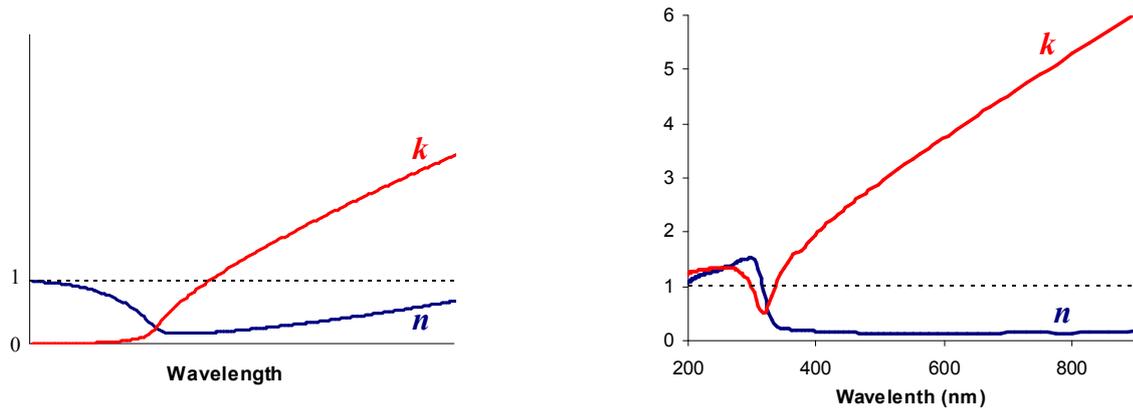


Figure 3 : Indice de réfraction complexe $n+ik$ d'un métal.

- (a) Allure spectrale selon le modèle de Drude.
- (b) Exemple de l'argent.

Cependant, le modèle de Drude ne traduit que le comportement des électrons libres de la bande de conduction. Pour les métaux argent, or et cuivre, il faut également tenir compte des transitions électroniques entre la bande de valence (électrons d) et la bande de conduction (hybridation des niveaux s et p). Ces transitions interbandes ne se produisent que pour un rayonnement incident en dessous d'une longueur d'onde seuil (au-dessus d'une énergie seuil). Situées vers 320nm, 500nm et 590nm pour l'argent, l'or et le cuivre respectivement (cf. Fig. 4), ces longueurs d'onde seuil permettent d'expliquer la couleur caractéristique de ces métaux.

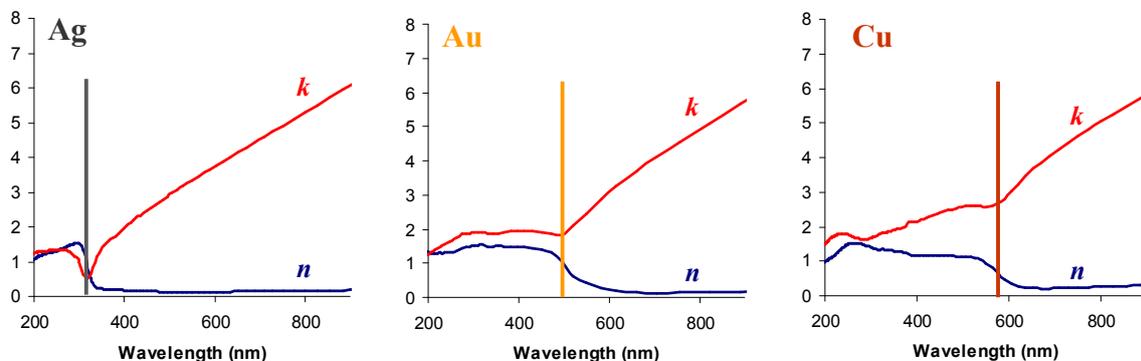


Figure 4 : Indices de réfraction complexes $n+ik$ pour l'argent, l'or et le cuivre. Le segment vertical indique la position de la longueur d'onde seuil des transitions interbandes.

1.3. Matériaux nanocomposites

Nous nous intéressons à présent aux propriétés optiques de matériaux hétérogènes constitués de nanoparticules métalliques d'argent, d'or ou de cuivre (typiquement de 3 à 40 nm de diamètre) dispersées dans une matrice diélectrique. L'excitation des électrons de conduction par une onde lumineuse induit des modes de résonance de plasmon de surface localisés (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance*) qui se manifestent en particulier par une forte absorption de la lumière, dans le domaine du visible dans le cas des trois métaux cités [Kreibig99a].

Un premier aspect à considérer est le changement des propriétés optiques du métal par rapport à sa forme massive. Le phénomène qui semble le plus important à prendre en compte est le confinement des électrons de conduction lorsque la taille des particules devient plus petite que le libre parcours moyen des électrons dans le solide (52 nm pour l'argent massif par exemple). Dans l'approche classique du modèle de Drude, cela revient à ajouter un terme correctif à la constante d'amortissement γ_∞ (ou fréquence de collision des électrons) du matériau massif :

$$\gamma(D) = \gamma_\infty + 2A \frac{v_F}{D} \quad (4)$$

où D est la dimension de la particule dans la direction d'excitation, v_F , la vitesse de Fermi et A une constante positive.

Le paramètre A prend des valeurs « théoriques » comprises entre 0.1 et 1 pour les collisions « élastiques » mais peut atteindre des valeurs jusqu'à 3 pour prendre en compte de possibles transferts de charge à l'interface entre la nanoparticule métallique et le milieu environnant [Kreibig99b].

L'objectif est ensuite de déterminer les propriétés optiques d'un matériau nanocomposite en fonction de celles de ces constituants (nanoparticules de métal et matrice diélectrique). Un rapide état de l'art des différentes approches est présenté dans la partie suivante. Nous nous limitons, pour cette partie, au modèle de milieu effectif de Maxwell-Garnett [M-G1903] qui considère une distribution 3D de nanoparticules. Par cette approche, les propriétés optiques de la couche nanocomposite sont identiques à celles d'une couche homogène effective de même épaisseur. Dans le modèle de Maxwell-Garnett, le champ moyen \mathbf{E}_e et la polarisation moyenne \mathbf{P}_e s'écrivent comme des combinaisons linéaires des champs et polarisations régnant dans les inclusions métalliques ($\mathbf{E}_i, \mathbf{P}_i$) d'une part et dans la matrice diélectrique ($\mathbf{E}_m, \mathbf{P}_m$) d'autre part :

$$\begin{cases} \mathbf{E}_e = q\mathbf{E}_i + (1-q)\mathbf{E}_m \\ \mathbf{P}_e = q\mathbf{P}_i + (1-q)\mathbf{P}_m \end{cases} \quad (5)$$

où q est la fraction volumique occupée par les inclusions métalliques.

En faisant intervenir les permittivités $\varepsilon_e, \varepsilon_i$ et ε_m respectivement du milieu effectif, de l'inclusion métallique et de la matrice diélectrique, et en exprimant les polarisations en fonction des champs électriques selon l'hypothèse de linéarité (Eq. (1)), la seconde équation du système (5) devient :

$$(\varepsilon_e - \varepsilon_0)\mathbf{E}_e = q(\varepsilon_i - \varepsilon_0)\mathbf{E}_i + (1-q)(\varepsilon_m - \varepsilon_0)\mathbf{E}_m \quad (6)$$

La relation entre le champ \mathbf{E}_i à l'intérieur d'une particule métallique et le champ \mathbf{E}_m dans la matrice entourant cette particule est obtenue en résolvant l'équation de Laplace [Berthier93] :

$$\mathbf{E}_i = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (\varepsilon_i - \varepsilon_m)L} \mathbf{E}_m \quad (7)$$

où L est le facteur géométrique de dépolarisation.

Le facteur de dépolarisation L dépend fortement de la forme de la particule. A titre d'exemple, considérons des nanoparticules sphéroïdales d'axe de révolution selon z (Fig. 5-a). On définit le rapport d'aspect H/D entre la hauteur H (selon z) des particules et leur diamètre D (dans le plan xy). La figure 5-b montre les variations des facteurs de dépolarisation dans le plan L_{xy} , et hors du plan L_z en fonction de H/D .

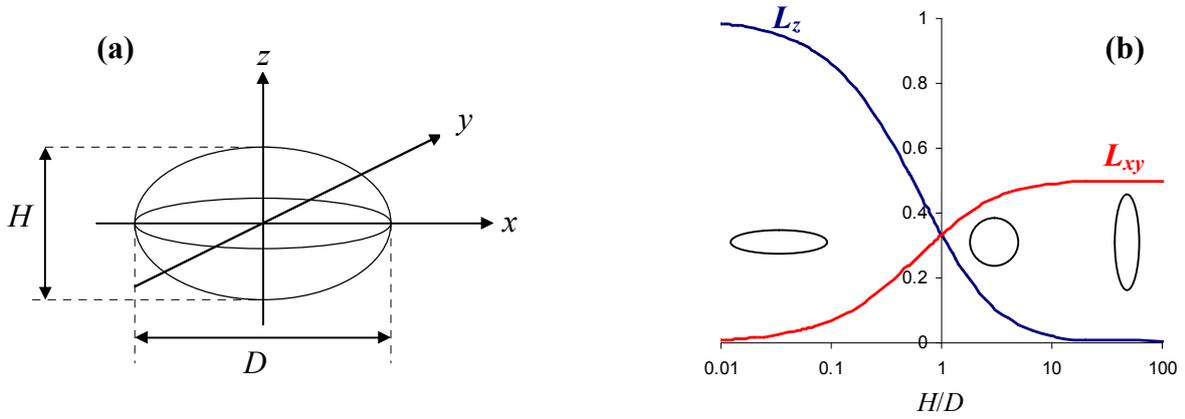


Figure 5 : (a) Sphéroïde d'axe de révolution selon z , de hauteur H et de diamètre D . (b) Facteurs géométriques de dépolarisation L_{xy} et L_z en fonction de H/D .

Après réarrangement des équations (5)-(7), on obtient :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i [L + q(1-L)] + \varepsilon_m (1-q)(1-L)}{\varepsilon_i L(1-q) + \varepsilon_m [1-L(1-q)]} \quad (8)$$

La figure 6 présente l'indice de réfraction complexe obtenu en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett pour des sphères ($L_{xy} = L_z = 1/3$) d'Ag dispersées dans une matrice de Si_3N_4 avec une densité volumique q de 10 %. L'indice de réfraction de l'argent est corrigé pour tenir compte de la taille nanométrique des particules (Eq. (4) avec $A=1$ et $D=10$ nm).

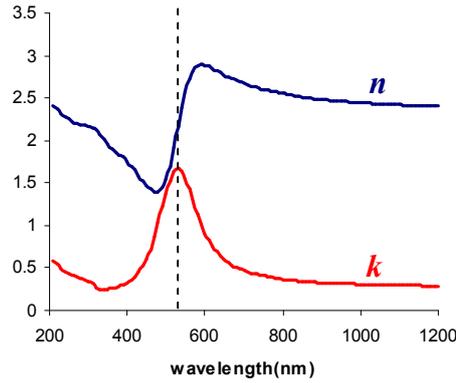


Figure 6 : Indice de réfraction complexe $n+ik$ selon le modèle de Maxwell-Garnett. Matériau nanocomposite composé de nanoparticules sphériques d'Ag de diamètre 10 nm, dispersées dans une matrice de Si_3N_4 – Densité volumique $q=10\%$.

Dans l'exemple précédent, la LSPR est située vers 540 nm. Dans les figures 7-a et 7-b, on représente la position λ_{max} et l'amplitude k_{max} du maximum du coefficient d'extinction pour différentes configurations simulées avec le modèle de Maxwell-Garnett. Quand la densité volumique de métal augmente, l'amplitude de la résonance augmente fortement, tandis que la position est légèrement red-shiftée (Fig. 7-a). Dans la figure 7-b, les nanoparticules sont supposées sphéroïdales d'axe de révolution en z et oblates, c'est-à-dire aplaties avec $H/D < 1$. Deux résonances peuvent être mises en évidence selon que l'excitation est dans le plan (xy) ou hors du plan (z). Quand H/D diminue, pour une même densité volumique d'argent, la position de la résonance dans le plan est sensiblement red-shiftée tandis que l'amplitude augmente légèrement ; à l'inverse, la résonance en z est blue-shiftée tandis que l'amplitude diminue légèrement.

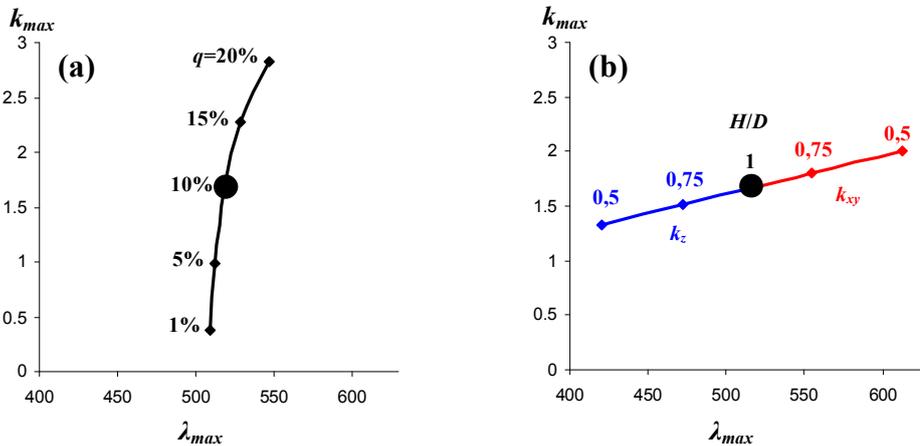


Figure 7 : Amplitude k_{max} du maximum du coefficient d'extinction en fonction de la position en longueur d'onde λ_{max} de ce maximum. Modèle de Maxwell-Garnett pour un matériau nanocomposite composé de nanoparticules d'Ag dispersées dans une matrice de Si_3N_4 .

- (a) Particules sphériques et différentes densités volumiques d'argent q .
- (b) Particules sphéroïdales oblates, densité volumique d'argent $q=10\%$ et différents ratios H/D .

De manière très schématique, on peut dire que la quantité de métal règle essentiellement l'amplitude de la résonance, tandis que la forme moyenne des nanoparticules règle la position de la résonance. Toutefois, cette remarque s'inscrit dans les limites du modèle de milieu effectif qui ne tient pas compte des interactions entre particules et, par conséquent, n'est applicable que pour des milieux dilués ($q < 20\%$).

2. Modèle de milieu effectif pour une couche de nanoparticules ellipsoïdales orientées aléatoirement

Le modèle de Maxwell-Garnett traite d'une distribution volumique de nanoparticules identiques, sphériques ou sphéroïdales. Cette description est assez éloignée des échantillons que nous synthétisons dont un exemple est présenté sur la figure 8. Les couches nanocomposites réalisées sont constituées d'une distribution 2D de nanoparticules métalliques intégrées dans une matrice diélectrique. Les processus de coalescence en jeu lors de la formation des nanoparticules induisent des formes allongées dans le plan avec des orientations aléatoires. Enfin, les distributions des tailles et des formes des nanoparticules ne sont pas négligeables, et sont corrélées (les nanoparticules les plus grosses sont aussi généralement les plus aplaties et les plus allongées dans le plan).

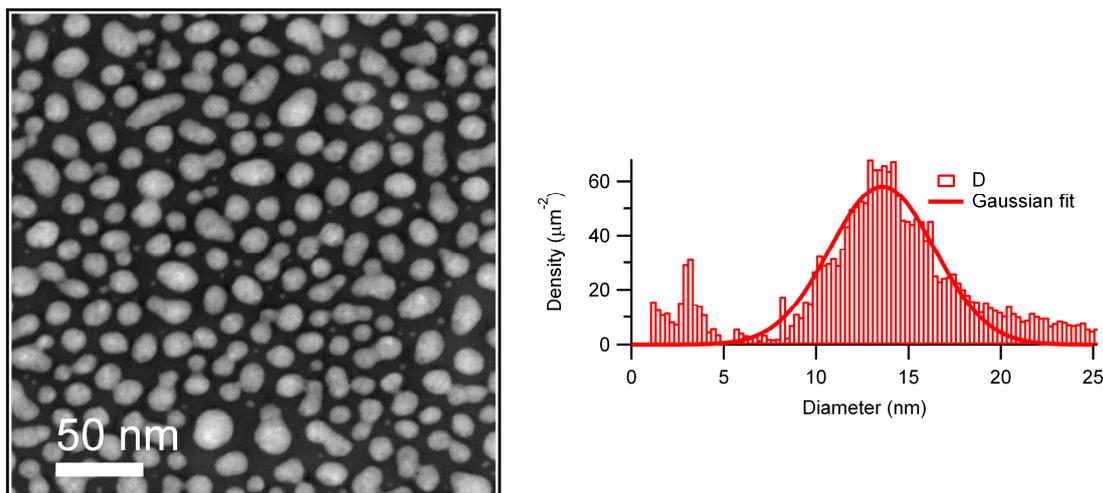


Figure 8 : Image de microscopie électronique en transmission en vue plane pour une couche de nanoparticules d'Ag (zones claires) dans une matrice de Si_3N_4 (fond sombre). Distribution des diamètres dans le plan.

Pour ces raisons, nous proposons un nouveau modèle de milieu effectif décrivant les propriétés optiques d'une couche de nanoparticules ellipsoïdales intégrées dans une matrice, avec deux axes dans le plan de la couche. Les nanoparticules sont supposées être réparties et orientées aléatoirement, et une éventuelle distribution de leurs morphologies est prise en compte.

Le développement théorique serait fastidieux à reproduire dans sa totalité. Il se trouve dans l'article [Toudert12] duquel nous avons repris les illustrations et résultats présentés ci-dessous.

2.1. Etat de l'art

La réponse optique des films nanocomposites dépend fortement des nanostructures : leur nature, leur taille, leur forme, leur organisation et leur environnement. De très nombreux travaux expérimentaux ou théoriques ont été menés et ont permis le développement de modèles reliant les nanostructures aux réponses optiques. Dès le début du XX^e siècle, les travaux de Mie [Mie1908, Kreibig99a] ont permis la détermination de la réponse optique de sphères métalliques de différentes tailles dans le cadre de l'électrodynamique classique. Beaucoup plus récemment, des méthodes numériques basées sur une décomposition modale des champs ou potentiels électromagnétiques (matrice T [Mischenko96], méthode des multiple-multipôles [Khlebtsov06]) ou sur une discrétisation volumique (approximation dipolaire discrete [Hao04], méthode des éléments finis ou des différences finies sur le domaine temporel [Grosjes05, Zhao08]) ont été utilisées pour simuler précisément la réponse optique de nanoparticules métalliques de différentes tailles, formes, soit isolées, soit agrégées en dimères ou agrégats plus complexes. Les approches quantiques traitent le cas de l'extinction optique de très petites particules (inférieures à 5 nm) [Palpant98] pour lesquelles l'approche classique n'est plus appropriée. Néanmoins, toutes ces méthodes sont souvent très coûteuses en temps de calcul et, pour cette raison, généralement limitées à des systèmes impliquant un nombre limité de nanoparticules. Dans le cas de films minces constitués d'un ensemble statistique de nanoparticules supportées ou intégrées dans une matrice, des approximations sont souvent faites. L'effet des interactions entre nanoparticules rayonnantes organisées sur un réseau carré avec une couverture surfacique relativement faible a été décrit de manière satisfaisante par l'approximation du couplage dipolaire [Zhao03] où chaque nanoparticule est considérée comme un dipôle ponctuel. Cette dernière approximation, à la base de la plupart des modèles de milieu effectif, est valide lorsque les nanoparticules sont de tailles beaucoup plus petites que la longueur d'onde, de telle sorte que la diffusion soit négligeable. Dans cette limite des petites tailles, un matériau nanocomposite peut être considéré comme un milieu homogène tel que la réponse optique macroscopique soit décrite par un tenseur diélectrique effectif. Ces théories des milieux effectifs ont été développées pour des organisations 3D [M-G1904, Granqvist78] ou 2D [Yamaguchi74, Norrman78] des nanoparticules.

Nous nous intéressons davantage aux distributions 2D de nanoparticules car c'est le système que nous synthétisons le plus facilement par les techniques de dépôt utilisées (cf. Fig. 8 et chapitre suivant). Le modèle le plus simple a été proposé par Yamaguchi [Yamaguchi74] pour des nanoparticules identiques, distribuées sur les nœuds d'un réseau carré, supportées sur un substrat ou implantées dans une matrice homogène. En outre, la forme des nanoparticules est supposée sphéroïdale avec l'axe de révolution perpendiculaire au plan de la couche. Les nanoparticules sont considérées comme des dipôles ponctuels en interaction, et quand elles sont supportées, l'influence du substrat est prise en compte par les effets du dipôle image. Toutefois, ce modèle ne permet pas une description correcte des interactions entre dipôles (ou dipôles images) très proches car celles-ci impliquent alors des contributions multipolaires pour le potentiel électrique. Pour rester dans le domaine de validité de l'approximation dipolaire, les distances entre particules doivent être grandes par rapport à leurs tailles. Néanmoins, cette approximation n'est pas satisfaisante pour traduire correctement les interactions entre une particule supportée et le substrat. Fedotov *et al.* [Fedotov04] généralisent le calcul de Yamaguchi en levant l'approximation dipolaire mais toujours sans tenir compte de la discontinuité introduite par le substrat. La méthode de la susceptibilité diélectrique proposée par Bedeaux et Vlieger [Bedeaux83] est beaucoup plus générale. Elle est utilisée par le logiciel GRANFILM [Lazzari02] pour le calcul de la réponse

d'un ensemble de particules identiques, sphériques ou sphéroïdales, éventuellement tronquées.

Nous proposons un modèle de milieu effectif qui considère une distribution statistique de nanoparticules ellipsoïdales dont deux axes se trouvent dans le plan de la couche nanocomposite. Le calcul permet d'aboutir à une relation analytique relativement simple, même lorsqu'une distribution des morphologies des nanoparticules est prise en compte. Toutefois, l'approximation dipolaire limite la validité du modèle, d'une part pour une répartition peu dense des nanoparticules, d'autre part pour des nanoparticules intégrées à une matrice (et non directement supportées sur un substrat).

2.2. Hypothèse et principe de calcul

Le principe des modèles de milieu effectif consiste à considérer un matériau hétérogène en un milieu homogène présentant des propriétés optiques macroscopiques identiques. On considère ici une couche de nanoparticules ellipsoïdales orientées aléatoirement. Deux axes des ellipsoïdes, a et b , sont dans le plan de la couche tandis que les nanoparticules sont supposées avoir la même hauteur H correspondant à l'épaisseur de la couche de milieu effectif (Figure 9).

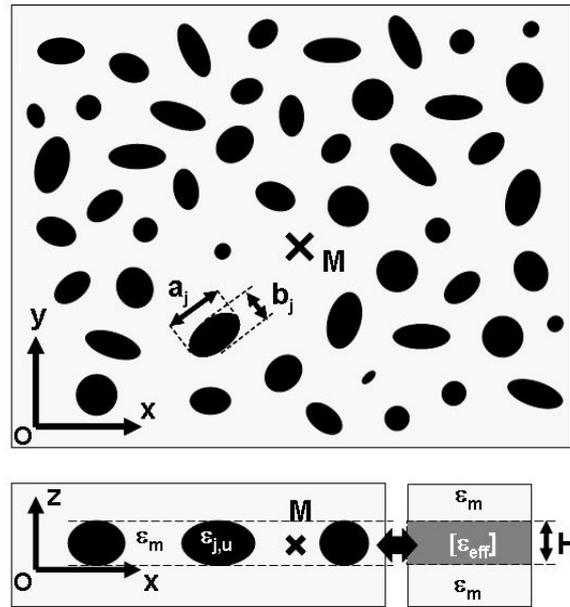


Figure 9 : Représentation schématique d'une assemblée de nanoparticules incluses dans un milieu diélectrique homogène en vue plane et vue transverse. Les nanoparticules sont supposées avoir la même hauteur correspondant à l'épaisseur de la couche de milieu effectif.

L'objectif du calcul est de déterminer le tenseur de permittivité diélectrique du milieu effectif $[\epsilon_{eff}]$. Les nanoparticules étant dispersées dans un milieu diélectrique homogène de permittivité ϵ_m , l'équation suivante permet de relier le champ électrique macroscopique \mathbf{E} au vecteur polarisation macroscopique \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \left([\epsilon_{eff}] - \epsilon_m \right) \mathbf{E} \quad (9)$$

Le calcul de la polarisation macroscopique \mathbf{P} doit prendre en compte la polarisation de chaque nanoparticule, supposée se comporter comme un dipôle ponctuel. Cette approximation est correcte en champ lointain et implique des distances inter-particules

suffisamment grande par rapport à leur taille pour pouvoir décrire correctement les interactions entre particules. Dans le cas d'un système polydisperse, les nanoparticules peuvent être ordonnées en différentes classes k (particules de même taille, forme et orientation) de moment dipolaire \mathbf{p}_k :

$$\mathbf{P} = \sum N_k \mathbf{p}_k \quad (10)$$

où N_k est le nombre de particules de la classe k par unité de volume.

Le moment dipolaire \mathbf{p}_k d'une nanoparticule est lié au tenseur de polarisabilité $[\alpha_k]$ et au champ électrique local $\mathbf{E}_{\text{loc},k}$

$$\mathbf{p}_k = \varepsilon_m V_k [\alpha_k] \mathbf{E}_{\text{loc},k} \quad (11)$$

Les composants du tenseur de polarisabilité s'expriment en fonction des permittivités diélectriques ε_i et ε_m , respectivement de la nanoparticule et de la matrice, ainsi que des facteurs géométriques de dépolarisation (cf. Fig. 5 pour une particule sphéroïdale, et [Bohren88] pour une particule ellipsoïdale).

On suppose enfin que l'organisation des nanoparticules dans le plan est homogène de telle sorte que chaque nanoparticules est soumis au même champ local :

$$\mathbf{E}_{\text{loc},k} = \mathbf{E}_{\text{loc}}, \quad \forall k \quad (12)$$

Le champ électrique local en une particule k peut s'écrire comme la superposition du champ électrique extérieur \mathbf{E} et des contributions dipolaires des nanoparticules qui l'entourent :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \sum \mathbf{E}_{\text{dipôle},j} \quad (13)$$

Les nanoparticules sont supposées incluses dans un milieu diélectrique homogène (et non supportées par un substrat) : il n'y a donc pas de contribution des dipôles images.

Les particules étant ellipsoïdales, il faut prendre en compte l'orientation de chaque particule dans le plan de la couche, ce qui complique sensiblement l'écriture. D'un point de vue pratique, la démonstration peut être menée ainsi :

1. Le champ $\mathbf{E}_{\text{dipôle},j}$ créé en un point par une nanoparticule j peut être exprimé en fonction du moment dipolaire \mathbf{p}_j de cette nanoparticule. Le champ \mathbf{E}_{loc} (Eq. (13)) peut alors être écrit en fonction de l'ensemble des moments dipolaires \mathbf{p}_j .
2. Or, les moments dipolaires \mathbf{p}_j s'exprime en fonction du champ \mathbf{E}_{loc} (Eq. (11)). En inversant la relation résultante, on peut exprimer le champ local \mathbf{E}_{loc} en fonction du champ extérieur \mathbf{E} et des tenseurs de polarisabilité $[\alpha_j]$.
3. En intégrant l'expression de \mathbf{E}_{loc} dans l'équation (11), cette fois pour la nanoparticule k considérée, on obtient l'expression de son moment dipolaire \mathbf{p}_k .
4. Enfin, les relations (10) puis (9) permettent d'obtenir l'expression du tenseur $[\varepsilon_{\text{eff}}]$ en fonction des composantes des tenseurs de polarisabilité $[\alpha_k]$.

2.3. Résultats

Pour tous les résultats présentés (Figures 10, 11 et 12), nous considérons une couche constituée d'une distribution 2D de nanoparticules d'Ag intégrées dans une matrice d'indice $n = 2$. Les nanoparticules sont ellipsoïdales avec deux axes, a et b , dans le plan de la couche, et le troisième correspondant à leur hauteur H selon z . On définit le diamètre équivalent dans le plan $D = \sqrt{ab}$. La valeur moyenne $\langle D \rangle$ est de 15 nm et la hauteur H est supposée constante. L'indice de réfraction de l'Ag est corrigé pour tenir compte de la taille nanométrique des particules (Eq. (4) avec $A=1$). La distance entre particules est fixée à 75 nm. Nous présentons les spectres du coefficient d'extinction $k_{//}$ dans le plan de la couche.

Distribution monodisperse de nanoparticules ellipsoïdales

Le modèle permet de traiter le cas d'une distribution monodisperse concernant la taille et la forme des nanoparticules. La figure 10-a présente le coefficient d'extinction $k_{//}$ pour une couche de nanoparticules d'Ag identiques, sphériques, sphéroïdales ou ellipsoïdales de même diamètre équivalent dans le plan (15 nm). Dans le cas d'une distribution monodisperse de nanoparticules sphériques ou sphéroïdales, le modèle est équivalent à celui de Yamaguchi [Yamaguchi74]. Le mode de résonance dans le plan se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le rapport d'aspect H/D diminue. Ce résultat est qualitativement similaire à celui présenté sur la figure 7-b pour le modèle de Maxwell-Garnett.

Dans le cas de nanoparticules ellipsoïdales, deux modes de résonance dans le plan apparaissent. Le mode associé au petit axe (*transverse mode*) est blue-shifté et de plus faible amplitude que la résonance dans le cas sphérique. Le mode associé au grand axe (*longitudinal mode*) est au contraire red-shifté et de plus forte amplitude que la résonance dans le cas sphérique. La figure 10-b montre l'évolution de la position spectrale de ces deux modes en fonction des ratios b/a et H/D . Pour un ratio b/a donné, une décroissance de H/D (aplatissement des nanoparticules) entraîne un red-shift comparable pour les deux résonances. Pour un ratio H/D donné, l'écart spectral entre les deux modes augmente lorsque b/a diminue (élongation dans le plan des nanoparticules).

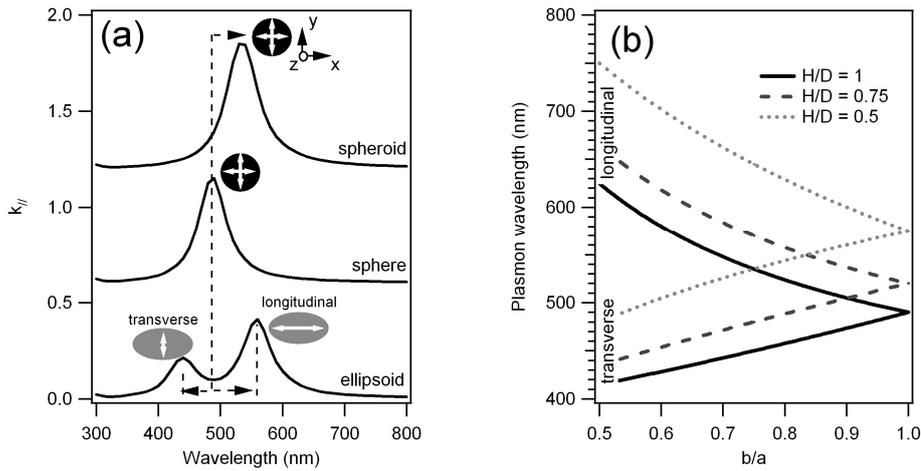


Figure 10 : (a) Spectres calculés du coefficient d'extinction k_{ij} pour une couche monodisperse de nanoparticules sphériques ($b/a=1, H/D=1$), sphéroïdes ($b/a=1, H/D=0.66$) et ellipsoïdes ($b/a=0.66, H/D=1$) orientées aléatoirement dans le plan du film.

(b) Evolution des positions spectrales des modes longitudinal et transversal de la LSPR en fonction des ratios b/a et H/D .

Distribution polydisperse de nanoparticules sphéroïdales

On considère des nanoparticules sphéroïdales présentant une distribution Gaussienne de leurs diamètres D dans le plan. La figure 11-a présente ces distributions pour différentes demi-largeurs à mi-hauteur w . Le diamètre moyen $\langle D \rangle$ est de 15 nm et la hauteur H est maintenue constante à 11.25 nm. Le ratio H/D vérifie donc la relation $H/D = 11.25/D$ (Fig. 11-a). Cette hypothèse est assez réaliste par rapport aux échantillons que nous étudions pour lesquels les nanoparticules les plus grosses sont également les plus aplaties.

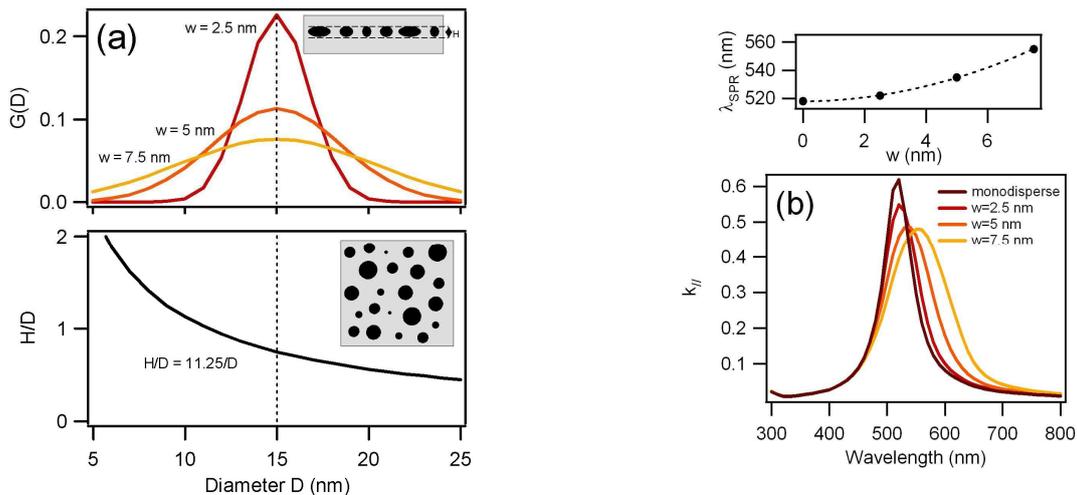


Figure 11 : (a) Couche de nanoparticules sphéroïdales de diamètre D dans le plan et de hauteur $H=11.25$ nm, distribution Gaussienne des diamètres D de demi-largeur à mi-hauteur w et loi de corrélation $H/D = 11.25/D$.

(b) Spectres calculés du coefficient d'extinction k_{ij} pour différentes valeurs de w . Evolution de la position spectrale de la LSPR en fonction de w .

La figure 11-b montre le spectre du coefficient d'extinction $k_{//}$ pour différentes valeurs de w . La résonance est sensiblement red-shiftée et s'élargit quand w augmente. En effet, la réponse optique macroscopique est le résultat de la contribution de l'ensemble des nanoparticules. Or, ce sont les particules les plus grosses qui participent le plus à la résonance. Et comme ce sont également les particules les plus plates, la résonance résultante va se décaler vers les grandes longueurs d'onde.

Distribution polydisperse de nanoparticules ellipsoïdales

Nous considérons à présent une couche de nanoparticules ellipsoïdales une distribution Gaussienne de leurs diamètres équivalents D dans le plan (Fig. 12-a). Le ratio H/D vérifie une nouvelle fois la relation $H/D = 11.25/D$. La corrélation entre la forme b/a dans le plan et le diamètre effectif D est décrite par deux lois : $b/a(D) = 1 - 0.017D$ et $b/a(D) = 1 - 0.001D^2$. Ces lois sont conformes à ce que l'on observe sur nos échantillons (cf. Fig. 8 et chapitre suivant). En effet, les phénomènes de coalescence induisent des élongations dans le plan des nanoparticules : les particules les plus grosses sont les plus plates (H/D plus faible) mais également les plus allongées dans le plan (b/a plus faible). Pour la loi $b/a(D)$ à décroissance faible (Fig. 12-b), les deux modes de résonance sont red-shiftés et s'élargissent quand w augmente. Cet effet est plus marqué pour la résonance longitudinale. Pour la loi $b/a(D)$ à décroissance forte (Fig. 12-c), le mode longitudinal est plus red-shifté et atténué tandis que le mode transverse est légèrement blue-shifté. Comme pour le cas des nanoparticules sphéroïdales, ces modifications spectrales peuvent s'expliquer par la contribution des particules les plus grosses et plates qui sont également celles qui sont les plus allongées dans le plan. En se référant au cas monodisperse (Fig. 10-b), lorsque les ratios H/D et b/a diminuent, le mode longitudinal est clairement red-shifté tandis que les effets sont opposées pour le mode transverse. Lorsque la diminution de H/D l'emporte (Fig. 12-b), le mode transverse est red-shifté. Lorsque la diminution de b/a l'emporte (Fig. 12-c), le mode transverse peut être blue-shifté.

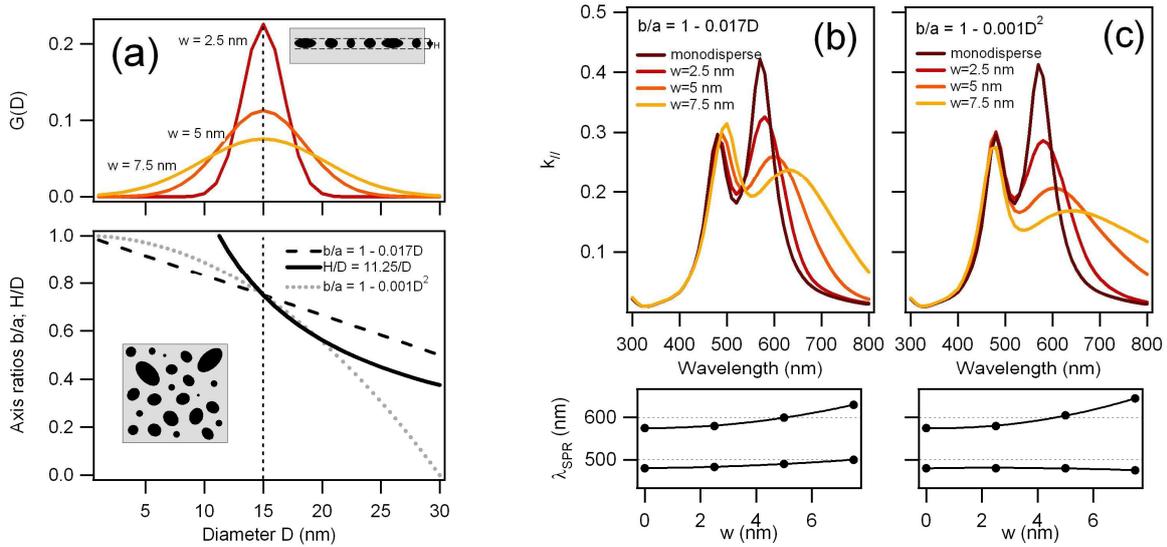


Figure 12 : (a) Couche de nanoparticules ellipsoïdales de diamètre équivalent D dans le plan et de hauteur $H = 11.25$ nm, distribution Gaussienne des diamètres D de demi-largeur à mi-hauteur w , loi de corrélation $H/D = 11.25/D$ et $b/a = f(D)$.

Spectres calculés du coefficient d’extinction $k_{||}$ pour différentes valeurs de w et évolution spectrale des deux modes de résonance en fonction de w , (b) pour la loi $b/a = 1 - 0.017D$, et (c) pour la loi $b/a = 1 - 0.001D^2$.

Les résultats présentés ici démontrent la forte sensibilité de la réponse optique non seulement à la morphologie moyenne des nanoparticules mais aussi à leur distribution. Ainsi, confronter ce modèle à des mesures optiques nécessite d’avoir une bonne connaissance de la distribution des morphologies des nanoparticules. Nous l’avons fait [Toudert12] pour simuler, avec un bon accord, la réponse optique d’une couche nanocomposite Ag:Si₃N₄. Les données morphologiques ont été obtenues à partir de l’analyse d’images de microscopie électronique en transmission en vue plane et coupe transverse. Il faut souligner que, contrairement aux simulations des figures 12-b et 12-c nous n’observons pas aussi distinctement sur les spectres optiques mesurés les deux modes de résonance. Ceci s’explique d’une part car le terme correctif de la constante d’amortissement (Eq. (4)) n’est pas satisfaisant pour traduire correctement l’atténuation du mode transverse (dans la plus petite dimension de la particule), d’autre part car les systèmes étudiés sont très polydisperses.

Réciproquement, en étudiant l’évolution de la résonance optique, il est possible à l’aide de ce modèle de décrire qualitativement les modifications du système à l’échelle nanométrique. En revanche, remonter à des informations quantitatives à partir uniquement de la réponse optique paraît hasardeux en particulier pour les systèmes très polydisperses que nous étudions.

3. Réflectance et transmittance

En l'absence de diffusion, la couleur des matériaux se manifeste en réflexion ou transmission dans les directions de Descartes. Connaissant les indices de réfraction complexes des matériaux, nous montrons comment calculer les réflectances et transmittances à l'interface entre deux matériaux, pour un film mince, ou pour tout système multicouche.

3.1. Réflectance et transmittance à une interface plane

On considère l'interface plane entre un milieu 0 d'indice n_0 et un milieu 1 d'indice n_1 (Fig. 13). Le champ électrique incident se divise en un champ réfléchi et un champ réfracté situés dans le plan d'incidence avec un décalage de π de l'angle azimutal. L'angle zénithal en réflexion est le même que l'angle d'incidence θ_0 tandis que l'angle zénithal en transmission θ_1 vérifie la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_0 \sin \theta_0 \quad (14)$$

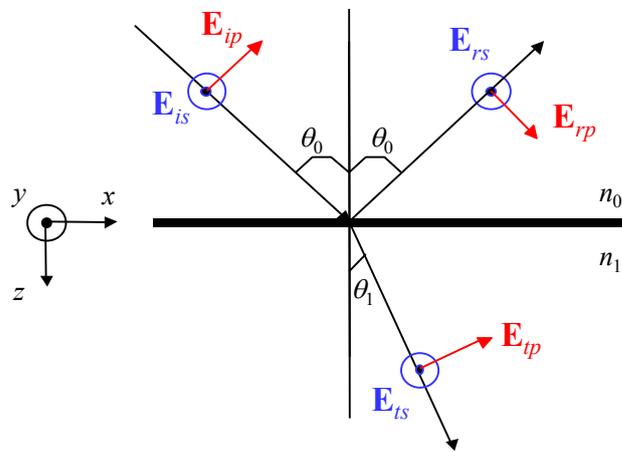


Figure 13 : Champs électriques \mathbf{E}_s et \mathbf{E}_p à l'interface entre deux milieux.

Le coefficient de Fresnel r_{01} , respectivement t_{01} , est le rapport entre l'amplitude complexe du champ électrique réfléchi, respectivement transmis, et celle du champ électrique incident. Les coefficients de Fresnel s'obtiennent en écrivant la continuité à l'interface des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques. Pour une lumière incidente polarisée perpendiculairement (s) ou parallèlement (p) au plan d'incidence, on a :

$$r_{s01} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad t_{s01} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (15)$$

$$r_{p01} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad t_{p01} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (16)$$

Les coefficients de Fresnel sont des grandeurs complexes qui vérifient les propriétés suivantes : $r_{01} = -r_{10}$ et $t_{10}t_{01} = 1 - r_{01}^2$ (pour simplifier, nous enlevons l'indication de la polarisation).

Rappelons, qu'en utilisant la définition du vecteur de Poynting complexe [Born99], on peut relier le flux lumineux Φ à l'amplitude du champ électromagnétique \mathbf{E} pour les polarisations s et p :

$$\Phi_s = C |\mathbf{E}_s|^2 \operatorname{Re}(n \cos \theta) \quad (17)$$

$$\Phi_p = C |\mathbf{E}_p|^2 \operatorname{Re}(n^* \cos \theta) \quad (18)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu considéré, n^* son conjugué, θ l'angle de propagation dans le milieu et C une constante.

On peut alors calculer les réflectances et transmittances R_{01} et T_{01} de l'interface :

$$R_{01} = |r_{01}|^2 \text{ pour les deux polarisations} \quad (19)$$

$$T_{s01} = |t_{s01}|^2 \frac{\operatorname{Re}(n_1 \cos \theta_1)}{\operatorname{Re}(n_0 \cos \theta_0)} \quad (20)$$

$$T_{p01} = |t_{p01}|^2 \frac{\operatorname{Re}(n_1^* \cos \theta_1)}{\operatorname{Re}(n_0^* \cos \theta_0)} \quad (21)$$

La réflectance et la transmittance pour une lumière non polarisée se calculent comme la valeur moyenne de celles obtenues pour les deux polarisations :

$$R_{01} = \frac{1}{2} (R_{p01} + R_{s01}) \quad T_{01} = \frac{1}{2} (T_{p01} + T_{s01}) \quad (22)$$

A partir des expressions précédentes, il est possible de calculer la réflectance diffuse $\overline{R_{01}}$, rapport entre le flux réfléchi et le flux incident arrivant sur l'interface de manière équiprobable pour toutes les directions de l'hémisphère du milieu 0 [Judd42]³ :

$$\overline{R_{01}} = \int_{\theta_0=0}^{\pi/2} R_{01}(\theta_0) \sin 2\theta_0 d\theta_0 \quad (23)$$

³ La démonstration de l'équation (23) nécessite d'introduire la luminance incidente L_i , la surface élémentaire dS de l'interface et l'angle solide élémentaire $d\omega_0$. $\overline{R_{01}}$ est le rapport entre le flux réfléchi et le flux incident qui sont obtenus par intégration angulaire sur le demi-espace incident :

$$\overline{R_{01}} = \frac{\int_{1/2 \text{ espace}} R_{01}(\theta_0) L_i dS \cos \theta_0 d\omega_0}{\int_{1/2 \text{ espace}} L_i dS \cos \theta_0 d\omega_0} = \frac{\int_{1/2 \text{ espace}} R_{01}(\theta_0) \cos \theta_0 d\omega_0}{\int_{1/2 \text{ espace}} \cos \theta_0 d\omega_0} = 2 \int_{\theta_0=0}^{\pi/2} R_{01}(\theta_0) \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0$$

3.2. Matériaux diélectriques

Les figures 14 représentent les variations des réflectances en fonction de l'angle d'incidence dans le cas d'une interface entre un milieu d'indice $n_0=1$ (par exemple, l'air) et un milieu diélectrique d'indice réel $n_1=1.5$ (par exemple, le verre).

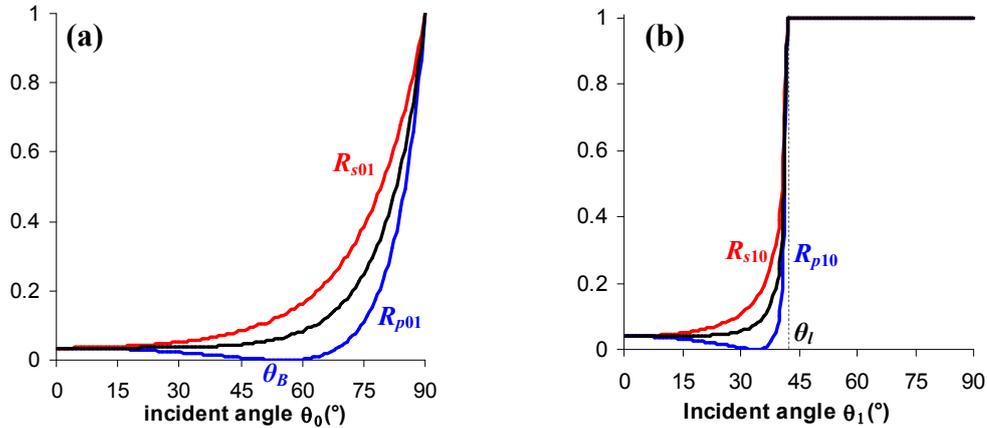


Figure 14 : Variation en fonction de l'angle d'incidence des réflectances à une interface entre un milieu 0 d'indice $n_0=1$ et un milieu 1 d'indice $n_1=1.5$. Lumière **polarisée s**, **polarisée p** et **non polarisée**.

- (a) Du milieu 0 vers le milieu 1.
- (b) Du milieu 1 vers le milieu 0.

La « réflexion vitreuse » se caractérise par une réflectance faible en incidence normale (4 % pour l'exemple considéré), variant très faiblement jusqu'à une incidence de 50°, puis augmentant fortement pour des incidences rasantes. La réflectance R_{s01} croît de manière monotone avec l'angle d'incidence tandis que R_{p01} passe par un minimum à l'angle de Brewster θ_B ($\approx 57^\circ$ dans l'exemple considéré) :

$$\theta_B = \tan^{-1}(n_1/n_0) \quad (24)$$

Sur la figure 14-b, nous supposons que la lumière est incidente depuis le milieu 1, plus réfringent. Des relations de Fresnel, on peut déduire la propriété suivante :

$$R_{10}(\theta_1) = R_{01}(\theta_0) \quad (25)$$

où les angles θ_0 et θ_1 sont reliés par la relation de Snell-Descartes (Eq. (14)).

Au-delà de l'angle limite de réfraction θ_l ($\approx 42^\circ$ dans l'exemple considéré), il y a réflexion totale :

$$\theta_l = \sin^{-1}(n_1/n_0) \quad (26)$$

Dans le cas d'une interface entre deux diélectriques, la réflectance diffuse \overline{R}_{01} pour une lumière incidente non polarisée (Eqs (15), (16), (19), (22), (23)) ne dépend que du rapport d'indices $n = n_1/n_0$ supposé réel, et peut s'exprimer de manière analytique [Molenaar99] :

$$\begin{aligned} \overline{R}_{01} = & \frac{1}{2} - \frac{2n^3(n^2 + 2n - 1)}{(n^2 + 1)(n^4 - 1)} + \frac{(n-1)(3n+1)}{6(n+1)^2} \\ & + \frac{8n^4(n^4 + 1)}{(n^2 + 1)(n^4 - 1)^2} \ln(n) + \frac{n^2(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^3} \ln\left(\frac{n-1}{n+1}\right) \end{aligned} \quad (27)$$

L'équation (27) correspond à la réflectance diffuse La réflectance diffuse \overline{R}_{10} , lorsque la lumière provient du milieu 1, se déduit de \overline{R}_{01} par la relation suivante (Eqs (23), (25), (26)) :

$$1 - \overline{R}_{10} = (n_0/n_1)^2 (1 - \overline{R}_{01}) \quad (28)$$

La figure 15 présente la variation en fonction de l'indice de réfraction des réflectances diffuses \overline{R}_{01} et \overline{R}_{10} comparées à la réflectance en incidence normale $R_{01}(0^\circ) = R_{10}(0^\circ)$. A titre d'exemple, pour une interface entre l'air et le verre ($n_1/n_0 = 1.5$), la réflectance en incidence normale est de 4%, tandis que $\overline{R}_{01} = 9\%$ et $\overline{R}_{10} = 60\%$. La forte valeur de \overline{R}_{10} est due à la réflexion totale au-delà de l'angle limite de réfraction.

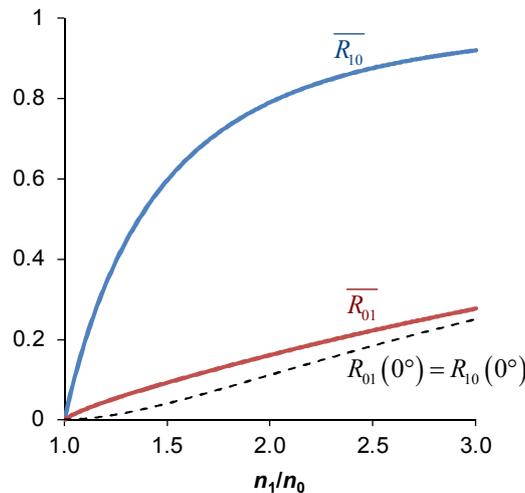


Figure 15 : Variation des réflectances diffuses \overline{R}_{01} et \overline{R}_{10} en fonction de l'indice de réfraction relatif n_1/n_0 .

3.3. Métaux

Les coefficients de Fresnel (Eqs. (15), (16),(19)) peuvent se calculer dans le cas des métaux, pour lesquelles la partie imaginaire de l'indice de réfraction est beaucoup plus importante que la partie réelle. Sur la figure 16, la réflectance R_{01} est calculée dans le cas de l'Ag massif (cf. indice de réfraction – Fig. 3-b) pour les polarisations s et p. Alors que R_{s01} croit de manière monotone avec l'angle d'incidence, R_{p01} passe par un minimum mais celui-ci est loin d'être nul contrairement aux matériaux diélectriques.

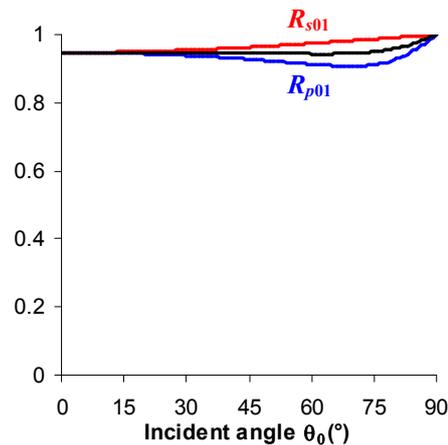


Figure 16 : Variation en fonction de l'angle d'incidence des réflectances à une interface entre l'air (milieu 0 – $n_0=1$) et l'argent à 500 nm (milieu 1 – $n_1=0.13+i2.92$). Lumière **polarisée s**, **polarisée p** et **non polarisée**

La réflectance est proche de 1 quels que soient l'angle d'incidence et l'état de polarisation, expliquant « l'éclat métallique ». Pour ces mêmes raisons, la réflectance diffuse \overline{R}_{01} (Eq. (23)) est peu différente de la réflectance en incidence normale $R_{01}(0^\circ)$.

La figure 17 présente les réflectances spectrales en incidence normale, pour l'argent, l'or et le cuivre, calculées à partir de leurs indices de réfraction complexes (Fig. 4).

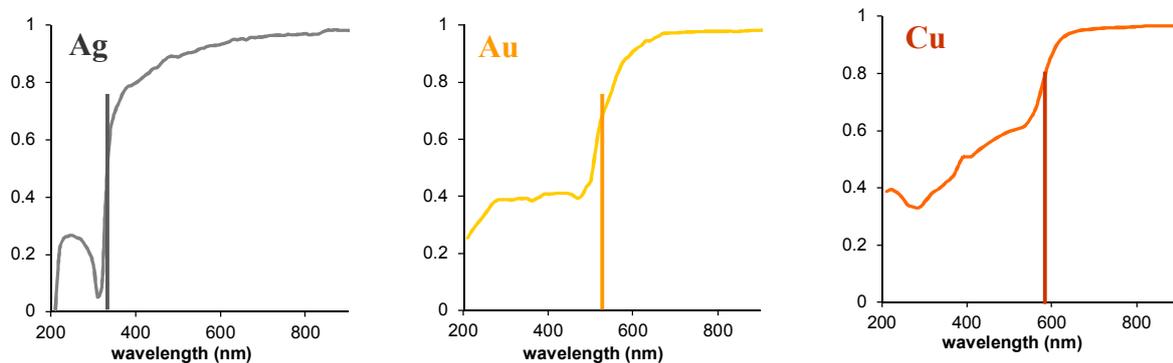


Figure 17 : Réflectance en incidence normale pour l'argent, l'or et le cuivre sous forme massive. Le segment vertical indique la position de la longueur d'onde seuil des transitions interbandes.

La forte absorption des métaux dans le visible implique qu'ils sont optiquement opaques dès quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

3.4. Matériaux nanocomposites

Nous considérons à présent un matériau nanocomposite massif dont l'indice de réfraction complexe est donné sur la figure 6. Les réflectances pour les polarisations s et p sont représentées sur la figure 18 pour différents angles d'incidence. En incidence normale, la présence de la résonance plasmon se manifeste par un maximum de la réflectance à 540 nm, correspondant au maximum de la bande d'absorption. Bien que constitué de matériaux quasiment achromatiques (Ag, Si₃N₄), ce nanocomposite est nettement coloré (couleur verte). En lien avec la figure 18, il est également intéressant de visualiser l'évolution de la couleur avec l'angle d'incidence dans l'espace colorimétrique CIELab (Fig. 19).

Dans le cas de la polarisation s, la réflectance croît avec l'angle d'incidence de manière monotone sans que l'allure du spectre ne soit modifiée (Fig. 18-a). En particulier, la position du maximum reste inchangée. Ainsi, la teinte de la lumière réfléchie évolue peu tandis que sa clarté augmente (Fig. 19). En revanche, pour la polarisation p, la réflectance d'abord décroît et le maximum se décale légèrement vers les faibles longueurs d'onde (Fig. 18-b). Pour les angles plus rasants, l'amplitude du maximum augmente en se décalant toujours vers les faibles longueurs d'onde : la couleur a basculé. Pour l'exemple présenté, cette bascule se produit à une incidence de 74°. La couleur présente un minimum de clarté pour un maximum de chroma avec une teinte violacée presque complémentaire à la teinte verte observée en incidence normale (Fig. 19). Cette inversion de teinte obtenue pour la polarisation p en modifiant l'angle d'incidence (pour des matériaux présentant une bande d'absorption dans le visible mais aussi pour des couches interférentielles) pourrait être exploitée pour des applications colorimétriques.

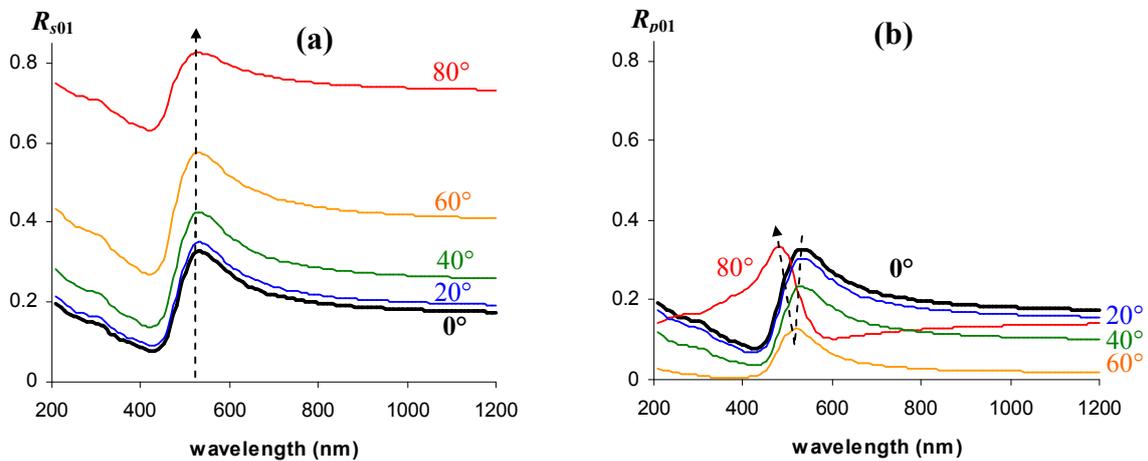


Figure 18 : Spectres de réflectances à une interface entre l'air (milieu 0 – $n_0=1$) et un matériau nanocomposite massif (milieu 1 d'indice de réfraction complexe présenté sur la figure 6) pour différents angles d'incidence.

(a) R_{s01} (b) R_{p01} .

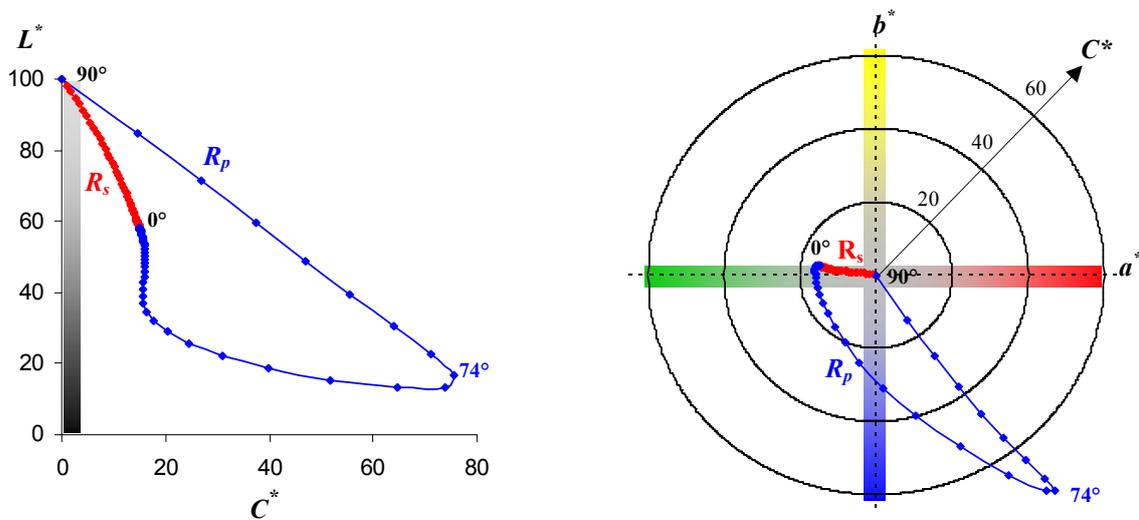


Figure 19 : Variation colorimétrique en fonction de l'angle d'incidence (pas angulaire 2°) déterminées à partir des réflectances R_{s01} et R_{p01} présentées sur la figure 18.

- (a) Plan chroma / clarté (C^*, L^*)
- (b) Plan chromatique (a^*, b^*)

3.5. Réflectance et transmittance d'un film mince

Nous présentons à présent comment calculer la réflectance et la transmittance d'une couche mince à partir de l'indice de réfraction complexe du matériau massif que celui-ci soit un diélectrique, un métal ou un matériau nanocomposite. Nous considérons un film mince (milieu 1) déposé sur un substrat (milieu 2) selon la figure ci-dessous :

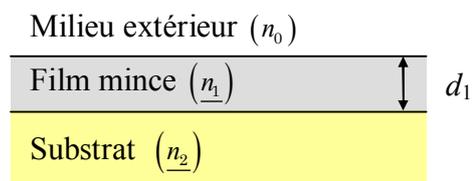


Figure 20 : Schéma d'un film mince d'indice de réfraction n_1 et d'épaisseur d_1 déposé sur un substrat d'indice de réfraction n_2 .

La traversée avec un angle d'incidence θ_1 de la couche d'épaisseur d_1 crée un déphasage β_1 de l'onde lumineuse :

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1 \tag{29}$$

L'indice de réfraction \underline{n}_1 du film étant complexe, il en est de même de $\underline{\cos\theta}_1$, défini à partir de la relation de Snell-Descartes (Eq. (14)) généralisée en complexe. Le déphasage $\underline{\beta}_1$ est également complexe et peut s'exprimer en fonction des parties réelle et imaginaire de $\underline{n}_1 = n_1 + jk_1$:

$$\underline{\beta}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 \left(n_1^2 \cos^2 \theta_1 - k_1^2 + 2jk_1 n_1 \right)^{1/2} \quad (30)$$

où $\cos\theta_1$ est un nombre réel défini à partir de la relation de Snell-Descartes (Eq. (14)) en considérant cette fois la partie réelle n_1 de l'indice de réfraction.

En effectuant le bilan des amplitudes complexes des champs à la première interface 0/1, lors de la traversée du milieu 1, et à la seconde interface 1/2, on obtient :

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2j\beta_1}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2j\beta_1}} \quad (31)$$

$$t_{012} = \frac{t_{01} t_{12} e^{2j\beta_1}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2j\beta_1}} \quad (32)$$

Les réflectances et transmittances associées se déduisent en utilisant les équations (19)-(22).

Dans le chapitre suivant, nous présentons l'évolution de la réflectance différentielle de surface en cours de dépôt d'un film mince. Cela revient à mesurer ou calculer la grandeur $\Delta R/R = (R_{012} - R_{02})/R_{02}$ avec $R_{012} = |r_{012}|^2$, la réflectance de la couche sur le substrat, et $R_{02} = |r_{02}|^2$, la réflectance du substrat seul avant dépôt.

Rugosité nanométrique

Une interface rugueuse mais non diffusante peut également être modélisée comme un film mince nanocomposite entre le matériau considéré et l'air. On peut par exemple utiliser une approche de milieu effectif en associant l'épaisseur du film à la rugosité *sub*-longueur d'onde de l'interface [Aspnes79].

Couche faiblement absorbante

Considérons une couche faiblement absorbante ($k_1 \ll n_1$), un développement limité à l'ordre 1 de l'équation (30) permet de séparer partie réelle et partie imaginaire du déphasage complexe $\underline{\beta}_1 = \beta_1 + j\gamma_1$ avec :

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1 \quad (33)$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi}{\lambda} k_1 \frac{d_1}{\cos \theta_1} = \frac{\alpha_1 d_1}{2 \cos \theta_1} \quad (34)$$

où $\alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda} k_1$ est le coefficient d'absorption linéique du milieu 1, et $d_1 / \cos \theta_1$ est la distance parcourue pour une traversée de la couche avec un angle d'incidence θ_1 .

On peut ainsi réécrire l'exponentielle complexe des équations (31) et (32) et découpler les effets d'interférence liés à la partie réelle β_1 du déphasage et les effets d'absorption liés à la partie imaginaire γ_1 du déphasage :

$$e^{2j\underline{\beta}_1} = \underbrace{e^{j\frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1}}_{\text{interférences}} \underbrace{e^{-\frac{4\pi}{\lambda} k_1 \frac{d_1}{\cos \theta_1}}}_{\text{absorption}} \quad (35)$$

Les interférences se manifestent par des oscillations spectrales tandis que l'absorption entraîne une diminution exponentielle du flux lumineux (loi de Beer-Lambert-Bouguer).

Pour une couche faiblement absorbante, en reprenant les équations (31) et (32), nous pouvons exprimer la réflectance R_{012} et la transmittance T_{012} du système en fonction des réflectances R_{01} et R_{02} aux interfaces, et à les parties réelle β_1 et imaginaire γ_1 du déphasage :

$$R_{012} = \frac{R_{01} + R_{12} e^{-4\gamma_1} + \sqrt{R_{01} R_{12}} \cos(2\beta_1) e^{-2\gamma_1}}{1 + R_{01} R_{12} e^{-4\gamma_1} + \sqrt{R_{01} R_{12}} \cos(2\beta_1) e^{-2\gamma_1}} \quad (36)$$

$$T_{012} = \frac{(1 - R_{01})(1 - R_{12}) e^{-2\gamma_1}}{1 + R_{01} R_{12} e^{-4\gamma_1} + \sqrt{R_{01} R_{12}} \cos(2\beta_1) e^{-2\gamma_1}} \quad (37)$$

Couche interférentielle non absorbante

Pour une couche non absorbante ($k_1 = 0$), la réflectance et la transmittance du système peuvent être calculées à partir des équations (36) et (37) avec $\gamma_1 = 0$. On vérifie la conservation de l'énergie pour la couche : $R_{012} + T_{012} = 1$. De l'équation (33), on peut déduire la période spectrale $\Delta\lambda$ des oscillations liées aux interférences (à condition que $\Delta\lambda \ll \lambda$) :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d_1 n_1 \cos \theta_1} \quad (38)$$

La période des oscillations augmente donc avec le carré de la longueur d'onde et est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Ainsi pour des couches épaisses ($d_1 > 1 \mu\text{m}$), la période spectrale devient trop faible ($\Delta\lambda < 1 \text{ nm}$ dans le visible) pour être correctement détectée par un spectrophotomètre standard.

Couche incohérente

Pour qu'il y ait des interférences, il faut que les deux interfaces encadrant la couche soient parfaitement planes et parallèles. A l'inverse, en présence de diffusion aux interfaces (rugosité) ou dans la couche (présence de centres diffusants), il peut y avoir une perte de la cohérence optique. La partie réelle β_1 du déphasage peut alors être considérée comme aléatoire pouvant prendre toutes les valeurs de $-\pi$ à π de manière équiprobable. L'exponentielle de l'équation (35) se résume à sa contribution en absorption. Après calcul, les relations (36) et (37) deviennent :

$$R_{012} = R_{01} + (1 - R_{01})^2 \frac{R_{12}e^{-4\gamma_1}}{1 - R_{01}R_{12}e^{-4\gamma_1}} \quad (39)$$

$$T_{012} = (1 - R_{01})(1 - R_{12}) \frac{e^{-2\gamma_1}}{1 - R_{01}R_{12}e^{-4\gamma_1}} \quad (40)$$

Pour des systèmes incohérents, les résultats (Eqs. (39) et (40)) peuvent être obtenus directement par une approche radiométrique en tenant compte des réflectances et transmittances aux deux interfaces, de la décroissance exponentielle du flux à chaque traversée de la couche, et aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche.

Système multicouche

L'ensemble des calculs présentés ici peuvent être généralisés à des systèmes multicouches en adoptant un formalisme matriciel pour des systèmes cohérents [Born99, Azzam77] ou pour des systèmes incohérents optiquement [Hébert08]. Des systèmes mixtes peuvent se présenter notamment lorsque des couches minces sont déposées sur des substrats transparents (typiquement des plaques de verre de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur) pour lesquels les effets d'interférence sont en général négligés. Il est alors nécessaire de traiter successivement les films minces qui mettent en jeu des réflexions et transmissions cohérentes, puis les autres couches présentant des réflexions et transmissions incohérentes [Centurioni2005]. Il est également possible de tenir compte d'une incohérence partielle due à des défauts ou des impuretés, en introduisant une rugosité aux interfaces [Katsidis2002], ou une valeur aléatoire dans l'expression du déphasage [Troparevsky2010].

Conclusion

L'apparence visuelle d'un matériau non diffusant peut être caractérisée par les réflectances et les transmittances du matériau dans les directions régulières. Nous avons dans ce premier chapitre montré le lien entre ces grandeurs radiométriques mesurables et l'indice de réfraction complexe du matériau. Nous nous sommes en particulier intéressés aux matériaux sous forme de couches minces ou présentant des hétérogénéités de surface ou de volume. La principale contribution présentée dans ce chapitre concerne un nouveau modèle de milieu effectif qui peut s'interpréter comme une loi de mélange pour un matériau hétérogène composé d'une couche de nanoparticules métalliques ellipsoïdales dans une matrice diélectrique. Ce modèle démontre que la réponse optique du matériau est très sensible à la morphologie des nanoparticules et que la distribution de ces morphologies ne peut être négligée.

Plus généralement, ce chapitre donne quelques éléments optiques utiles pour la suite du manuscrit.

Références

- [Aspnes79] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B **20** (1979), 3292-3302.
- [Azzam77] R.M. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland (1977).
- [Bedeaux83] D. Bedeaux, J. Vlieger, *A statistical theory for the dielectric properties of thin island films: Application and comparison with experimental results*, Thin Solid Films **102** (1983) 265-281.
- [Berthier93] S. Berthier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica (1993).
- [Bohren88] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small metal nanoparticles*, Wiley, New York (1988).
- [Born99] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics*, Pergamon, 7th Edition (1999).
- [Centurioni05] E. Centurioni, *Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers*, Applied Optics **44** (2005) 7532-7539.
- [Fedotov04] V.A. Fedotov, V.I. Emel'yanov, K.F. MacDonald, N.I. Zheludev, *Optical properties of closely packed nanoparticle films: spheroids and nanoshells*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **6** (2004) 155–160.
- [Granqvist78] C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Optical properties of Ag-SiO₂ Cermet films: A comparison of effective-medium theories*, Phys. Rev. B **18** (1978) 2897-2902.
- [Grosjes05] T. Grosjes, A. Vial, D. Barchiesi, *Models of near-field spectroscopic studies: Comparison between finite-element and finite-difference methods*, Optics Express **13** (2005) 8483-8497.
- [Hao04] E. Hao, G.C. Schatz, *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*, J. Chem. Phys. **120** (2004) 357-366.
- [Hébert08] M. Hébert, R.D. Hersch, L. Simonot, *Spectral prediction model for piles of nonscattering films*, J. Opt. Soc. Am. A **25** (2008) 2066-2077.
- [Judd42] D.B. Judd, *Fresnel reflection of diffusely incident light*, Journal of the National Bureau of Standards **29** (1942) 329–332.
- [Katsidis02] C.C. Katsidis, D.I. Siapkas, *General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference*, Applied Optics **41** (2002) 3978-3987.
- [Khlebtsov06] B. Khlebtsov, A. Melnikov, V. Zharov, N. Klebtsov, *Absorption and scattering of light by a dimer of metal nanospheres: comparison of dipole and multipole approaches*, Nanotechnology **17** (2006) 1437-1445.
- [Kreibig99a] U. Kreibig, M. Volmer, *Optical properties of metal nanoclusters* Berlin, Springer (1999).
- [Kreibig99b] U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, *Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter*, NanoStructured materials **11** (1999) 1335-1342.

- [Lazzari02] R. Lazzari, I. Simonsen, *GRANFILM: a software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients*, *Thin Solid Films* **419** (2002) 124-136.
- [M-G1903] J.C. Maxwell-Garnett, *Colours in metal glasses and in metallic films*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* **206** (1904) 385–420.
- [Mie1908] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, *Annalen der Physik* **330** (1908) 377-445.
- [Mischenko96] M.I. Mischenko, L.D. Travis, D.W. Mackowski, *T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55** (1996) 535-575.
- [Molenaar99] R. Molenaar, J.J. ten Bosch, J.R. Zijp, *Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficient*, *Applied Optics* **38** (1999) 2028-2860.
- [Norrman78] S. Norrman, T. Andersson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Optical properties of discontinuous gold films*, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 674-695.
- [Palik85] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants* New York, Academic (1985).
- [Palpant98] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J.L. Vialle, M. Broyer, *Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm*, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1963-1970.
- [Troparevsky10] M.C. Troparevsky, A.S. Sabau, A.R. Lupini, Z. Zhang, *transfer-matrix formalism for the calculation of optical response in multilayer systems: from coherent to incoherent interference*, *Optics express* **18** (2010) 24715-24721.
- [Yamaguchi74] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*, *Thin Sol. Films* **21** (1974) 173-187.
- [Zhao03] L. Zhao, K.L. Kelly, G.C. Schatz, *The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width*, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7343-7350.
- [Zhao08] J. Zhao, A.O. Pinchuk, J.M. McMahon, S. Li, L.K. Ausman, A.L. Atkinson, G.C. Schatz, *Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles*, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 1710-1720.

Contributions : selection d'articles

J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, *Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances*, Phys. Rev. B. **86** (2012) 045415 1-15.

We calculate, in the quasistatic coupled dipole approximation, the analytical expressions of the effective dielectric tensor of a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles with two of their principal axes in the layer's plane and embedded in a homogeneous dielectric medium. The organization (isotropic or anisotropic) and orientation (without or with a preferential in-plane orientation) of the nanoparticles is taken into account, together with their (possibly correlated) in-plane size, in-plane projected shape, and height distributions. In particular, we propose to describe the response of a layer of nanoparticles presenting a height distribution by using a vertically graded effective medium model. The expressions are tested in the case of finely characterized dielectric/silver/dielectric granular trilayers grown by means of vapor deposition in which the silver coalesced nanoparticles present correlated in-plane size and in-plane projected shape/height distributions and a moderate surface coverage of about 25%. A satisfactory quantitative agreement is obtained between the simulated and measured surface plasmon extinction bands of the metal nanoparticles. This agreement is permitted by the capability of the effective medium model of taking into account the ellipsoidal shape of the nanoparticles. The significant role of the size and shape distributions is also demonstrated.

L. Simonot, *Colors with achromatic materials* (2008)

http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d11/files/colours_with_achromatic_materials.pdf

We consider very simple structures – only one layer on a substrate – that present saturated colors although they are constituted by achromatic materials: a dielectric (by instance TiO_2) or/and a metal (for instance Ag). A transparent SiO_2 glass sheet is taken for the substrate in order to simulate both reflection and transmission spectra. Since we focus on color, the spectral range is limited to the visible range [380-780] nm. We present the colorimetric variations in the CIE Lab space where the color can be described by its lightness L^* , its chroma C^* and its hue h^* . When the chroma is less than a few units, the color is achromatic. Then the chroma is greater than 10 or 20 units, the color is saturated. We limit our presentation to non-scattering materials; we suppose that the heterogeneities in volume (particle dimensions) or in surface (roughness) are strongly smaller than the light wavelength. Hence, light beams are straight and refracted and reflected in the specular directions (given by Snell's laws) at plane effective interfaces. We further assume that the layer is isotropic. Therefore, the optical behavior difference between both light polarisations is only due to the partial polarisation by reflection at each interface. Nonetheless, such simple optical structures present surprising colorimetric behaviors in particular the color inversion at grazing incident angles for the polarisation parallel to the incident plane as detailed below.

J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, *Quantitative modelling of the surface plasmon resonances of metal nanoclusters sandwiched between dielectric layers: Influence of the nanoclusters size, shape and organization*, Nanotechnology **19** (2008) 125709 1-10.

The effects of size, shape and organization on the surface plasmon resonances of Ag nanoclusters sandwiched between Si_3N_4 layers are studied by transmission electron microscopy and anisotropic spectroscopic ellipsometry. We present an easy-to-handle model that quantitatively links the nanostructure and optical response of the films, which are considered as dielectric/metal:dielectric/dielectric trilayers, with the central nanocomposite layer being an effective medium whose optical properties are described by an anisotropic dielectric tensor. The components of this tensor are calculated using a generalization of the Yamaguchi theory taking into account the real organization, size and shape distributions of ellipsoidal nanoclusters, whose electronic properties are assumed to reflect shape-dependent finite size effects. Using this model, it is shown that the optical response of the films in the visible range is dominated by the excitation of the surface plasmon resonance of the clusters along their in-plane long axis, while no surface plasmon resonance resulting from an excitation along their in-plane short axis can be observed due to damping effects. Moreover, the spectral position of this resonance appears to be mainly affected by the average shape of the clusters, and weakly by their size, their shape distribution and the electromagnetic interaction between them.

CHAPITRE 2

Suivi des propriétés optiques de couches minces pendant leur croissance

Introduction	39
1. Dispositif expérimental	40
1.1. Pulvérisation magnétron.....	40
1.2. Spectroscopie de réflectance différentielle.....	42
2. Films diélectriques.....	44
2.1. Nitrure de silicium Si_3N_4	44
2.2. Dioxyde de Titane TiO_2	46
3. Films métalliques.....	49
3.1. Les différentes étapes de croissance.....	49
3.2. Comparaison pour les dépôts Ag, Au et Cu	50
4. Films nanocomposites	52
4.1. Protocole expérimental.....	52
4.2. Analyse post mortem des nanostructures	53
4.3. Suivi optique in situ.....	55
5. Vers un pilotage de la couleur des films nanocomposites.....	59
5.1. Protocole expérimental.....	59
5.2. Recuit thermique et traitement plasma.....	59
5.3. Cycles oxydation des nanoparticules / traitement plasma.....	62
Exposition à l'oxygène non ionisé / traitement plasma.....	62
Exposition à l'oxygène partiellement ionisé / traitement plasma.....	63
Conclusion.....	65
Références	66
Contributions : sélection d'articles	69

Introduction

Nous avons présenté dans le premier chapitre le lien entre les réponses spectrales et les couleurs de films diélectriques, métalliques et nanocomposites. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et au suivi des propriétés optiques lors des dépôts de telles couches. L'institut Pprime est en effet équipé d'une machine de dépôt par pulvérisation magnétron. L'épaisseur des films minces obtenus peut être contrôlée de manière sub-nanométrique (les vitesses de dépôt étant de l'ordre de l'Angström par seconde). Sur ce type de machine, les systèmes de mesure *in situ* sont des dispositifs particulièrement intéressants pour comprendre les processus de croissance, mais aussi pour identifier des phénomènes inattendus et parfois indésirables en cours de dépôt. J'ai mis en place un système spectroscopique de réflectance différentielle de surface (SDRS pour *Surface differential reflectance spectroscopy*) afin de suivre les propriétés optiques des films déposés au cours de leur croissance. Après avoir présenté le dispositif expérimental dans une première partie, nous exposons les résultats obtenus pour des films diélectriques, métalliques et nanocomposites dans les trois parties suivantes. La dernière partie présente le suivi optique lors de divers traitements appliqués sur des nanoparticules supportées, permettant le pilotage de la couleur des films nanocomposites ainsi créés.

1. Dispositif expérimental

Pour les dépôts sous vide dits en phase vapeur, on distingue classiquement les techniques chimiques (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) et physiques (PVD pour *Physical Vapor Deposition*). L'institut Pprime est équipé de plusieurs machines de dépôt PVD, en particulier d'un bâti magnétron sur lequel a été monté le dispositif de spectroscopie de réflectance différentielle de surface [Simonot10].

1.1. Pulvérisation magnétron

Il s'agit d'une pulvérisation cathodique : le matériau à pulvériser est soumis à une forte tension et agit comme une cathode. Le gaz, typiquement de l'Ar introduit à proximité de la cible, est partiellement ionisé et forme par conséquent un plasma. Les ions Ar^+ bombardent la cible et, selon la différence de potentiel choisie, des atomes de la cible peuvent être éjectés et se déposer en particulier sur le substrat.

Les systèmes magnétron sont équipés d'aimants créant un champ magnétique suffisamment fort pour confiner le plasma à la surface de la cible (Fig. 1). L'efficacité d'ionisation de l'Ar est sensiblement améliorée permettant de ce fait d'appliquer des tensions plus basses et/ou d'atteindre des vitesses de dépôt plus élevées que pour la pulvérisation cathodique traditionnelle.

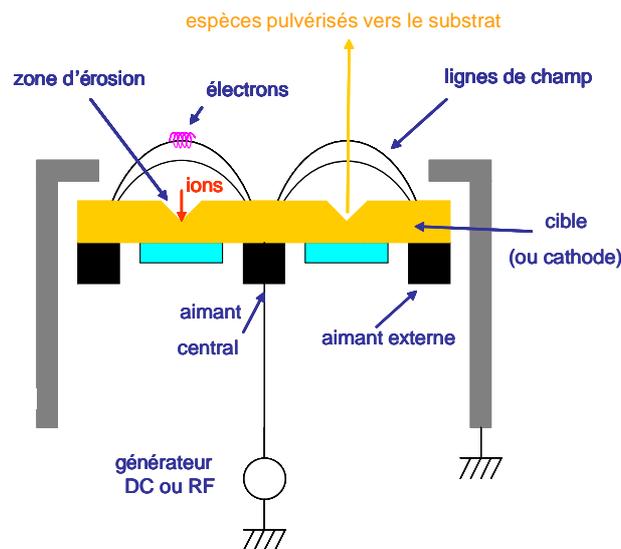


Figure 1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Le bâti magnétron de l'institut Pprime est équipé de trois cathodes confocales orientées de 25° par rapport à la normale du porte-substrat et disposées tous les 120° en azimut. Le vide peut atteindre jusqu'à $2 \cdot 10^{-6}$ Pa et autour de 0.1 à 1 Pa en cours de pulvérisation. Les magnétrons sont alimentés par des tensions comprises entre 300 et 500 V, généralement en mode DC (pour *Direct Current*) pour les cibles métalliques ou RF (pour *Radio Frequency*) pour les cibles isolantes. Outre l'Ar, il est possible d'introduire des gaz réactifs, O_2 et/ou N_2 , dans la chambre de dépôt ou près des cibles. Ainsi pour obtenir des films d'oxyde ou de nitrure, il est typiquement possible soit de pulvériser directement une cible de ce matériau en mode RF, soit une cible métallique alimentée en DC de manière réactive. Avant chaque dépôt

la cible subit des étapes de pré-pulvérisation afin de la nettoyer d'éventuelles pollutions et, surtout pour les cibles isolantes, d'augmenter progressivement la tension appliquée. Durant ces étapes, un volet est placé devant la cible et le plasma pour éviter tout dépôt sur l'échantillon.

Il est nécessaire de contrôler l'état du plasma surtout en mode réactif. Le suivi de la tension et de la pression totale est suffisant pour détecter un changement de régime de pulvérisation. Néanmoins, des informations plus précises peuvent être utiles. Le magnétron est ainsi équipé d'un spectromètre de masse permettant de contrôler la pression partielle des gaz volatiles présents dans le plasma. Nous avons également mis en place une spectroscopie d'émission optique assurant la détection du spectre émis par le plasma à proximité d'une cible. Ce dispositif, présenté sur la figure 2, nécessite d'intégrer une fibre optique résistante aux hautes températures dans la chambre à vide.

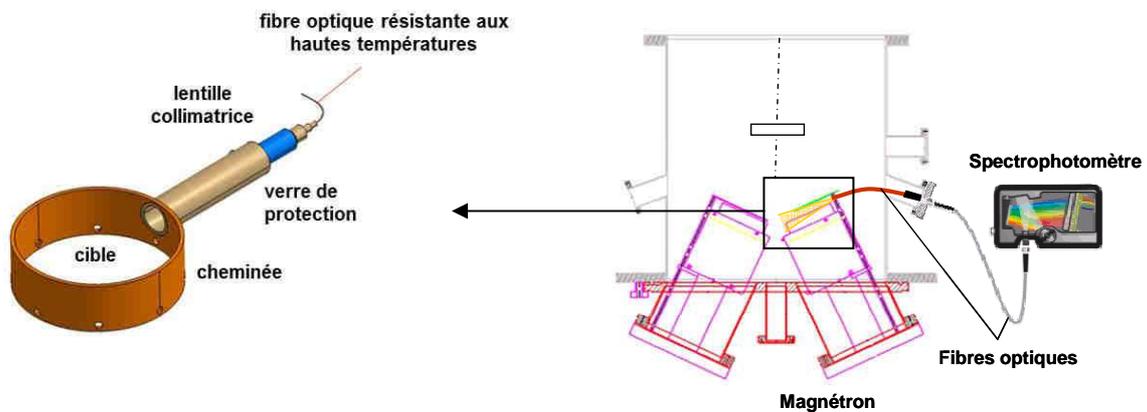


Figure 2 : Dispositif de spectroscopie d'émission optique pour contrôler le plasma à proximité de la cible.

La spectroscopie d'émission optique nécessite que le gaz ionisé émette une raie suffisamment intense dans le domaine spectral étudié. C'est le cas pour l'Ar et les gaz réactifs O_2 et N_2 mais pas toujours pour les éléments pulvérisés. Cette technique optique est néanmoins complémentaire à la spectrométrie de masse en particulier dans le cas de dépôts réactifs.

1.2. Spectroscopie de réflectance différentielle

Le dispositif SDRS est monté sur le bâti magnétron comme présenté sur la figure 3.

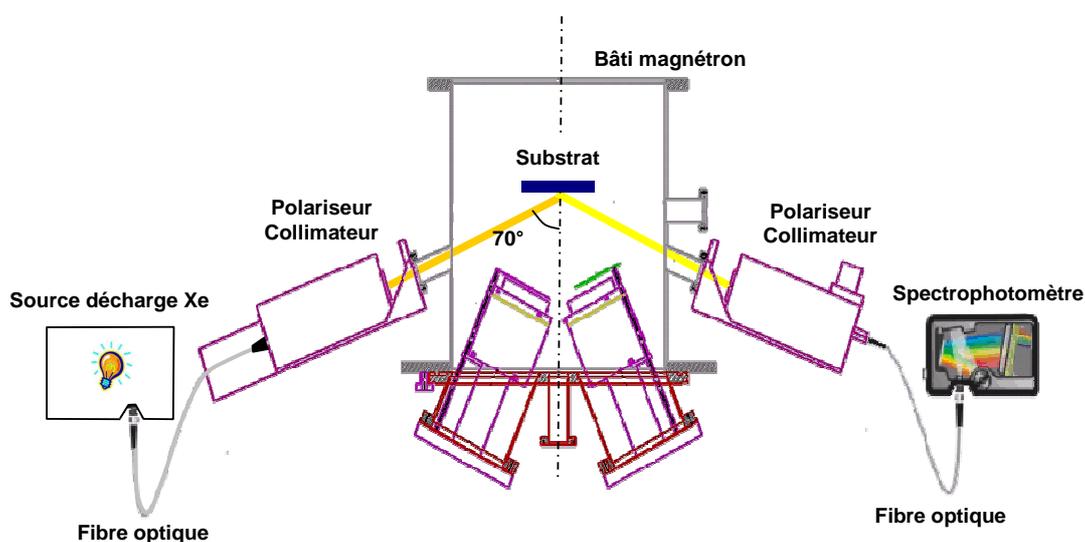


Figure 3 : Dispositif SDRS adapté au bâti magnétron.

Le système d'éclairage et d'analyse spectrale est fixé à l'extérieur du bâti de manière symétrique par rapport à la normale de l'échantillon avec un angle d'incidence de 70° et une réception dans la direction spéculaire. Une lampe à décharge au Xe est utilisée. Il s'agit d'une lampe émettant sur un large spectre, et suffisamment puissante (150 W) afin que la lumière diffuse émise par le plasma d'Ar soit négligeable dans la plupart des cas. Des fibres optiques en silice sont utilisées pour le transport de la lumière de la source au dispositif optique permettant la collimation et la polarisation du faisceau. Les hublots de la machine de dépôt sont également en silice – et non en verre – afin de transmettre correctement le proche UV. La lumière réfléchie par l'échantillon traverse également un polariseur et est transmise à un spectrophotomètre QE65000 d'Ocean OpticsTM permettant une analyse de 200 à 985 nm avec une très bonne sensibilité. Cependant, en deçà de 350 nm, la mesure n'est plus fiable en raison de lumières parasites non désirées (*stray light*) à l'intérieur du spectrophotomètre. Il faut noter également que le signal peut être perturbé au-delà de 800 nm en raison cette fois des pics caractéristiques du Xe dans ce domaine de longueurs d'onde. Après un temps d'allumage, l'alimentation stabilisée de la lampe permet d'obtenir un signal sans variation temporelle. Pour une direction de polarisation choisie, le flux lumineux $F_0(\lambda)$ réfléchi par le substrat avant dépôt puis le flux $F(\lambda, t)$ réfléchi en cours de dépôt sont successivement enregistrés. La réflectance différentielle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta R}{R_0}(\lambda, t) = \frac{F(\lambda, t) - F_0(\lambda)}{F_0(\lambda)} \quad (1)$$

Nous avons choisi la polarisation rectiligne soit perpendiculaire (polarisation s), soit parallèle (polarisation p) au plan d'incidence. L'utilisation d'une seule direction de polarisation pour un angle d'incidence fixe réduit la complexité de la mesure comparée par exemple à l'ellipsométrie et permet une spectroscopie plus rapide. Nous avons systématiquement enregistré un spectre par seconde en moyennant plusieurs signaux successifs.

De plus, la normalisation de l'équation (1) permet de s'affranchir de la réponse spectrale de la source de lumière ou de la sensibilité des photodétecteurs sans avoir recours à un matériau de référence. Enfin, l'aspect différentiel permet d'amplifier les modifications de réflectance. Par définition, $\Delta R/R_0 = 0$ pour $t=0$, et $\Delta R/R_0$ peut atteindre une valeur minimale de -1 lorsqu'il n'y a pas de lumière réfléchi. En revanche, la limite maximale dépend fortement du flux lumineux $F_0(\lambda)$ réfléchi avant dépôt.

La technique SDRS est régulièrement utilisée depuis les années 1980 en particulier par des chercheurs de l'institut des nanosciences de Paris tels que Yves Borensztein ou Rémi Lazzari. Elle a permis d'étudier la reconstruction de surface par adsorption de gaz sur des surfaces semiconductrices (typiquement le silicium) [Goletti04, Borensztein05, Ohno07] mais aussi la croissance métallique lors de dépôt par évaporation thermique [Borensztein85, Lazzari99] ou plus récemment par dépôt magnétron [Grachev13]. Une étude bibliographique plus complète est faite dans la thèse de Vivek Antad [Antad11, pp 38-41].

Nous utilisons la SDRS pour étudier *in situ* la croissance de films (diélectriques, métalliques et nanocomposites) dont les propriétés optiques ont été présentées dans le chapitre précédent.

2. Films diélectriques

Nous présentons les mesures réalisées en polarisation s pour des matériaux diélectriques, transparents dans le visible. Les variations spectrales observées sont la conséquence des interférences créées par un film mince non absorbant sur un substrat également non absorbant. En faisant l'hypothèse d'une croissance uniforme du film et en approchant l'indice de réfraction du matériau par une loi de Cauchy $n(\lambda) = n_0 + A/\lambda^2$, nous avons développé un programme permettant de déterminer la vitesse de dépôt et les paramètres n_0 et A pour lesquels les simulations sont les plus en accord avec les mesures SDRS. Pour les différents matériaux présentés, les valeurs obtenues ont été validées par comparaison avec des mesures ellipsométriques *post mortem*.

2.1. Nitrure de silicium Si_3N_4

Le nitrure de silicium est un matériau chimiquement inerte. Il est transparent dans le visible avec un indice relativement élevé ($n \approx 2$). Les dépôts sont obtenus en pulvérisant une cible de Si_3N_4 en mode RF (13.56 MHz) à 176 W selon deux conditions de pression d'Ar et sur deux supports différents (Table 1). On introduit également un faible flux de N_2 dans le but de préserver la stœchiométrie du dépôt.

Substrat	Pression d'Ar	Vitesse de dépôt	n_0	A
Verre	0.1 Pa	0.033 nm.s ⁻¹	1.88	23500 nm ²
Silicium	1 Pa	0.037 nm.s ⁻¹	1.49	20600 nm ²

Table 1 : Conditions de dépôt et paramètres obtenus en analysant le signal SDRS (vitesse de dépôt et indice de réfraction $n(\lambda) = n_0 + A/\lambda^2$).

Alors que la vitesse de dépôt est proche pour les deux conditions de pression, les indices de réfraction sont sensiblement différents, d'environ 0.4 unité (Fig. 4). Pour une pression de 0.1 Pa, l'indice est proche des valeurs tabulées ($n \approx 2$) tandis que pour une pression de 1 Pa, l'indice est beaucoup plus faible ($n \approx 1.6$) témoignant d'une couche moins dense et/ou plus poreuse.

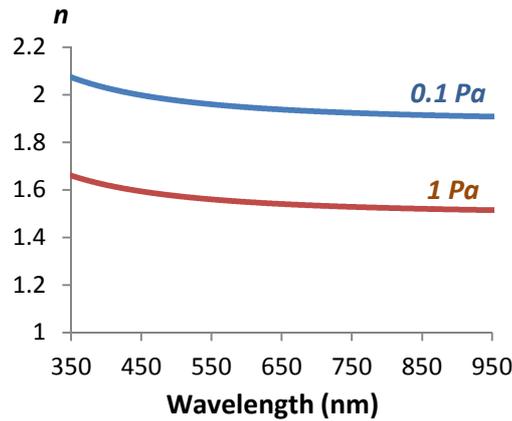


Figure 4 : Indices de réfraction pour les deux conditions de pression. Pour comparaison, l'indice de réfraction référencé pour le Si_3N_4 massif est autour de 2 dans le visible.

La figure 5 montre le bon accord entre les spectres SDRS mesurés et simulés en utilisant les paramètres de la Table 1. Il existe une différence importante selon le substrat sur lequel le film est déposé. Dans le cas du verre, l'indice du film est plus élevé que celui du support : $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 2 > 1.5 \approx n_{\text{verre}}$. La variation de réflectance est toujours positive. Cette propriété peut être utilisée afin d'augmenter significativement la réflectance par interférences constructives pour certaines conditions d'épaisseur et de longueur d'onde. Dans le cas présenté, la réflectance peut être doublée ($\Delta R/R_0 \approx 1$, Figure 5-a). Pour un substrat en silicium monocristallin, l'indice du film est au contraire plus faible que celui du substrat : $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 1.6 < 4 \approx n_{\text{Si}}$. La variation de réflectance est toujours négative. Sur ce principe, on peut réaliser un revêtement antireflet qui, par interférences destructives, assure une réflectance nulle ($\Delta R/R_0 = -1$, Figure 5-b).

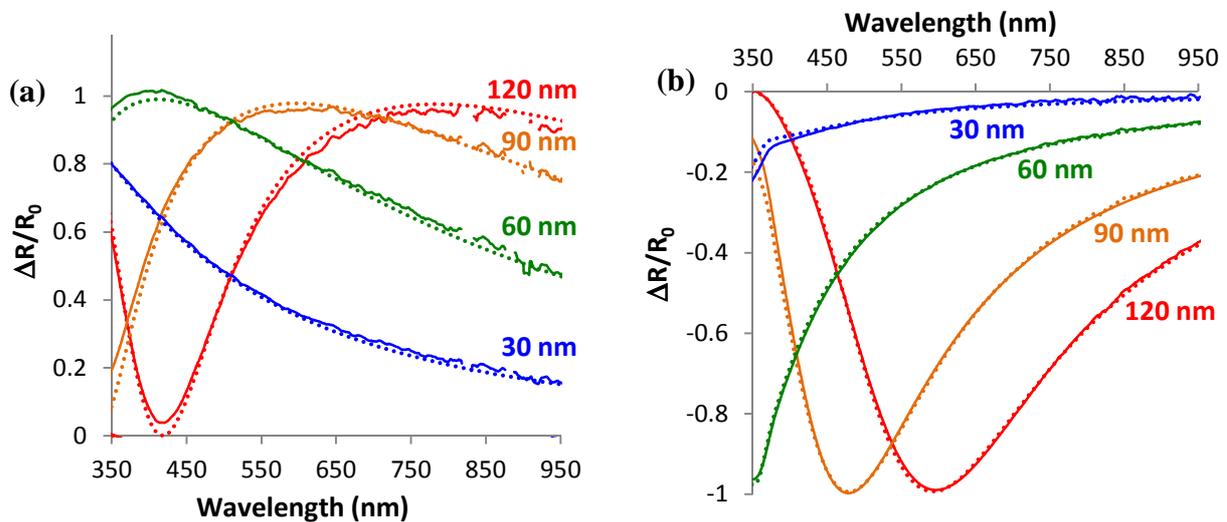


Figure 5 : Comparaison entre les mesures (lignes pleines) et les simulations (lignes pointillées) durant les dépôts de Si_3N_4 (SDRS – polarisation s – 70°).

(a) Pression de 0.1 Pa sur un substrat de verre.

(b) Pression de 1 Pa sur un substrat de Si.

2.2. Dioxyde de Titane TiO_2

Le dioxyde de titane est un semiconducteur très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés photocatalytiques. La bande interdite se situe autour de 3.2 eV correspondant à une longueur d'onde de 380 nm. Il est donc transparent dans le visible et fortement absorbant dès le proche UV. Le TiO_2 présente un fort indice optique $n \approx 3$ dans le visible. Il est, pour cette raison, souvent utilisé pour fabriquer des filtres interférentiels. S'il existe plusieurs formes cristallines du TiO_2 , principalement anatase ou rutile, en déposant à température ambiante, nous obtenons la forme amorphe.

Les films ont été obtenus en pulvérisant une cible de Ti en mode DC à 300 W sous une atmosphère réactive ($Ar+O_2$) pour une pression totale de 1 Pa, selon deux régimes :

- le régime de pulvérisation métallique pour lequel la cible de Ti reste métallique et la pression partielle d' O_2 est de 8.10^{-3} Pa ;
- le régime de pulvérisation composite pour lequel la cible de Ti est complètement empoisonnée et la pression partielle d' O_2 est sensiblement plus élevée à 3.10^{-2} Pa.

La Table 2 présente les vitesses de dépôt et les indices de réfraction obtenus à partir de l'analyse des spectres SDRS sur le domaine spectral 400-950 nm pour lequel les films déposés sont transparents.

Régime de pulvérisation	Vitesse de dépôt	n_0	A
Pulvérisation métallique	0.20 nm.s^{-1}	1.89	42800 nm^2
Pulvérisation composite	0.019 nm.s^{-1}	1.97	58900 nm^2

Table 2 : Conditions de dépôt et paramètres obtenus en analysant le signal SDRS (vitesse de dépôt et indice de réfraction $n(\lambda) = n_0 + A/\lambda^2$).

En opérant à forte pression, les films sont nanoporeux comme en témoignent, sur la figure 6, les images obtenues *post mortem* sur des films de 40 nm d'épaisseur en HAADF-STEM (*high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*). En outre, les motifs de diffraction obtenus par EF-SAED (*energy-filtered selected area electron diffraction*) ne montrent aucun signe de cristallisation des films.

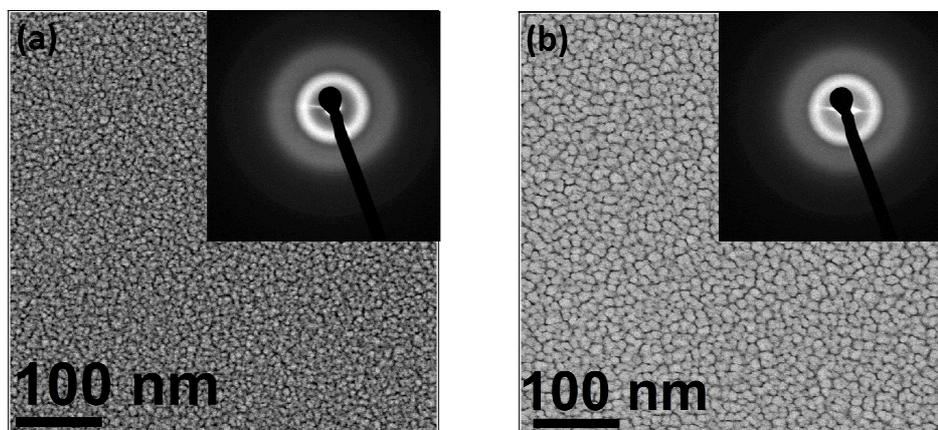


Figure 6 : Image HAADF-STEM en vue plane et motifs de diffraction correspondant (encadré) pour un film de 40 nm de TiO_x .

- (a) Régime de pulvérisation métallique.
- (b) Régime de pulvérisation composite.

En conséquence de la forte porosité, les indices optiques effectifs des films sont sensiblement plus faibles que ceux tabulés pour le TiO_2 (Figure 7).

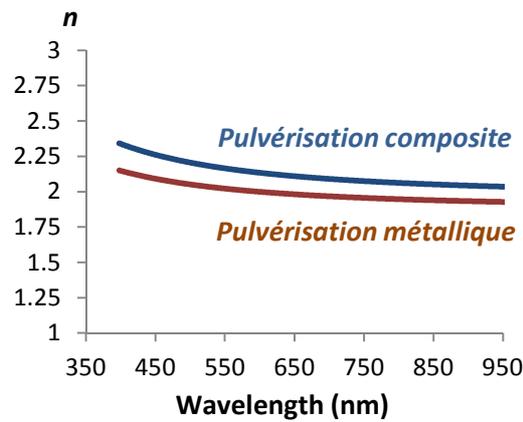


Figure 7 : Indices de réfraction pour les deux régimes de pulvérisation. Pour comparaison, l'indice de réfraction référencé pour le TiO_2 massif est autour de 3 dans le visible.

Malgré les deux régimes très différents, les indices de réfraction sont relativement proches (écart moyen de 0.13 unité). La figure 8 compare les spectres SDRS mesurés et simulés en utilisant les paramètres de la Table 2. L'allure des courbes est assez similaire pour les deux régimes.

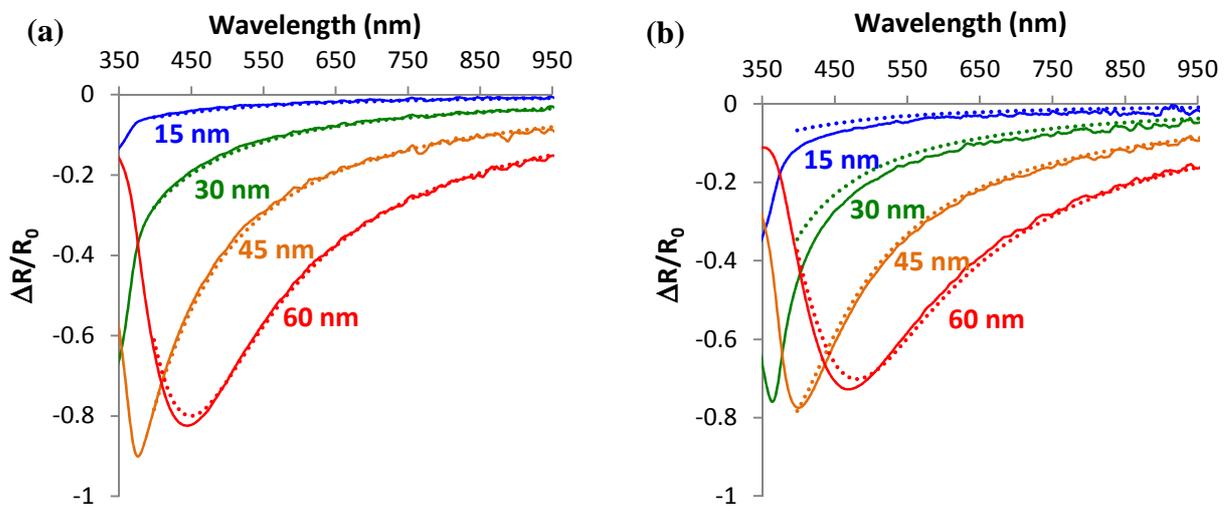


Figure 8 : Comparaison entre les mesures (lignes pleines) et les simulations (lignes pointillées) durant les dépôts de TiO_x sur un substrat de Si (SDRS – polarisation s – 70°).

(a) Régime de pulvérisation métallique.

(b) Régime de pulvérisation composite.

La différence la plus importante entre les deux modes est finalement la vitesse de dépôt. En effet, en régime composite, la cible n'étant plus conductrice, les dépôts sont dix fois plus lents qu'en régime métallique.

Le régime de pulvérisation métallique étant rapide, nous avons effectué le suivi optique pour un dépôt d'un film assez épais de 120 nm (20 minutes). La figure 9 représente le signal SDRS en fausse couleur en fonction de la longueur d'onde en abscisse et de l'épaisseur déposée en ordonnée. On peut relier l'épaisseur e du film et les longueurs d'onde λ des extrema des spectres par la condition d'interférence suivante :

$$\lambda = \frac{2e\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{K} \quad (2)$$

avec i , l'angle d'incidence, et K demi-entiers pour les minima ou K entiers pour les maxima.

Si la dépendance de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde est négligée, la relation (2) montre que les longueurs d'onde des extrema varient linéairement avec l'épaisseur du film, comme en témoignent les droites représentées sur la figure 9 pour les deux premiers minima ($K = 0.5$ et $K = 1.5$) et pour les deux premiers maxima ($K = 1$ et $K = 2$).

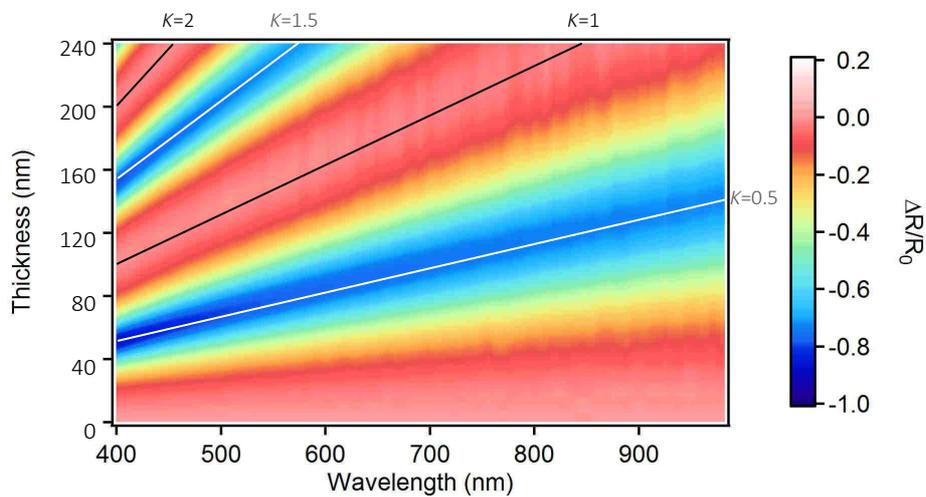


Figure 9 : Signal SDRS en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur pour un dépôt de TiO_x en régime de pulvérisation métallique sur un substrat de Si (polarisation $s - 70^\circ$). Les traits blancs, respectivement noirs, représentent le décalage linéaire des premiers minima, respectivement maxima.

3. Films métalliques

Nous présentons les mesures réalisées en polarisation p pour les métaux Ag, Au et Cu. Les films sont déposés sur du silicium monocristallin présentant une fine couche native (2 nm environ) de SiO₂. Contrairement aux diélectriques présentés dans la partie précédente, les métaux déposés par pulvérisation magnétron croissent dans un premier temps sous forme de nanoparticules isolées (régime de croissance de Volmer-Weber) et présentent une résonance de plasmon de surface localisée (LSPR pour *localized surface plasmon resonance*). Au-delà d'une certaine épaisseur, la croissance se fait ensuite sous forme de couche continue.

3.1. Les différentes étapes de croissance

Les dépôts métalliques sont réalisés sous une pression d'Ar d'environ 0.1 Pa en mode DC. Les puissances relativement faibles ont été choisies afin d'obtenir des vitesses de dépôt peu élevées (Table 3).

Dépôt métallique	Puissance magnétron	Vitesse de dépôt	Transition d'élongation	Seuil de formation d'une couche continue
Ag	24 W	0.104 nm/s	7.6 +/- 0.5 nm	14.0 +/- 1 nm
Au	26 W	0.084 nm/s	6.0 +/- 0.5 nm	11.7 +/- 1 nm
Cu	30 W	0.075 nm/s	4.5 +/- 0.5 nm	9.1 +/- 1 nm

Table 3 : Conditions de dépôt, vitesse de dépôt, transition d'élongation des nanoparticules et seuil de formation d'une couche continue, obtenus en analysant le signal SDRS (substrat Si).

La figure 10 présente, dans le cas de l'Ag, les principales étapes de la croissance. Les spectres SDRS sont comparés aux spectres simulés en considérant la croissance d'une couche continue. Trois grandes étapes peuvent être distinguées :

- Formation et croissance de nanoparticules métalliques

Dès les premiers instants du dépôt, le signal optique présente un maximum en raison d'une LSPR indiquant la formation d'un film discontinu constitué de nanoparticules métalliques. Ce maximum augmente en amplitude et se décale en longueur d'onde en raison de phénomènes de nucléation puis de coalescence. Ces modifications optiques peuvent s'expliquer par des changements de morphologie des nanoparticules. En cours de dépôt, les particules deviennent en effet plus grosses et relativement plus aplaties car, par coalescence, elles croissent davantage latéralement qu'en hauteur.

- Elongation des nanoparticules et percolation

On distingue une étape intermédiaire durant laquelle le signal ne présente plus de pic de résonance mais ne coïncide pas non plus avec le spectre simulé pour une couche continue. Plusieurs épaisseurs particulières peuvent être définies. La première, parfois appelée épaisseur de transition d'élongation [Lü14], correspond à une épaisseur pour laquelle de nombreux îlots métalliques ont coalescé pour former un ensemble de particules plus grosses, aux formes très diverses. La seconde épaisseur caractéristique est la limite de percolation, pour laquelle tous les îlots métalliques sont interconnectés. L'épaisseur finale pour cette étape intermédiaire correspond à la formation d'un film métallique qui se comporte optiquement comme une couche continue.

- Croissance en couche continue

A ce stade, le spectre mesuré correspond au spectre simulé pour une couche métallique continue. Le signal optique étant très peu sensible à une rugosité nanométrique de l'interface supérieure d'une couche continue, il est difficile de savoir comment se réarrangent précisément les atomes métalliques durant cette étape. Le signal évolue jusqu'à l'opacité optique de la couche, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Les propriétés optiques des métaux, telles qu'elles peuvent être prédites par le modèle de Drude, induisent que l'opacité est plus rapidement atteinte pour les grandes longueurs d'onde.

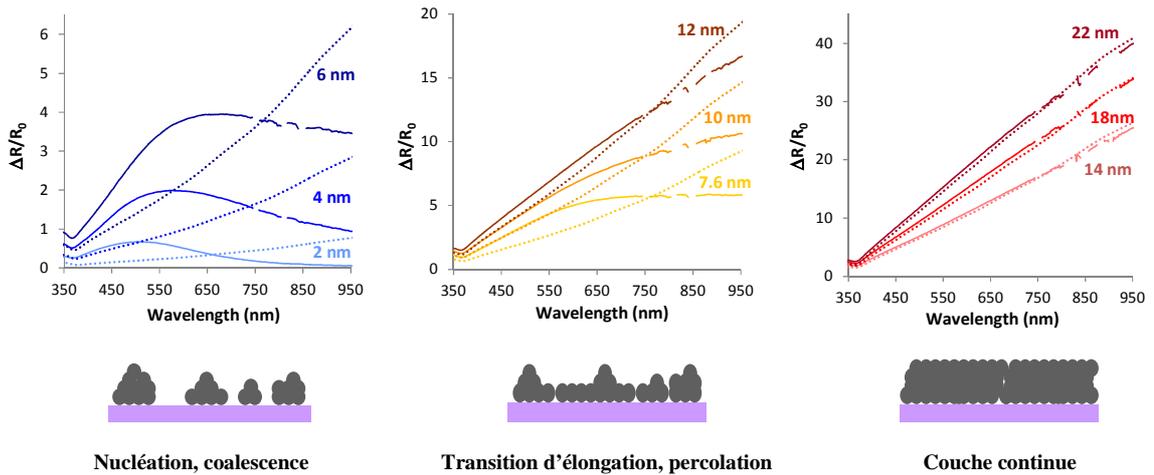


Figure 10 : Schéma présentant les différents régimes de croissance durant le dépôt métallique, associés aux spectres mesurés (lignes pleines) et simulés pour une couche continue (lignes pointillées) pour un dépôt d'Ag (Substrat Si – SDRS – polarisation p – 70°).

3.2. Comparaison pour les dépôts Ag, Au et Cu

Les indices de réfraction complexes de l'Ag, l'Au et le Cu ont été mesurés *post mortem* par ellipsométrie (cf. Fig. 4 du chapitre 1). Les indices obtenus sont conformes aux valeurs tabulées [Palik85, Johnson72] ce qui souligne la bonne qualité, d'un point de vue optique, des dépôts métalliques réalisés par pulvérisation magnétron. Connaissant l'indice de réfraction du matériau déposé et en ne considérant que l'étape de croissance en couche continue, il est possible de déterminer la vitesse de dépôt du matériau pour laquelle les simulations sont les plus en accord avec les mesures de SDRS. Les vitesses de dépôt obtenues pour les trois métaux sont présentées dans la table 3 et ont été validées par comparaison avec celles déduites à partir de mesures de réflectivité de rayon X *post mortem*.

La figure 11 présente les spectres mesurés et les spectres simulés en considérant une couche continue pour les dépôts d'Ag, Au et Cu. A partir de ces spectres, il est possible de déterminer pour chaque métal, l'épaisseur de transition d'élongation lorsqu'il n'y a plus de maximum dans le signal et en pratique lorsque la pente de la courbe pour les grandes longueurs d'onde devient nulle. Selon ce critère, l'épaisseur de transition d'élongation peut être évaluée à +/- 0.5 nm. De même, on peut estimer le seuil de formation d'une couche continue, épaisseur à partir de laquelle le spectre simulé correspond au spectre mesuré. Cette transition est difficile à déterminer plus précisément qu'à +/- 1 nm. La table 3 donne les valeurs de ces seuils pour l'Ag, l'Au et le Cu. Ces deux seuils correspondent à des épaisseurs sensiblement plus importantes pour l'Ag que pour les deux autres métaux. Cela indique une

plus faible mouillabilité de l'Ag, ou autrement dit, une plus grande mobilité des atomes d'Ag à la surface du substrat. Il est important de préciser que la mouillabilité des métaux dépend grandement du substrat [Lazzari05].

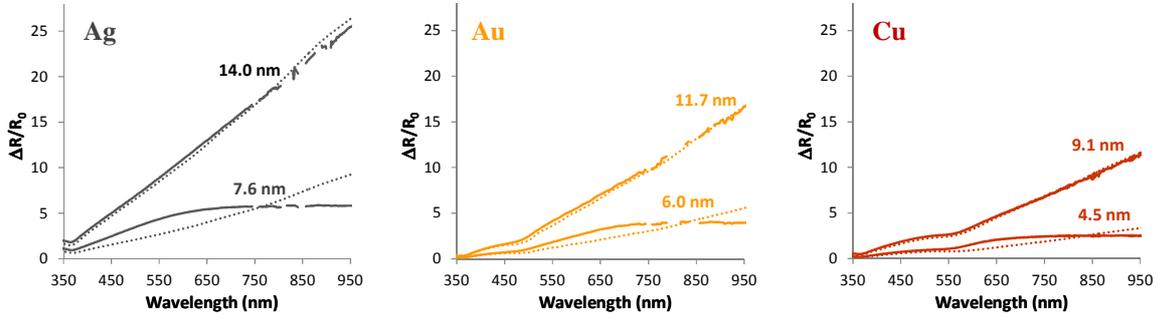


Figure 11 : Comparaison entre les mesures (lignes pleines) et les simulations pour une couche continue (lignes pointillées) durant les dépôts métalliques d'Ag, Au et Cu sur un substrat de Si (SDRS – polarisation p – 70°), à la transition d'élongation (pente nulle aux grandes longueurs d'onde) et au seuil de formation d'une couche continue (les courbes simulées pour une couche continue correspondent aux courbes mesurées).

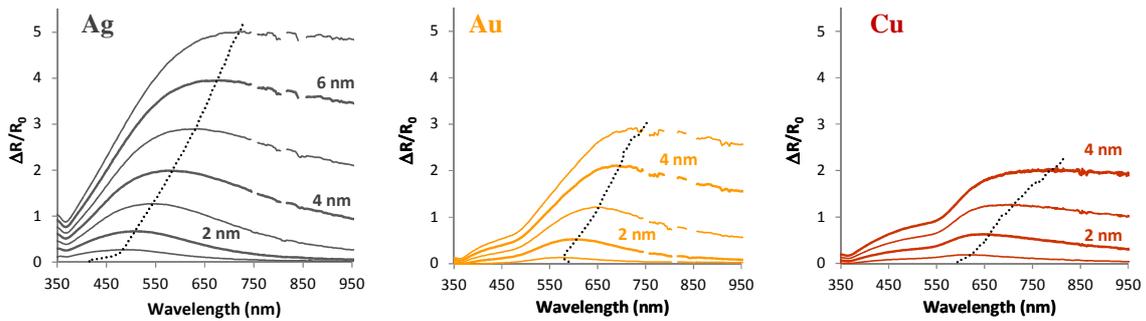


Figure 12 : Mesures SRDS des premières étapes de croissance (tous les nm jusqu'à l'épaisseur de transition d'élongation) durant les dépôts métalliques d'Ag, Au et Cu sur un substrat de Si (polarisation p – 70°). Les courbes en pointillés montrent l'évolution du maximum $(\lambda_{max}, (\Delta R/R_0)_{max})$

La figure 12 met l'accent sur les premiers stades de la croissance et permet de visualiser l'évolution de la résonance au cours du dépôt métallique. Le maximum du signal apparaît dès les premières secondes de dépôt. Son amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ augmente et sa position λ_{max} se décale vers les grandes longueurs d'onde avec l'épaisseur déposée. On constate que :

$$\begin{cases} (\Delta R/R_0)_{max}^{Ag} > (\Delta R/R_0)_{max}^{Au} > (\Delta R/R_0)_{max}^{Cu} \\ \lambda_{max}^{Ag} < \lambda_{max}^{Au} < \lambda_{max}^{Cu} \end{cases} \quad (3)$$

Ces caractéristiques sont liées aux propriétés intrinsèques des métaux, i.e. à leurs indices de réfraction complexes. En particulier, la présence de transitions interbandes dans le visible pour l'Au et le Cu peut potentiellement masquer la LSPR dans les premiers stades. Une résonance plus marquée (Relation (3)) et un seuil de percolation plus tardif font de l'Ag, le métal le plus intéressant pour obtenir des LSPR de fortes amplitudes dans le visible, et par conséquent des couleurs saturées. Les nanoparticules d'Au, beaucoup moins réactives en particulier à l'air, peuvent dans certains cas être préférées.

4. Films nanocomposites

Pour créer un film nanocomposite constitué de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice diélectrique transparente, nous opérons par dépôts alternés. Nous obtenons plus précisément une couche de nanoparticules métalliques comprise entre deux films du même diélectrique. La première couche de diélectrique permet de s'assurer que la croissance des nanoparticules se fait sur un même matériau quel que soit le substrat utilisé. La deuxième couche de diélectrique permet d'encapsuler les nanoparticules afin de prévenir toute évolution sous atmosphère ambiante. Nous illustrons cette partie avec la réalisation de tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Ag}:\text{Si}_3\text{N}_4$ déposées sur verre pour différentes quantités d'Ag. Nous présentons les analyses *post mortem* HAADF-STEM et GISAXS qui permettent de comprendre l'évolution globale des morphologies et de l'organisation des nanoparticules. Le suivi SDRS *in situ* durant la synthèse des échantillons souligne l'influence de chaque étape sur les propriétés optiques du film.

4.1. Protocole expérimental

Les tricouches sont obtenues par dépôts alternés selon le protocole décrit dans la table 4. Afin de s'affranchir de la réflexion par la face arrière du substrat de verre, celle-ci est fortement dépolie par microbillage. La mesure optique est réalisée en polarisation s et débute ($t = 0$) au moment du dépôt d'Ag sur la première couche de Si_3N_4 . Après le dépôt d'Ag, une temporisation d'environ 10 minutes est assurée afin d'étudier les éventuels réarrangements des particules. Le signal optique est enregistré également durant les étapes de pré-pulvérisation de la cible de Si_3N_4 puis pendant le dépôt de Si_3N_4 recouvrant les nanoparticules.

	Étape	Durée / épaisseur effective	Puissance	Flux d'Ar	Flux de N_2	
0	Pulvérisation du Si_3N_4	600 s / 20 nm	176 W RF	3 sccm	0.3 sccm	
1	Dépôt d'Ag	5 s / 0.5 nm 10 s / 1 nm 20 s / 2 nm 40 s / 4 nm 80 s / 8 nm	24 W DC	18 sccm	-	
2	Temporisation	600 s	-	-	-	
3	Allumage et pré-pulvérisation du Si_3N_4	a	150 s	88 W RF	90 sccm	-
		b	600 s	88 W RF	3 sccm	-
		c	150 s	132 W RF	3 sccm	-
		d	150 s	176 W RF	3 sccm	0.3 sccm
4	Pulvérisation du Si_3N_4	1200 s / 40 nm	176 W RF	3 sccm	0.3 sccm	

Table 4 : Protocole expérimental durant les dépôts alternés $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Ag}:\text{Si}_3\text{N}_4$.

4.2. Analyse post mortem des nanostructures

Les films ont été également déposés sur des grilles carbonées pour permettre l'analyse *post mortem* en HAADF-STEM. En outre, les échantillons sur verre ont été analysés par GISAXS à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility à Grenoble). Les résultats sont présentés sur la figure 13. Lorsque l'épaisseur effective d'Ag augmente, les images HAADF-STEM montrent que les particules sont moins nombreuses mais plus grosses. Les figures GISAXS présentent deux lobes de part et d'autre du *beam stop* indiquant la présence de nanoparticules diffusantes à l'échelle des rayons X, i.e. à l'échelle nanométrique. Ces lobes se rapprochent du *beam stop* lorsque la quantité d'Ag augmente, ce qui est en accord avec la présence de nanoparticules plus grosses et plus séparées.

Des outils ont été utilisés pour remonter à des informations quantitatives sur la morphologie et l'organisation des nanoparticules. Par traitement d'images HAADF-STEM [Babonneau08], nous déduisons la densité surfacique de particules, le taux de couverture, la distribution des diamètres des nanoparticules dans le plan et par conséquent, le diamètre moyen D et l'écart-type σ_D . Pour l'analyse des clichés GISAXS, nous utilisons le logiciel Fit-GISAXS développé par David Babonneau [Babonneau10]. Le modèle choisi reprend la structure stratifiée des films et suppose des nanoparticules d'Ag hémisphéroïdes dont il est possible de déduire la hauteur H et le ratio H/D . La table 5 regroupe les paramètres morphologiques obtenus par ces analyses.

La densité surfacique de nanoparticules devrait logiquement, dans un premier temps, augmenter avec la quantité d'Ag déposée en raison du régime de nucléation des atomes métalliques à la surface du substrat. Or cette étape n'a pas été mise en évidence ici : la densité surfacique décroît dès les premières épaisseurs choisies. Cela signifie que le régime de coalescence prédomine même pour les plus faibles quantités déposées. Autres conséquences, les particules grossissent tandis que le rapport H/D diminue. Alors que l'augmentation de la hauteur est due principalement au dépôt direct d'atomes d'Ag au sommet des nanoparticules, la croissance latérale est davantage pilotée par la coalescence. Cette dernière domine et crée des particules plus plates (H/D diminue) et avec une dispersion en formes et en taille dans le plan plus importante (σ_D augmente). Les images HAADF-STEM de la figure 13 pour 4 nm et surtout pour 8 nm d'Ag déposé illustrent le phénomène de coalescence entre deux voire trois îlots entraînant l'élongation des nanoparticules.

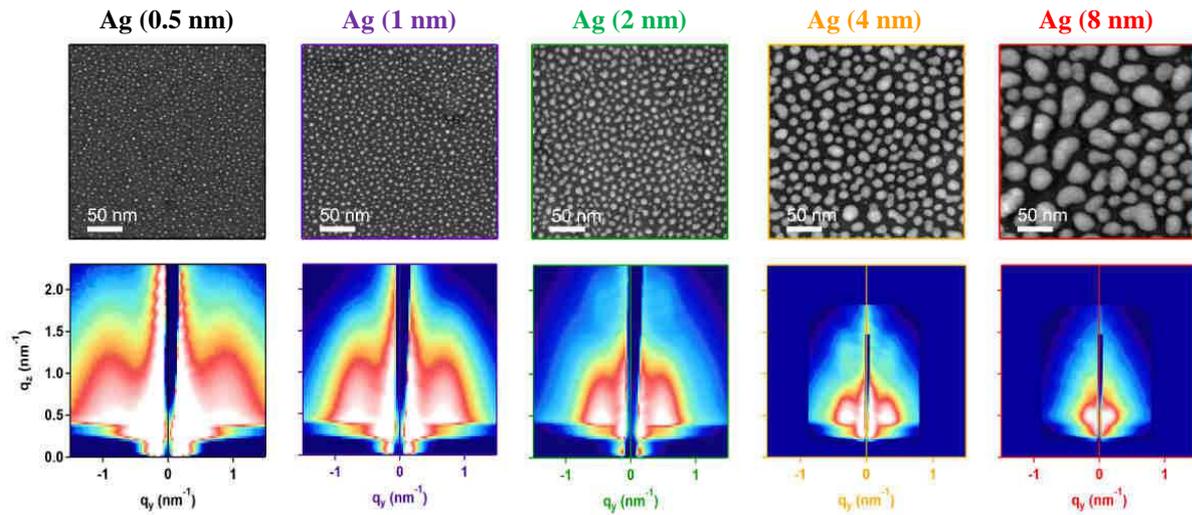


Figure 13 : Images HAADF-STEM et figures GISAXS pour des tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Ag:Si}_3\text{N}_4$ avec différentes épaisseurs effectives d'Ag.

	Analyse HAADF-STEM				Analyse GISAXS		Analyse SDRS
	Densité (μm^2)	Taux de couverture (%)	D (nm)	σ_D (nm)	Ratio H/D	H (nm)	$t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ (nm)
Épaisseur effective d'Ag (nm)							
0.5	17900	11.9	2.7	0.8	0.93	2.5	3.3
1	14500	23.8	4.4	1.4	0.87	3.5	4.6
2	6670	34.7	7.6	1.9	0.73	5.3	6.8
4	2090	38.1	13.6	3.6	0.64	8.7	8.5
8	632	40.9	25.3	7.3	0.43	10.9	11.0

Table 5 : Paramètres morphologiques et d'organisation déterminés à partir des images HAADF-STEM, des figures GISAXS et des mesures SDRS pour des tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Ag:Si}_3\text{N}_4$ avec différentes épaisseurs effectives d'Ag.

4.3. Suivi optique *in situ*

Pour les différentes quantités d'Ag, nous présentons sur la figure 14 le suivi temporel du maximum du signal, signature de la LSPR. Plus précisément, la position λ_{max} et l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ sont représentées en fonction du temps. En complément, la figure 15 présente les spectres au début et à la fin de chaque étape dans le cas d'une tricouche $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Ag}:\text{Si}_3\text{N}_4$ avec une épaisseur effective d'Ag de 2 nm.

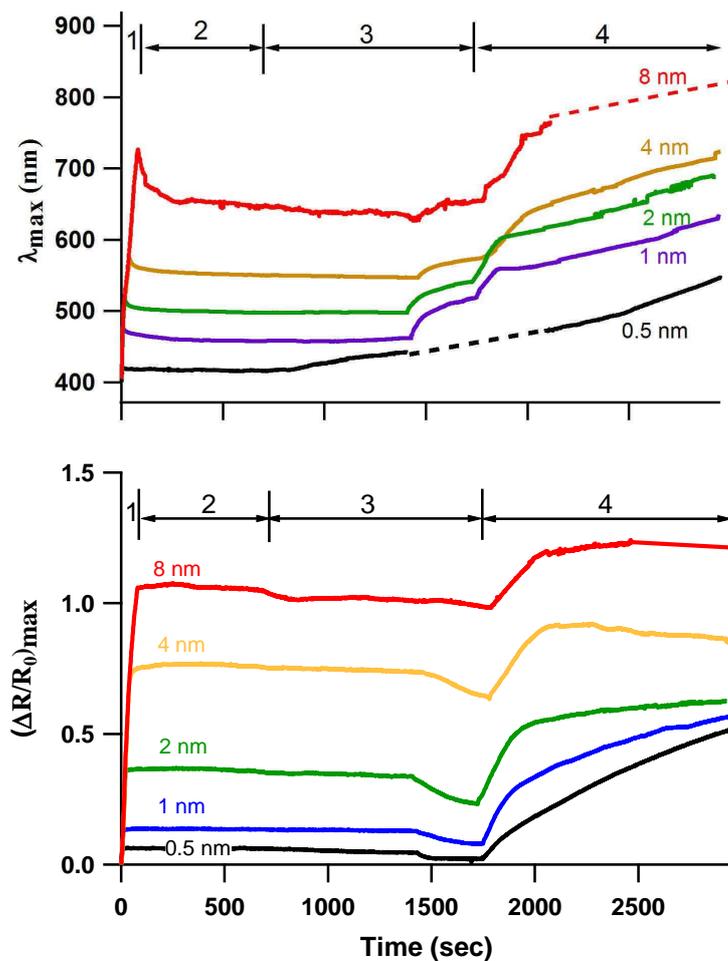


Figure 14 : Variations temporelles de la position λ_{max} et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SRDS lors de l'élaboration des tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Ag}:\text{Si}_3\text{N}_4$ avec différentes épaisseurs effectives d'Ag (substrat de verre – polarisation s – 70°). Les chiffres correspondent aux étapes décrites dans la table 4.

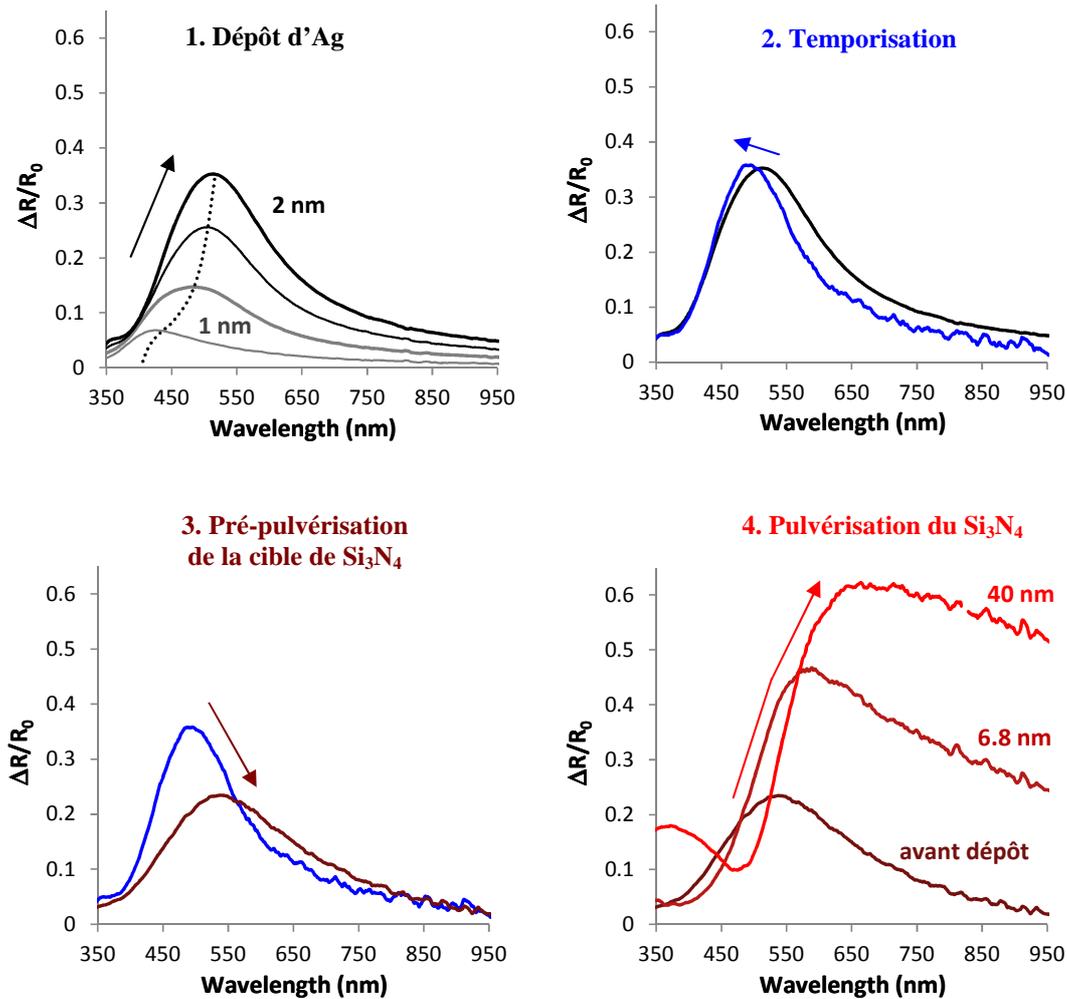


Figure 15 : Mesures SRDS lors des différentes étapes de l'élaboration de la tricouche $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Ag}:\text{Si}_3\text{N}_4$ avec une épaisseur effective d'Ag de 2 nm (substrat de verre – polarisation s – 70°). Les flèches indiquent qualitativement l'évolution du maximum durant chaque étape.

Nous détaillons l'évolution du signal SDRS durant les différentes étapes de la synthèse.

1. Croissance de l'Ag

L'augmentation de la quantité d'Ag déposé entraîne une augmentation de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ et un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la résonance. Ceci est en accord avec la formation par coalescence de particules plus grosses et relativement plus aplaties, comme déduit des analyses microstructurales *post mortem* (Table 5).

2. Temporisation

De manière plus inattendue, on constate un léger décalage de la résonance vers les plus faibles longueurs d'onde après le dépôt d'Ag alors qu'aucune action n'est menée sur le système. Ce décalage peut être attribué à un réarrangement des nanoparticules vers une forme plus stable, légèrement plus sphérique. En outre, la résonance s'affine ce qui peut traduire une dispersion moins importante de la forme des nanoparticules. Ces effets sont surtout importants durant la première minute. Ils sont plus marqués lorsque la quantité d'Ag est plus

importante. En effet, les particules les plus grosses sont initialement souvent les plus plates et donc les plus sujettes à un réarrangement de leurs formes.

Il est probable que ces effets se produisent également durant le dépôt métallique mais la cinétique des phénomènes en jeu étant beaucoup plus lente que la vitesse de dépôt, ils ne deviennent effectifs qu'à l'arrêt de la pulvérisation.

3. Pré-pulvérisation de la cible de Si_3N_4

Durant la pré-pulvérisation, un masque est placé devant la cible de Si_3N_4 afin d'éviter tout dépôt sur les nanoparticules d'Ag. Durant les deux premières étapes (3a et 3b), la cible est soumise à un plasma d'Ar pur et il n'y a pas de modifications significatives sur le signal optique. En revanche, l'introduction de N_2 – même au flux minimum possible de 0.3 sccm – induit une forte diminution de l'amplitude de la résonance accompagnée d'un décalage vers les grandes longueurs d'onde. Pour la plus faible quantité d'Ag (0.5 nm), cela provoque même la disparition de la résonance pendant cette étape. C'est vraiment un atout de cette technique *in situ* d'avoir pu mettre en évidence cet effet inattendu. En présence du plasma d'Ar, le N_2 a été partiellement ionisé. Il est possible que des espèces atomiques ou ionisées de l'azote interagissent avec les nanoparticules d'Ag. Ces espèces peuvent peut-être bloquer en partie l'oscillation collective des électrons de surface des nanoparticules et ainsi diminuer la LSPR.

L'effet est sensiblement moins marqué pour une quantité d'Ag plus importante. Les plus grosses particules, présentant un rapport surface/volume plus faible, sont effectivement aussi les moins réactives.

4. Recouvrement par dépôt de Si_3N_4

Pendant le dépôt de Si_3N_4 , la résonance augmente en amplitude et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Cette évolution se fait en deux temps. Le premier temps, qui présente les variations les plus rapides, correspond au recouvrement progressif des nanoparticules par la matrice diélectrique. Les effets observés peuvent en effet s'expliquer par le changement d'indice du milieu entourant les nanoparticules d'un mélange entre le vide ($n = 1$) et le Si_3N_4 ($n \approx 2$) à uniquement du Si_3N_4 . Le second temps présente des variations plus lentes et est dû à un effet d'interférence lié à la formation d'une couche de Si_3N_4 dépourvue de nanoparticules d'Ag. En analysant la rupture de pente de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$, il est possible d'estimer l'épaisseur effective de Si_3N_4 nécessaire pour juste couvrir les nanoparticules d'Ag comme présenté sur la figure 16. Cette épaisseur $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ est reportée dans la dernière colonne de la table 5. De manière attendue, elle augmente avec la quantité d'Ag déposée et est proche de la hauteur H des nanoparticules déterminées par GISAXS.

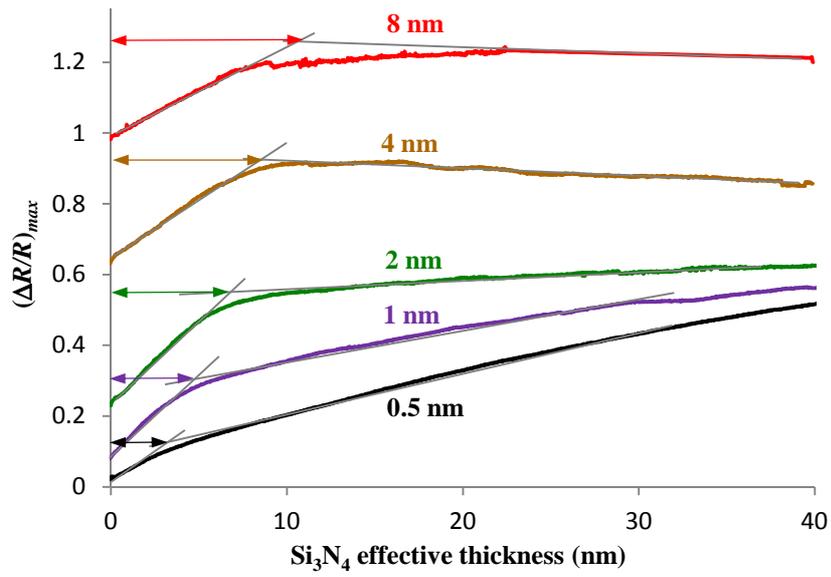


Figure 16 : Variations de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ extraites de la figure 14 lors de la pulvérisation du Si_3N_4 , exprimées en fonction de l'épaisseur effective de Si_3N_4 déposée.

5. Vers un pilotage de la couleur des films nanocomposites

La couleur des films nanocomposites présentés est principalement due à la LSPR des nanoparticules métalliques. Dans les parties précédentes, nous avons vu que la résonance peut être contrôlée par le choix des constituants, métal et matrice diélectrique, ou par la quantité de métal déposé. Néanmoins, ces choix sont contraints. En particulier, la croissance par coalescence induit une forte corrélation entre la taille et la forme des nanoparticules (les particules les plus grosses sont aussi relativement les plus aplaties) et par conséquent une forte corrélation entre l'amplitude et la position de la résonance (il est difficile d'obtenir une amplitude de résonance élevée à de faibles longueurs d'onde du visible).

Dans cette partie, nous présentons le suivi optique de nanoparticules métalliques supportées sur un substrat lors de divers traitements (thermique, plasma, oxydation). Ces traitements offrent des possibilités supplémentaires pour contrôler la résonance et donc la couleur des films. Ces études sont l'objet de la thèse de doctorat de Vivek Antad [Antad11]. Nous ne mettons l'accent que sur le suivi optique, il faut donc se référer aux articles issus de ses travaux [Antad12, Antad13, Antad14] pour obtenir plus de détails en particulier sur les modifications nanostructurales induites par ces traitements.

5.1. Protocole expérimental

Comme précédemment, les films sont déposés sur du verre dont la face arrière a été dépolie. Une couche de 20 nm de Si_3N_4 est d'abord déposée. La mesure optique est ensuite réalisée en polarisation s à partir du dépôt d'Ag. Les divers traitements présentés dans cette partie sont effectués après une temporisation d'environ 10 minutes. Ces étapes sont résumées dans la table 6.

	Etape	Durée / épaisseur effective	Puissance	Flux d'Ar	Flux de N_2
0	Pulvérisation du Si_3N_4	600 s / 20 nm	176 W RF	3 sccm	0.3 sccm
1	Dépôt d'Ag	20 s / 2 nm	24 W DC	18 sccm	-
2	Temporisation	600 s	-	-	-
3	Traitement(s)				

Table 6 : Protocole expérimental pour la synthèse des films constitués d'une couche de nanoparticules d'Ag supportées sur une couche de Si_3N_4 .

5.2. Recuit thermique et traitement plasma

Pour obtenir une résonance importante dans les grandes longueurs d'onde du visible, il est possible de choisir de préférence l'Ag ou le Cu, et/ou une matrice diélectrique à fort indice de réfraction, et/ou une quantité importante de métal déposé. En revanche, il est plus difficile d'obtenir une forte résonance dans les courtes longueurs d'onde du visible. Nous proposons ici deux types de traitement permettant de décaler la résonance vers les courtes longueurs d'onde (*blue shift*).

Recuit thermique

Un four situé à 2 mm du porte-échantillon permet de chauffer l'échantillon. La température, contrôlée par thermocouple, est portée à 400 °C pendant environ 1 h. Malheureusement, l'assiette du porte-échantillon est modifiée lors de la montée en température. Il n'est donc pas possible de suivre correctement *in situ* la réponse optique pendant la phase de chauffe. Cependant, le signal peut être de nouveau enregistré une fois la température stabilisée.

La figure 17-a montre que la résonance a augmenté en amplitude et a été décalée vers les basses longueurs d'onde. L'effet est irréversible : le retour à la température initiale n'entraîne pas de modification spectrale. Ces effets sont conformes avec ce qui est présenté dans la littérature [Kreibig99, Takele08]. La montée en température augmente la mobilité de l'Ag favorisant la formation de particules plus grosses et plus sphériques.

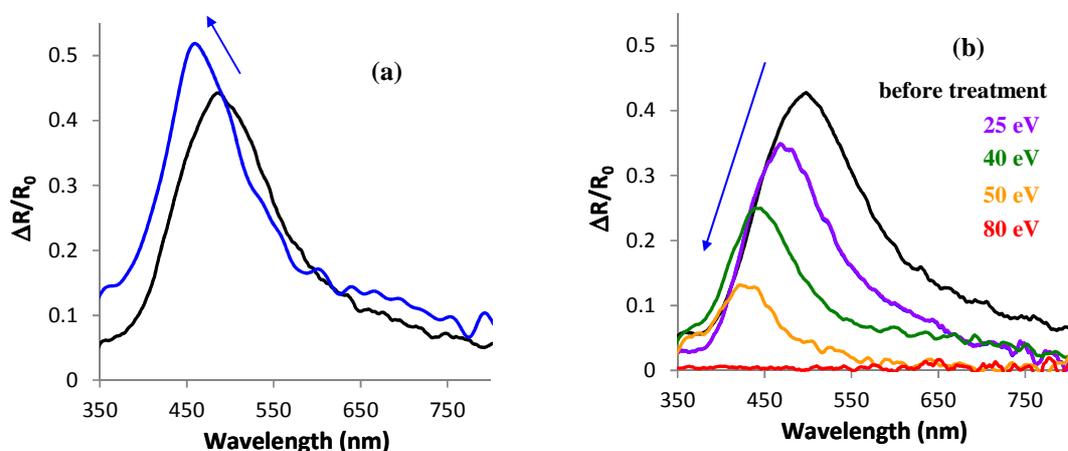


Figure 17 : Mesures SRDS avant (courbes noires) et après (courbes colorées) (a) recuit thermique de 400 °C pendant 1 h, (b) traitement plasma à 25, 40, 50 ou 80 eV pendant 20 min. Les flèches indiquent qualitativement l'évolution du maximum durant le traitement.

Traitement plasma

Le bâti magnétron de Pprime permet également de créer un plasma d'Ar à proximité de l'échantillon en appliquant une tension entre le porte-substrat et le cylindre l'entourant. Le domaine d'énergie (< 100 eV) est suffisamment faible pour éviter tout effet d'implantation et limiter la pulvérisation des films déposés. La figure 17-b présente les spectres SDRS avant et après ce traitement plasma (PA pour *Plasma Annealing*) appliqué pendant 20 min à 25, 40, 50 ou 80 eV. Le PA induit une baisse de la résonance ainsi qu'un décalage vers les courtes longueurs d'onde. Les effets sont plus marqués quand l'énergie du plasma augmente. Pour une énergie de 80 eV, la résonance a disparu. La réflectance finale est celle de la couche de Si_3N_4 sans Ag : $\Delta R/R_0 = 0$.

Nous avons montré [Antad14] que ces modifications optiques sont liées aux transformations nanostructurales suivantes : les nanoparticules deviennent plus petites et plus sphériques mais aussi plus nombreuses par unité de surface. Ces transformations peuvent s'expliquer par la pulvérisation partielle de l'Ag, qui peut se redéposer sur la surface. En outre, le plasma peut créer des défauts localisés sur le substrat qui peuvent agir comme autant de sites de nucléation [Esch95, Chey97].

La figure 18-a présente le suivi temporel de la position λ_{max} et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SDRS pendant le traitement plasma aux différentes énergies. Les effets du PA sur la réponse optique (blue-shift et atténuation de la résonance) sont progressifs avec le temps et s'arrêtent lorsque le plasma est éteint. Nous avons montré [Antad14] que les effets du PA sont identiques mais accélérés lorsque l'énergie du plasma augmente. Autrement dit, la tension appliquée pour créer le plasma permet de contrôler la vitesse de pulvérisation de l'Ag.

Associée à l'étape de temporisation, le traitement plasma permet d'atteindre, pour une même amplitude, des longueurs d'onde de résonance sensiblement blue-shiftées. Ceci est illustré sur la figure 18-b représentant l'évolution de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ en fonction de la position λ_{max} du maximum du signal SDRS pendant le dépôt d'Ag, la temporisation et le traitement plasma à 80 eV. Le spectre en pointillés noirs correspond à celui obtenu à la fin du dépôt d'Ag tandis que le spectre en pointillés rouges est celui obtenu après 40 s de PA à 80 eV. L'amplitude est la même mais le maximum est décalé de 532 à 480 nm, et la largeur de la bande de résonance a diminué. Le traitement plasma est un procédé alternatif au recuit thermique, simple à mettre en œuvre, qui permet de piloter la résonance des films nanocomposites.

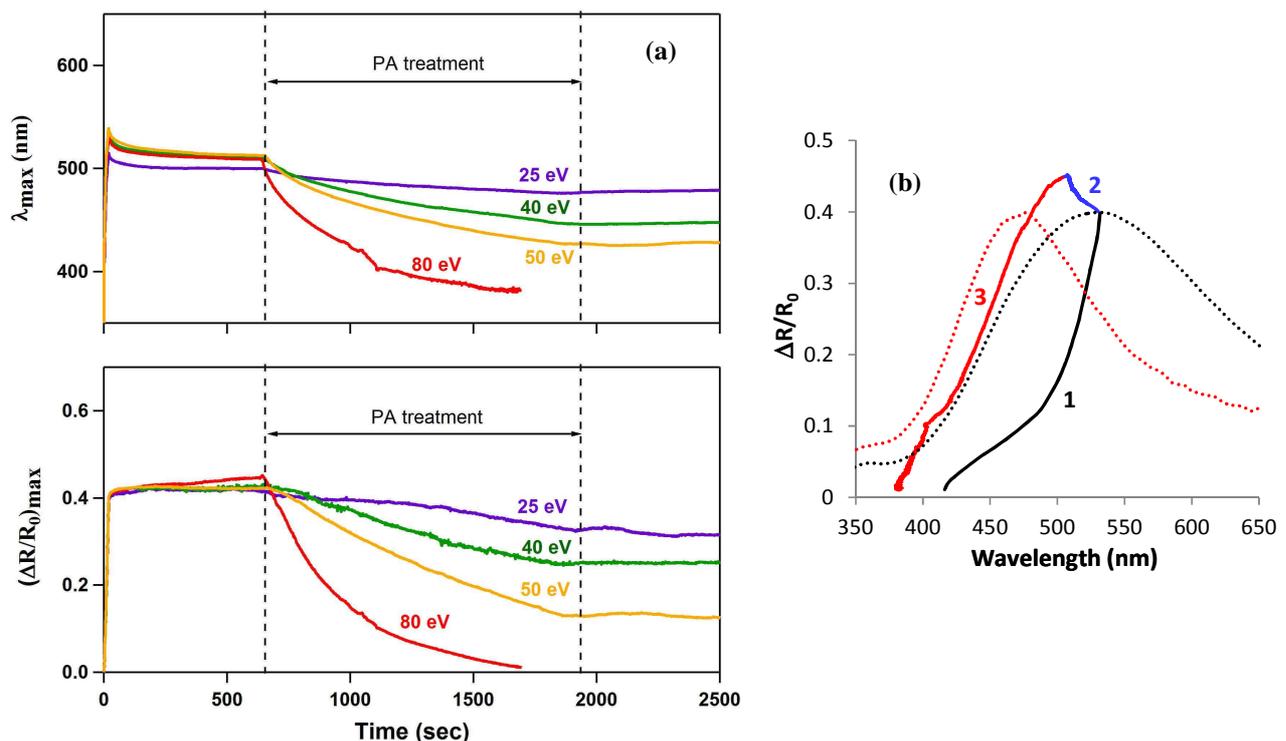


Figure 18 : (a) Variations temporelles de la position λ_{max} et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SRDS en particulier lors du traitement plasma (PA à 25, 40, 50 et 80 eV) pendant 20 min.

(b) Variations de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ en fonction de la position λ_{max} du maximum du signal SRDS pendant 1. le dépôt d'Ag, 2. La temporisation, et 3. Le traitement plasma à 80 eV.

5.3. Cycles oxydation des nanoparticules / traitement plasma

Nous avons souhaité étudier les effets sur les propriétés optiques du traitement plasma appliqué sur des nanoparticules d'Ag métalliques ayant préalablement été oxydées. Le procédé d'oxydation a été fait de deux façons, soit en introduisant dans l'enceinte de dépôt de l'oxygène gazeux non ionisé (NIO pour *Non Ionized Oxygen*), soit en rendant l'oxygène partiellement ionisé (PIO pour *Partially Ionized Oxygen*) par amorçage d'un plasma d'Ar à proximité de la cible de Si₃N₄ (et non de l'échantillon). L'association de l'oxydation des nanoparticules et d'un traitement plasma permet de piloter la résonance plasmon de surface, et par ce biais la couleur des films.

Exposition à l'oxygène non ionisé / traitement plasma

Nous avons étudié l'évolution de la résonance plasmon de surface pendant des cycles d'exposition des nanoparticules d'Ag à l'O₂ (NIO) puis à un plasma d'Ar de 25 eV (PA). Les figures 19-a,b,c montrent les spectres SRDS mesurés à différents moments des cycles tandis que les figures 19-d,e présentent l'évolution respectivement de la position λ_{max} et de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SRDS. A la fin de chaque exposition NIO, la résonance est légèrement atténuée, élargie et red-shiftée. Ces effets apparaissent immédiatement après l'introduction de l'O₂ dans l'enceinte et se stabilisent en environ 10 s. Cela suggère des interactions actives entre les nanoparticules d'argent et l'oxygène en accord avec d'autres études optiques menées sur des nanoparticules de métaux nobles ou métaux alcalins [Iline99, Serna02, Bi02]. Ces effets sont probablement liés à des transferts de charge de l'argent aux molécules d'O₂ adsorbées, ce qui réduit la densité d'électrons libres pouvant entrer en résonance. Des expériences complémentaires [Antad12] ont montré que ces interactions étaient persistantes même après pompage de l'oxygène dans l'enceinte tandis que ces effets sont annihilés dès les premiers instants d'un recouvrement des nanoparticules par une matrice diélectrique.

Le traitement plasma à 25 eV sur les nanoparticules ayant préalablement été exposées à l'O₂ entraîne un blue-shift de la résonance, accompagné d'une augmentation de l'amplitude et un affinement de la bande de résonance. Ces effets, en particulier lors des premières secondes du PA, peuvent être expliqués en partie par la rupture des interactions entre argent et oxygène créées lors de l'exposition NIO. A cela s'ajoutent, mais avec une cinétique plus lente, les effets dus aux modifications irréversibles sur les nanostructures provoquées par le PA et présentées précédemment (diminution de la taille des nanoparticules par pulvérisation de l'argent). Pour le troisième cycle, la durée du PA est plus longue que lors des deux précédents cycles (1280 s contre 180 s). Cela permet de confirmer qu'il n'y a pas de stabilisation du signal optique : la résonance plasmon de surface est continuellement blue-shiftée et son amplitude, après avoir atteint un maximum après environ 460 s de PA, décroît très lentement par la suite. Malgré cela, en ajustant la durée du traitement plasma, il est possible de rendre le cycle réversible. C'est en particulier le cas pour le second cycle. Après 180 s de PA, le spectre obtenu est pratiquement identique au spectre initial, avant l'exposition NIO (Fig. 19-b).

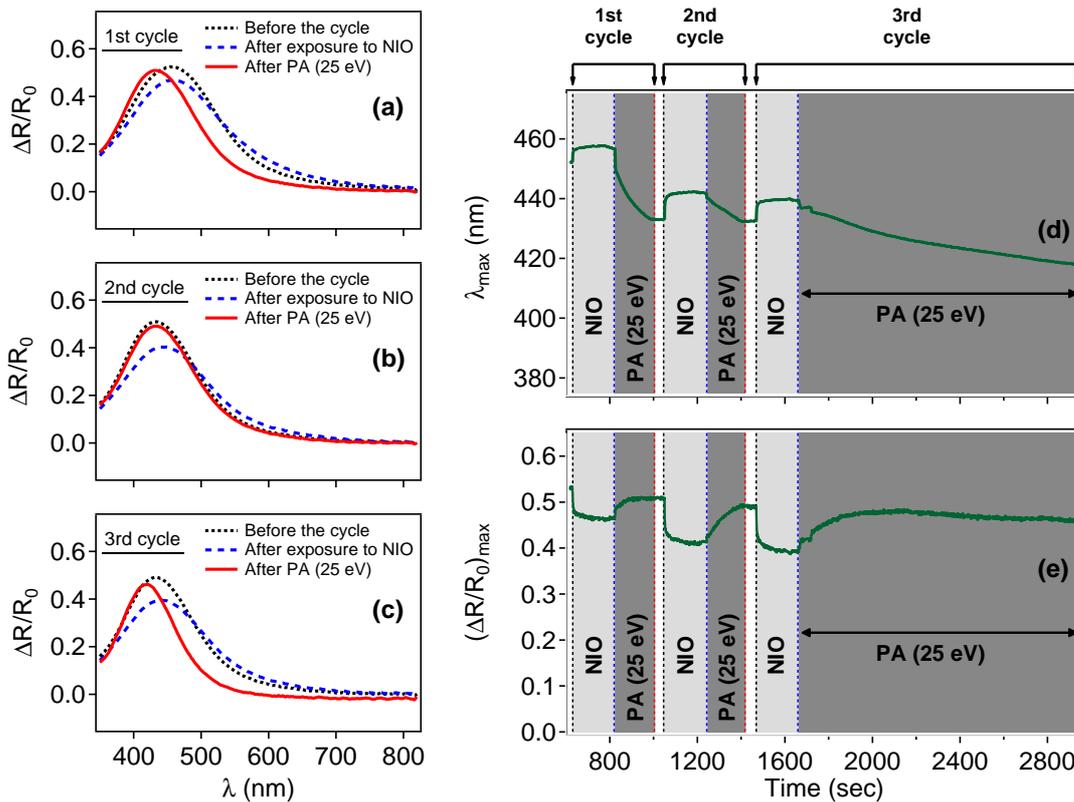


Figure 19 : Mesures SRDS à différents moments du cycle d'exposition des nanoparticules d'Ag à l'O₂ (NIO) puis à un plasma d'Ar de 25 eV (PA), (a) durant le premier cycle NIO/PA, (b) durant le second cycle NIO/PA, et (c) durant le troisième cycle NIO/PA. Variations temporelles (d) de la position λ_{max} et (e) de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SRDS.

Exposition à l'oxygène partiellement ionisé / traitement plasma

Pour l'exposition des nanoparticules d'Ag à l'oxygène partiellement ionisé (PIO), un plasma d'Ar est d'abord amorcé à proximité de la cible de Si₃N₄ protégée par un volet empêchant tout dépôt sur l'échantillon ; l'O₂ est ensuite introduit dans l'enceinte et devient partiellement ionisé par la présence du plasma. Nous étudions l'évolution de la résonance plasmon de surface pendant des cycles d'exposition PIO puis PA à 50 eV sur les nanoparticules d'Ag (Fig. 20). Pour l'étape d'exposition PIO, l'effet sur le signal optique n'est sensible qu'à partir du moment où l'oxygène est introduit. Durant l'exposition PIO de 600 s, la résonance est red-shiftée et fortement atténuée. Le protocole expérimental est comparable à l'étape de pré-pulvérisation de la cible de Si₃N₄ pour laquelle les particules d'Ag étaient soumises à de l'azote partiellement ionisé. L'effet observé sur le signal SDRS est aussi similaire mais beaucoup plus marqué avec l'O₂ qu'avec le N₂. La résonance disparaît complètement après environ 100 s et le signal n'évolue pas lorsque le plasma (sur la cible de Si₃N₄) est éteint et que l'oxygène est évacué de l'enceinte par pompage. Il est probable que l'exposition au PIO entraîne une oxydation complète de l'Ag. La nature précise de l'oxydation (formation d'une coquille d'oxyde autour des nanoparticules d'Ag ou d'une couche homogène d'oxyde d'Ag) n'a jusqu'à présent pas pu être mise en évidence par des analyses en imagerie électronique. Nous émettons l'hypothèse que le cœur métallique des nanoparticules diminuerait progressivement jusqu'à leur disparition et que l'Ag serait dispersé sous forme atomique et/ou ionique à l'intérieur de la couche initiale de Si₃N₄. Il faut noter qu'après exposition au PIO, le spectre ne présente plus de maximum mais le signal $\Delta R/R_0$ n'est pas nul. Le film

résultant n'est donc pas absorbant mais n'a pas strictement les mêmes propriétés optiques que celles de la couche initiale de Si_3N_4 .

Le traitement de plasma d'Ar (50 eV) à la surface du film oxydé entraîne une augmentation globale de la réflectance jusqu'à l'apparition d'une bande de résonance après environ 300 s. Cet effet saisissant indique que le PA provoque la réduction de l'Ag oxydé puis la croissance de nanoparticules métalliques. En comparant les spectres en début et en fin de cycle (Fig. 20-a,b), il apparaît que le cycle PIO/PA n'est pas réversible : la résonance ne réapparaît ni à la même position spectrale, ni avec la même amplitude. Lors du second cycle, le PA est plus long (1800 s contre 600 s). Dans un premier temps, la réduction de l'Ag et la formation de nanoparticules métalliques entraîne l'augmentation de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$, et dans un second temps la pulvérisation de l'argent par le PA entraîne une diminution de la taille des nanoparticules et une baisse progressive de l'amplitude (Fig. 20-d).

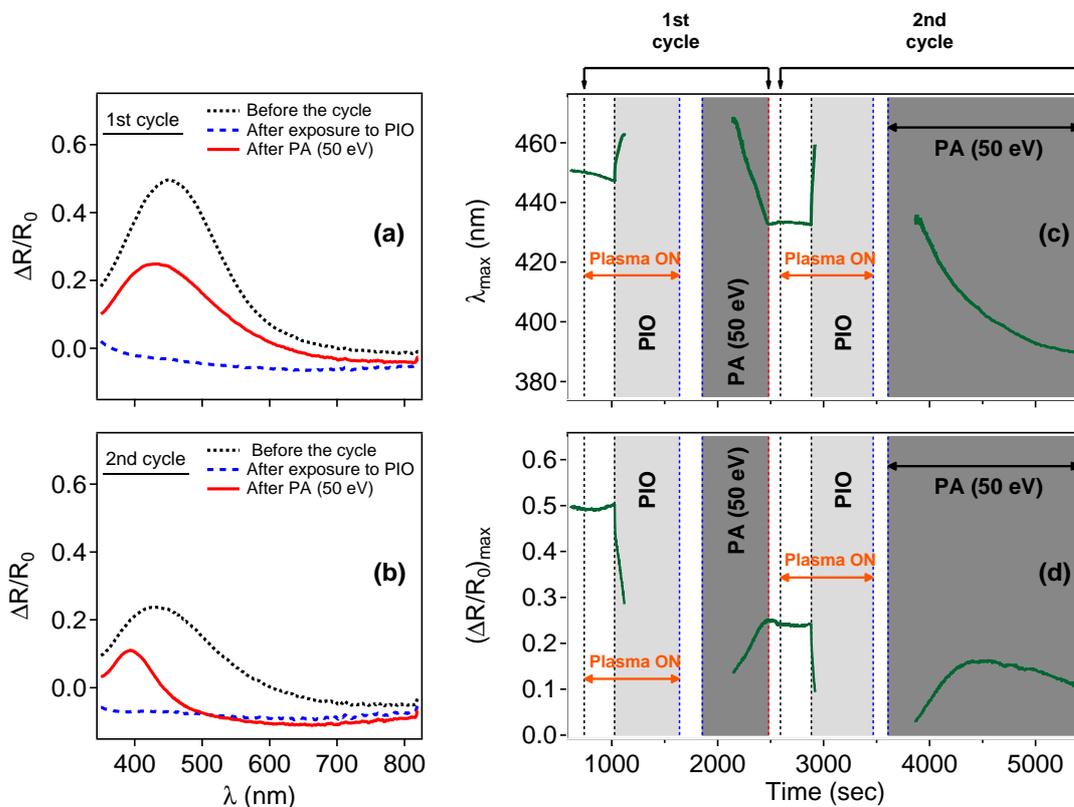


Figure 20 : Mesures SRDS à différents moments du cycle d'exposition des nanoparticules à l' O_2 partiellement ionisé (PIO) puis à un plasma d'Ar de 25 eV (PA), (a) durant le premier cycle PIO/PA, et (b) durant le second cycle PIO/PA. Variations temporelles (c) de la position λ_{max} et (d) de l'amplitude $(\Delta R/R_0)_{max}$ du maximum du signal SRDS.

Les cycles combinant oxydation et traitement plasma des nanoparticules d'argent montrent les potentialités du pilotage des propriétés plasmoniques de nanostructures fonctionnelles. Plus précisément, la réversibilité des propriétés optiques pour les cycles NIO-PA pourraient être complètement contrôlée et utilisée pour des dispositifs plasmoniques ré-utilisables pour la détection de composés chimiques. Les cycles PIO-PA, par le contrôle des disparitions/réapparitions de la résonance plasmon de surface, pourraient être exploitables pour créer des commutateurs plasmoniques.

Conclusion

Le contrôle *in situ* des propriétés optiques permet de suivre la couleur de l'échantillon en cours de dépôt ou de traitement. La réponse optique dépendant fortement de la nanostructuration des films déposés, les mesures SDRS permettent indirectement d'interpréter les différentes phases de croissance de ces films. A ce titre, il est intéressant de réaliser simultanément d'autres mesures *in situ*. Ce peut être le contrôle de la température ou de la pression dans l'enceinte, ou encore de la pression partielle à l'aide du spectromètre de masse. Sur le bâti magnétron de Pprime, nous avons récemment montré la complémentarité des mesures *in situ* simultanées de SDRS et de contraintes [Abadias15] pour des dépôts d'Ag, Au et Pd. Un pic de tension correspond à l'épaisseur pour laquelle le film devient optiquement continu. Bien que non simultanées, des mesures *in situ* de résistivité électrique [Colin16] complètent l'analyse. Pour les dépôts métalliques, elles permettent en particulier de déterminer assez précisément le seuil de percolation à partir de laquelle la résistivité de la couche métallique chute.

Nous avons aussi adapté le dispositif SDRS pour réaliser des mesures optiques simultanément à des mesures GISAXS dans des synchrotrons, comme suggéré par Lazzari *et al.* [Lazzari09]. Nous avons ainsi suivi la croissance par évaporation de nanoparticules d'or sur surface d'alumine nanoridée (collaboration DESY, ligne MINAXS-PETRA III, Hambourg). Nous avons aussi couplé le GISAXS à des mesures en transmission régulière lors d'insolations laser visible et UV de films photochromes (ESRF, ligne BM02, Grenoble).

Si nous avons utilisé la technique SDRS pour l'étude de matériaux non diffusants, d'autres configurations sont envisageables. En utilisant la SDRS en réflexion diffuse, Borensztein *et al.* [Borensztein10] ont par exemple étudié l'influence de réactions d'oxydo-réduction sur les propriétés optiques de nanoparticules d'Or supportées sur du TiO_2 sous forme de poudre.

Références

- [Abadias15] G. Abadias, L. Simonot, J.J. Colin, A. Michel, S. Camelio, D. Babonneau, *Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics*, Appl. Phys. Letters **107** (2015) 183105 1-5.
- [Antad14] V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Influence of low-energy plasma annealing on structural and optical properties of silver nanoclusters grown by magnetron sputtering deposition*, J. Nanopart. Res. **16** (2014) 2328 1-13.
- [Antad13] V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Tuning the surface plasmon resonance of silver nanoclusters by oxygen exposure and low-energy plasma annealing*, Nanotechnology **24** (2013) 045606 1-7.
- [Antad12] V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *Monitoring the reactivity of Ag nanoparticles in oxygen atmosphere by using in-situ and real-time optical spectroscopy*, J. of Nanophotonics **6** (2012) 0618502 1-13.
- [Antad11] V. Antad, *Contrôle de la croissance et de la réactivité de nanoparticules métalliques par spectroscopie optique in situ*, thèse de doctorat de l'université de Poitiers (2011).
- [Babonneau08] D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, J. Toudert, L. Simonot, F. Pailloux, M.F. Denanot, T. Girardeau, *Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM*, Europ. Phys. J. Appl. Phys. **44** (2008) 3-9.
- [Babonneau10] D. Babonneau, *FitGISAXS: Software package for modelling and analysis of GISAXS data using IGOR Pro*, J. Appl. Cristal. **43** (2010) 929-936.
- [Bi02] H. Bi, W. Cai, C. Kan, L. Zhang, D. Martin, F. Träger, *Optical study of redox process of Ag nanoparticles at high temperature*, J. Appl. Phys. **92** (2002) 7491.
- [Borensztein85] Y. Borensztein, F. Abelés, *Surface reflectance spectroscopy: Its application to the study of very thin films*, Thin Solid Films **125** (1985) 129-142.
- [Borensztein05] Y. Borensztein, O. Pluchery, N. Witkowski, *Probing the Si-Si dimer breaking of Si(100) 2×1 surfaces upon molecule adsorption by optical spectroscopy*, Phys. Rev. Letters **95** (2005) 1-4.
- [Borensztein10] Y. Borensztein, L. Delannoy, A. Djedidi, R. G. Barrera, C. Louis, *Monitoring of the plasmon resonance of gold nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst under oxidative and reducing atmospheres*, J. Phys. Chem. C **114** (2010) 9008-9021.

- [Chey97] S.J. Chey, D.G. Cahill, *Surface defects created by low energy ($20 < E < 240$ eV) ion bombardment of Ge(001)*, Surf Sci **380** (1997) 377-384.
- [Colin16] J.J. Colin, Y. Diot, P. Guérin, G. Abadias, *A load-lock compatible system for in situ electrical resistivity measurements during thin film growth*, Review of scientific instruments **87** (2016) 023902.
- [Esch95] S. Esch, M. Bott, T. Michely, G. Comsa, *Nucleation of homoepitaxial films grown with ion assistance on Pt(111)*, Appl Phys Lett **67** (1995) 3209-3211.
- [Goletti04] C. Goletti, G. Bussetti, P. Chiaradia, G. Chiarotti, *Optical transitions and sum rules at clean semiconductor surfaces*, J. Phys. Cond. Matter **16** (2004) S4289-S4300.
- [Grachev13] S. Grachev, M. de Grazia, E. Barthel, E. Sondergard, R. Lazzari, *Real-time monitoring of nanoparticle film growth at high deposition rate with optical spectroscopy of plasmon resonance*, J. Phys. D: Appl. Phys. **46** (2013) 375305.
- [Iline99] A. Iline, M. Simon, F. Stietz, F. Träger, *Adsorption of molecules on the surface of small metal particles studied by optical spectroscopy*, Surf. Sci. **436** (1999) 51-62.
- [Johnson72] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B **6** (1972) 4370.
- [Kreibig99] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [Lazzari99] R. Lazzari, J. Jupille, Y. Borensztein, *In situ study of a thin metal film by optical means*, App. Surf. Sci. **142** (1999) 451-454.
- [Lazzari05] R. Lazzari, J. Jupille, *Wetting and interfacial chemistry of metallic films on the hydroxylated α -Al₂O₃ (001) surface*, Phys. Rev. B – Condensed matter and materials physics **71** (2005) 1-13.
- [Lazzari09] R. Lazzari, G. Renaud, C. Revenant, J. Jupille, Y. Borensztein, *Adhesion of growing nanoparticles at a glance: Surface differential reflectivity spectroscopy and grazing incidence small angle X-ray scattering*, Phys. Rev. B **79** (2009) 125428.
- [Lü14] B. Lü, V. Elofsson, E.P. Munger, K. Sarakinos, *Dynamic competition between island growth and coalescence in metal-on-insulator deposition*, Appl. Phys. Lett. **105** (2014) 163107.
- [Ohno07] S. Ohno, J. Takizawa, J. Koizumi, K. Shudo, M. Tanaka, *The temperature dependence of monolayer oxidation on Si(001)-(2×1) studied with surface differential reflectance spectroscopy*, J. Phys. Cond. Matter **19** (2007) 446011.
- [Palik85] E.D. Palik, *Handbbok of Optical Constants* New York, Academic (1985).

- [Serna02] R. Serna, D. Babonneau, A. Suarez-Garcia, C. Afonso, E. Fonda, A. Traverse, A. Naudon, D.H. Hole, *Effect of oxygen pressure on the optical and structural properties of Cu:Al₂O₃ nanocomposite films*, Phys. Rev. B **66** (2002) 205402.
- [Simonot10] L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, P. Guérin, B. Lamongie, V. Antad, *In-situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518** (2010) 2637-2643.
- [Takele08] H. Takele, A. Kulkarni, S. Jebril, V.S.K. Chakravadhanula, C. Hanisch, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, *Plasmonic properties of vapour-deposited polymer composites containing Ag nanoparticles and their changes upon annealing*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41** (2008) 125409.

Contributions : sélection d'articles

G. Abadias, L. Simonot, J.J. Colin, A. Michel, S. Camelio, D. Babonneau, *Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics*, Appl. Phys. Letters **107** (2015) 183105 1-5.

The Volmer-Weber growth of high-mobility metal films is associated with the development of a complex compressive-tensile-compressive stress behavior as the film deposition proceeds through nucleation of islands, coalescence, and formation of a continuous layer. The tensile force maximum has been attributed to the end of the islands coalescence stage, based on ex situ morphological observations. However, microstructural rearrangements are likely to occur in such films during post-deposition, somewhat biasing interpretations solely based on ex situ analysis. Here, by combining two simultaneous in situ and real-time optical sensing techniques, based on surface differential reflectance spectroscopy (SDRS) and change in wafer curvature probed by multibeam optical stress sensor (MOSS), we provide direct evidence that film continuity does coincide with tensile stress maximum during sputter deposition of a series of metal (Ag, Au, and Pd) films on amorphous SiO_x. Stress relaxation after growth interruption was testified from MOSS, whose magnitude scaled with adatom mobility, while no change in SDRS signal could be revealed, ruling out possible changes of the surface roughness at the micron scale.

V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Influence of low-energy plasma annealing on structural and optical properties of silver nanoclusters grown by magnetron sputtering deposition*, J. Nanopart. Res. **16** (2014) 2328 1-13.

Structural and optical modifications induced by low-energy (≤ 80 eV) bias-plasma annealing of silver nanoclusters (2–25 nm) grown by magnetron sputtering deposition are reported. By combining postmortem structural characterizations and real-time optical measurements, we show that etching effects associated with enhanced Ag mobility result in progressive and irreversible changes of both the morphology and organization of the nanoclusters (i.e., decrease of the cluster size and intercluster distance as well as increase of their out-of-plane aspect ratio). Surface plasmon resonance bands of the nanoclusters are also modified by plasma treatment, which causes a blue-shift together with an amplitude decrease and a narrowing of the band. In addition, the kinetics of plasma-induced modifications can be easily controlled by varying the applied bias voltage. Therefore, plasma annealing could emerge as an efficient alternative to more traditional thermal annealing treatments for tuning the plasmonic properties of noble metal nanoclusters with great flexibility.

V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Tuning the surface plasmon resonance of silver nanoclusters by oxygen exposure and low-energy plasma annealing*, Nanotechnology **24** (2013) 045606 1-7.

Real-time surface differential reflectance spectroscopy in the visible range is used to study the optical response of silver nanoclusters, prepared by magnetron sputtering deposition, during cyclic treatments in different oxygen atmospheres and low-energy bias argon plasma. Changes in the reflectance show that the exposure to non-ionized (or partially ionized) oxygen causes a red-shift and damping (or complete vanishing) of the resonance, while bias plasma annealing induces the opposite effects, due to oxygen desorption and structural reshaping of the nanoclusters. These results open up new opportunities for developing plasmon-based devices with high tunability of the surface plasmon resonance (energy, width and amplitude) due to an interplay between morphological and chemical modifications of the nanoclusters.

A. Le Priol, L. Simonot, G. Abadias, P. Guerin, P.O. Renault, E. Le Bourhis, *Real-time curvature and optical spectroscopy monitoring of magnetron-sputtered WTi alloy thin films*, Proc. of the 40th ICMCTF, Surf. Coat. Technol. **217** (2013) 112-117.

WTi thin films are known as potential adhesion promoters and diffusion barriers. WTi thin films were deposited by magnetron sputtering from an alloyed target (W:Ti ~ 70:30 at.%). Real-time surface differential reflectance (SDR) spectroscopy and wafer-curvature measurements were performed during deposition to study the growth and the film continuity threshold. SDR measurements during WTi deposition allow the determination of the change in reflectivity of p-polarized light (at Si substrate Brewster's angle) between WTi film and Si substrate in order to monitor layer growth. The comparison between experimental and simulated WTi SDR signals assuming a homogeneous and continuous layer growth shows that film continuity is ensured beyond a thickness of 4.5 ± 0.2 nm. Real-time wafer-curvature measurements allow the determination of the intrinsic stress

development in the film. Two regimes are noticed during the growth up to the development of a compressive steady state stress. The early stages of growth are rather complicated and divided into sub-regimes with similar boundaries revealed by both in situ techniques. Deposition of an interfacial continuous layer different from WTi bulk is suggested by both in situ techniques below a thickness of 4.5 nm.

V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *Monitoring the reactivity of Ag nanoparticles in oxygen atmosphere by using in-situ and real-time optical spectroscopy*, J. of Nanophotonics **6** (2012) 0618502 1-13.

Surface differential reflectance spectroscopy (SDRS) is sensitive enough to observe the minute changes in the surface plasmon resonance (SPR) of noble metal nanoparticles (NP_s), which is extremely dependent on the morphology and organization of the NPs as well as on the chemical atmosphere surrounding them. Taking this SPR as a signature, we have studied the reactivity of Ag NPs using a dedicated *in situ* SDRS setup adapted on a magnetron sputtering deposition machine. This configuration allowed us to analyze the SPR modifications in real-time, not only during the growth of Ag NPs, but also during their exposure to molecular O₂ and during their capping by a dielectric (Si₃N₄) matrix. Real-time SDRS analysis reveals that, upon exposure of the Ag NPs to O₂, their SPR characteristics (position, amplitude, and width of the absorption band) alter immediately, indicating the instantaneous reactive interactions between Ag NPs and adsorbed O₂ molecules. In addition, during the deposition of the Si₃N₄ matrix, real-time SDRS reveals possible breaking of Ag-O₂ interactions. Moreover, with increasing Ag NP size, SPR modifications are seen to be reduced in O₂ atmosphere, suggesting the diminution of Ag-O₂ reactive interactions in the bigger NPs compared to the smaller ones.

L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, P. Guérin, B. Lamongie, V. Antad, *In-situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518** (2010) 2637-2643.

In situ and real time surface differential reflectance (SDR) spectroscopy is employed to study the growth of metallic Ag and/or dielectric Si₃N₄ films during deposition by magnetron sputtering. The measurements during Si₃N₄ sputtering allow determining both the refractive index and the deposition rate. During Ag sputtering, the SDR presents a maximum in the visible range, typical of a surface plasmon resonance (SPR) indicating the 3D growth of silver nanoclusters. After a certain deposition thickness, the SDR change corresponds to a continuous layer growth and allows determining the Ag deposition rate. During Ag/Si₃N₄ alternate deposition, the SDR spectroscopy enables to follow the SPR modifications (position, amplitude and width) not only during the formation of the Ag nanoclusters but also during their capping by a Si₃N₄ matrix and during intermediate steps (holding time after the silver sputtering, Si₃N₄ target ignition and pre-sputtering before the Si₃N₄ deposition) where significant changes are detected. It suggests possible nanocluster reshaping or physicochemical processes occurring at the nanocluster interface during the different steps.

CHAPITRE 3

Des spectres et des couleurs

Introduction	73
1. Identification d'un pigment à partir de son spectre de réflectance	74
1.1. Transformations spectrales	74
Translation spectrale	76
Homothétie spectrale.....	78
Limite d'une série géométrique	80
1.2. Influence de la taille des pigments et du liant.....	82
Homothétie sur le rapport K/S	83
Détermination semi-empirique des coefficients d'absorption et de diffusion	84
Une étude de cas : l'azurite.....	85
2. Mélange de couleurs : entre synthèse additive et synthèse soustractive	89
2.1. Règles de mélange de couleurs	89
2.2. Lois de mélange	90
Mélange purement additif.....	91
Mélange purement soustractif.....	91
Mélange pigmentaire selon le modèle de Kubelka-Munk	92
Mélange de Yule-Nielsen pour l'impression couleur en demi-ton	92
Mélange additivo-soustractif	93
Mélange soustractivo-additif	94
Comparaison.....	94
2.3. Transparence avec des coordonnées RGB	96
3. Les chemins de couleur	100
3.1. De l'image hyperspectrale aux chemins de couleur.....	101
3.2. Comparaison avec des modèles optiques	104
Laque rouge sur fond blanc	104
Laque rouge mixée avec un pigment blanc	106
Variations de couleur pour la « robe rouge » et les « feuilles rouges ».....	106
Conclusion	108
Références	109
Contributions : sélection d'articles	111

Introduction

Parmi les facteurs d'apparence, la couleur est sans aucun doute celui qui a suscité le plus d'études. La colorimétrie, métrologie de la couleur, est standardisée depuis près d'un siècle par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). Le calcul des coordonnées colorimétriques se fait à partir des réponses spectrales du triplet source éclairante, objet éclairé, observateur. L'artifice de la colorimétrie consiste à imposer un illuminant et un observateur standards, définis par la CIE (cf. Annexe). La couleur d'un objet est alors directement reliée au spectre de réflectance de celui-ci. Dans ce chapitre, deux aspects sont à chaque fois présentés : les variations spectrales et les variations colorimétriques. Nous évoquons successivement la couleur en présence d'un seul élément chromatique, la résultante d'un mélange de couleurs et l'analyse de variations colorimétriques dans une image.

Dans une première partie, nous nous intéressons à la mesure d'un matériau ne comprenant qu'un seul composant coloré. Les caractéristiques spectrales peuvent servir de signature afin d'identifier ce composant. Mais le spectre dépend également de la rugosité de la surface, de la taille des centres diffusants, de l'indice de réfraction du liant... Nous étudions l'influence de ces paramètres dans le but d'optimiser la reconnaissance de l'élément chromatique.

Cependant, les processus de synthèse de couleurs reposent généralement sur le mélange de plusieurs primaires chromatiques. Dans une deuxième partie, nous présentons les lois de mélange les plus usuelles. Nous proposons de nouvelles lois semi-empiriques permettant de passer continuellement de la synthèse additive à la synthèse soustractive.

Enfin, nous exposons en troisième partie une nouvelle méthode d'analyse d'images couleurs qui consiste à approcher un ensemble de points de l'espace colorimétrique tridimensionnel par une courbe appelée « chemin de couleurs ».

1. Identification d'un pigment à partir de son spectre de réflectance

Nous appelons pigments, les centres diffusants dispersés dans un milieu à l'origine de la coloration de la plupart des matériaux (peaux, peintures, revêtements de tout type...). Plus précisément, c'est essentiellement l'absorption lumineuse par ces pigments qui détermine leur couleur. Or, les positions spectrales des maxima ou des transitions des bandes d'absorption se retrouvent dans les spectres de réflectance. Des mesures spectrales constituent ainsi un moyen d'identifier un pigment. Plus le domaine spectral est important, plus l'identification peut être pertinente. La démarche consiste en général à comparer le spectre mesuré avec une base de données de spectres de pigments sélectionnés par un expert. D'un point de vue formel, le calcul des caractéristiques spectrales (extrema et points d'inflexion) peut se faire de manière automatique en déterminant les annulations des dérivées première et seconde du spectre [Pallipurath16].

Toutefois, le spectre d'une surface colorée ne dépend pas uniquement de la nature du pigment mais aussi de sa taille, de son environnement, de l'état de surface, d'éventuels effets d'ombrage ou de diffusion multiple... Tous ces aspects ne sont pas connus avec précision et sont généralement très différents pour le pigment à identifier et pour ceux dont la réponse spectrale est enregistrée dans une base de données. Nous nous proposons dans un premier temps d'explorer les conséquences sur les caractéristiques spectrales et sur la couleur d'un pigment de quelques transformations spectrales élémentaires (translation, homothétie, limite d'une série géométrique). Dans un deuxième temps, nous étudions comment la taille des pigments et le liant dans lequel ils sont dispersés impactent leur réponse spectrale et leur couleur.

1.1. Transformations spectrales

Si un modèle physique nous permet d'établir une relation caractérisant une modification spectrale de la lumière diffusée par un pigment, il est possible d'en déduire le changement de couleur résultant. Mais une telle simulation ne peut se faire, en toute rigueur, qu'à partir des spectres et non directement à partir des coordonnées colorimétriques... sauf si la relation entre les spectres est linéaire. Ce cas particulier est intéressant car il permet de traiter tous les phénomènes de synthèse additive de la couleur et ainsi d'obtenir des relations colorimétriques sans faire intervenir la notion de spectre. Ceci est particulièrement utile pour tous les systèmes qui ne traitent pas l'information chromatique longueur d'onde par longueur d'onde mais la réduisent en trois valeurs colorimétriques : l'œil humain, les « anciens » colorimètres à filtres, les écrans d'ordinateur ou de télévision, les caméras (à trois bandes spectrales)...

Pour les calculs colorimétriques, nous choisissons un observateur standard (fonctions $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ définies par la CIE) et un illuminant standard (fonction $E(\lambda)$ définie par la CIE). On suppose que l'on connaît la transformation spectrale reliant le spectre final R_f aux spectres des N_c composants $R_{k \in [1, N_c]}$. Le schéma suivant résume le principe d'obtention des coordonnées colorimétriques XYZ et $L^* a^* b^*$.

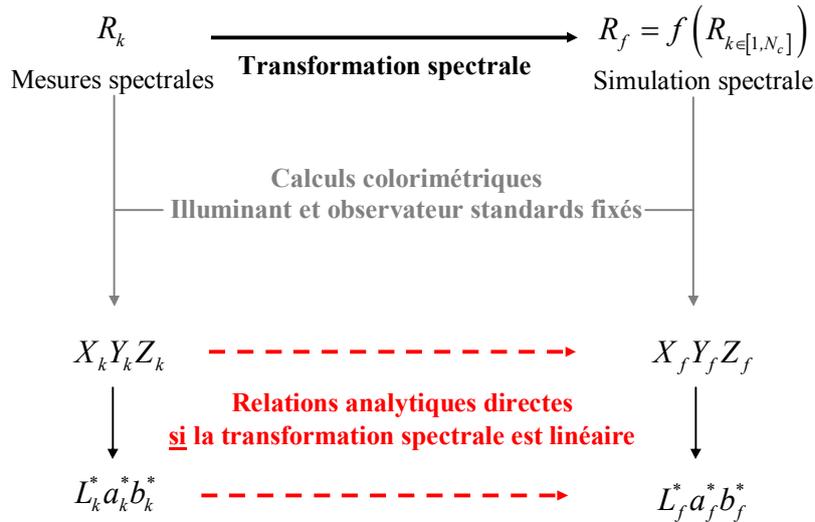


Figure 1 : Principe d'obtention des coordonnées colorimétriques à partir d'une transformation spectrale donnée.

Ainsi, pour une transformation spectrale $R_f = f\left(R_{k \in [1, N_c]}\right)$ donnée, il n'existe généralement pas de relations analytiques directes entre les coordonnées colorimétriques correspondantes sauf si la transformation spectrale est linéaire et peut s'écrire :

$$R_f(\lambda) = \sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k R_k(\lambda) \quad (1)$$

où les paramètres $\alpha_{k \in [1, N]}$ sont indépendants de la longueur d'onde.

– pour les coordonnées XYZ , on aboutit par linéarité à :

$$\begin{cases} X_f = \sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k X_k \\ Y_f = \sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k Y_k \\ Z_f = \sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k Z_k \end{cases} \quad (2)$$

Cette combinaison linéaire se retrouve pour tous les espaces colorimétriques liés linéairement, i.e. par une matrice de passage, à l'espace CIEXYZ, par exemple les espaces CIERGB ou CIELMS [Sève09].

– pour les coordonnées $L^* a^* b^*$, l'équation (2) permet d'obtenir :

$$\begin{cases} L_f^* = 116 \left(\sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k F_k \right)^{1/3} - 16 \\ a_f^* = 500 \left[\left(\sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k G_k \right)^{1/3} - \left(\sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k F_k \right)^{1/3} \right] \\ b_f^* = 200 \left[\left(\sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k F_k \right)^{1/3} - \left(\sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k H_k \right)^{1/3} \right] \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{avec } F_k = \left(\frac{L_k^* + 16}{116} \right)^3, \quad G_k = \left(\frac{a_k^*}{500} + \frac{L_k^* + 16}{116} \right)^3 \quad \text{et} \quad H_k = \left(\frac{L_k^* + 16}{116} - \frac{b_k^*}{200} \right)^3$$

Pour simplifier, la correction de Pauli n'est pas prise en compte.

Les relations précédentes sont valables quels que soient les types de source lumineuse (illuminants A, C, D65... ou source quelconque de puissance spectrale $E(\lambda)$ connue) et d'observateur (CIE1931, CIE1964), à la condition toutefois que ce soient les mêmes fonctions choisies pour les coordonnées initiales et finales.

Considérons à présent un observateur standard (fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$) et un objet donné (spectre de réflectance $R(\lambda)$). Supposons en outre que la puissance spectrale E_f de la source éclairante s'écrive comme une combinaison linéaire des puissances spectrales de N_c sources $E_{k \in [1, N_c]}$:

$$E_f(\lambda) = \sum_{k=1}^{N_c} \alpha_k E_k(\lambda) \quad (4)$$

où les paramètres $\alpha_{k \in [1, N_c]}$ sont indépendants de la longueur d'onde.

On aboutit alors aux mêmes relations colorimétriques que précédemment. Ces relations (Eqs (2) et (3)) sont donc valables que la transformation linéaire porte sur des spectres de réflectance d'objets éclairés ou sur des puissances spectrales de sources éclairantes.

Nous nous intéressons par la suite aux transformations spectrales, fonctions d'un seul spectre de réflectance $R_i(\lambda)$. Les deux premières – la translation et l'homothétie spectrales – sont des transformations linéaires. La troisième correspond à une modélisation simplifiée de phénomènes de diffusion ou réflexion multiple par un même matériau coloré. Cette transformation s'écrit comme la limite d'une série géométrique mais n'est pas linéaire.

Translation spectrale

On parle de translation spectrale lorsque l'on ajoute (ou soustrait) une lumière achromatique c'est-à-dire indépendante de la longueur d'onde dans le domaine du visible.

Une translation spectrale peut être liée à une modification de la rugosité de l'interface supérieure d'un objet [Simonot03]. En effet, sur une interface plane, la lumière est réfléchie

exclusivement dans la direction spéculaire, tandis qu'une interface rugueuse diffuse la lumière dans d'autres directions, et qui s'ajoute à la lumière diffusée dans le volume du matériau. Or dans le cas de fortes rugosités, la diffusion de surface peut être considérée comme achromatique. Elle ne dépend en effet que de paramètres géométriques et de l'indice de réfraction du matériau souvent pratiquement constant par rapport à la longueur d'onde dans le domaine du visible.

La transformation spectrale s'écrit :

$$R_f(\lambda) = R_i(\lambda) + \beta \quad (5)$$

où le paramètre β est indépendant de la longueur d'onde.

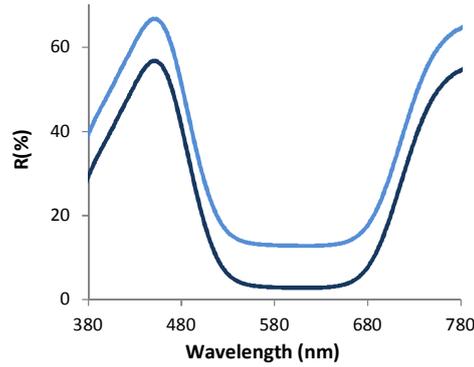


Figure 2 : Exemple de translation spectrale (Eq. (5) avec $\beta = 10\%$).

Notons que les principales caractéristiques du spectre initial sont conservées :

- conservation des extrema : $\frac{d}{d\lambda} R_f(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{d\lambda} R_i(\lambda) = 0$
- conservation des points d'inflexion : $\frac{d^2}{d^2\lambda} R_f(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \frac{d^2}{d^2\lambda} R_i(\lambda) = 0$

Par linéarité, on en déduit les relations entre les coordonnées colorimétriques.

Coordonnées XYZ	Coordonnées $L^*a^*b^*$
$\begin{cases} X_f = X_i + \beta \\ Y_f = Y_i + \beta \\ Z_f = Z_i + \beta \end{cases}$	$\begin{cases} L_f^* = 116 \left[\left(\frac{L_i^* + 16}{116} \right)^3 + \beta \right]^{1/3} - 16 \\ a_f^* = 500 \left[\left(\frac{a_i^* + \frac{L_i^* + 16}{116}}{500} \right)^3 + \beta \right]^{1/3} - \left[\left(\frac{L_i^* + 16}{116} \right)^3 + \beta \right]^{1/3} \\ b_f^* = 200 \left[\left(\frac{L_i^* + 16}{116} \right)^3 + \beta \right]^{1/3} - \left[\left(\frac{L_i^* + 16}{116} - \frac{b_i^*}{200} \right)^3 + \beta \right]^{1/3} \end{cases} \quad (6)$

Les formules précédentes permettent de simuler directement les changements colorimétriques provoqués par une translation spectrale β comme l'illustre la figure 3.

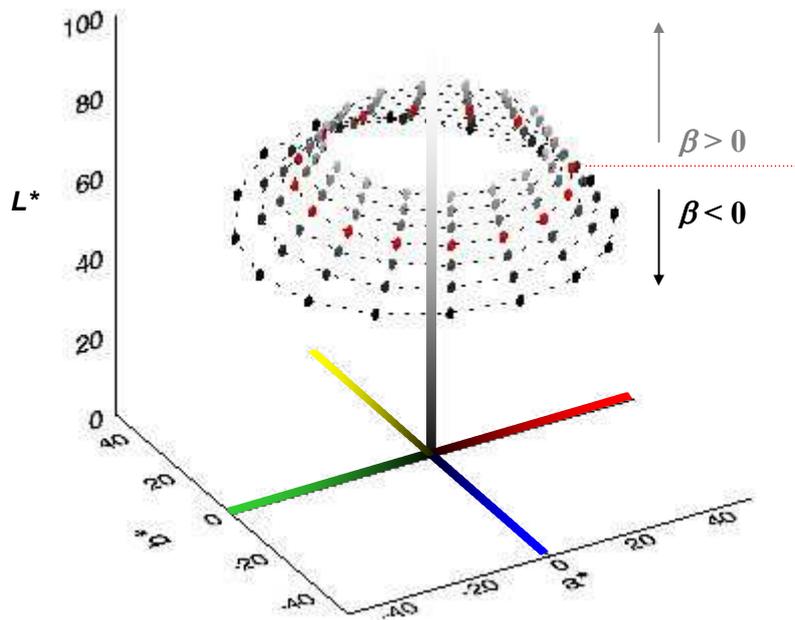


Figure 3 : Effet d'une translation spectrale sur les coordonnées CIELab. Simulation avec $\beta = -15\%$, -10% , -5% , $+5\%$, $+10\%$, $+15\%$ pour les points initiaux de clarté $L_i^* = 70$ et de chroma $C_i^* = 30$ ($\beta = 0\%$ – cercle en rouge).

Pour une translation positive ($\beta > 0$), la clarté L^* augmente et le chroma C^* diminue : la couleur devient plus pâle. La teinte n'est pas strictement invariante mais n'est modifiée que très légèrement.

En lustrant une surface, on réduit les microrugosités de celle-ci qui devient plus lisse donc plus brillante : la lumière incidente est réfléchiée par la surface de manière plus importante dans la direction spéculaire. En dehors du reflet, la lumière diffusée est moindre. La couleur paraît donc plus profonde (plus sombre et plus saturée), conséquence d'une translation spectrale négative.

Homothétie spectrale

On parle d'homothétie spectrale lorsque la lumière émise par la source ou diffusée par l'objet éclairé est modulée par un facteur de proportionnalité indépendant de la longueur d'onde dans le domaine du visible.

Ce phénomène se produit lorsque l'on module la puissance de la source éclairante. Cela permet également de simuler très simplement des effets de pénombre sur la couleur [Simonot05]. En première approximation, l'effet d'un filtre achromatique ou la présence d'un vernis incolore sur une peinture [Simonot04] peuvent aussi être simulés par une homothétie spectrale. Mais cette approximation n'est plus valable dès que l'on considère les réflexions multiples entre le filtre ou le vernis et l'objet placé en dessous.

La transformation spectrale s'écrit :

$$R_f(\lambda) = \alpha R_i(\lambda) \quad (7)$$

où le paramètre α est indépendant de la longueur d'onde.

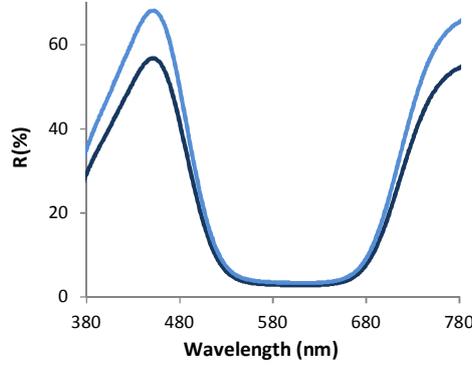


Figure 4 : Exemple d'homothétie spectrale (Eq. (7) avec $\alpha = 1.2$).

Notons que les principales caractéristiques du spectre initial sont conservées :

- conservation des extrema : $\frac{d}{d\lambda} R_f(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{d\lambda} R_i(\lambda) = 0$
- conservation des points d'inflexion : $\frac{d^2}{d^2\lambda} R_f(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \frac{d^2}{d^2\lambda} R_i(\lambda) = 0$

Les équations (2) et (3) (avec $N_c = 1$ et $\alpha_1 = \alpha$) permettent d'obtenir les relations entre les coordonnées colorimétriques.

Coordonnées XYZ		Coordonnées $L^* a^* b^*$	
$\begin{cases} X_f = \alpha X_i \\ Y_f = \alpha Y_i \\ Z_f = \alpha Z_i \end{cases}$		$\begin{cases} L_f^* = \sqrt[3]{\alpha} (L_i^* + 16) - 16 \\ a_f^* = \sqrt[3]{\alpha} a_i^* \\ b_f^* = \sqrt[3]{\alpha} b_i^* \end{cases}$	(8)

Les relations obtenues pour les coordonnées cylindriques de l'espace CIELab sont alors très simples :

$$\begin{cases} L_f^* = \sqrt[3]{\alpha} (L_i^* + 16) - 16 \\ C_f^* = \sqrt[3]{\alpha} C_i^* \\ h_f^* = h_i^* \end{cases} \quad (9)$$

Les formules précédentes permettent de simuler directement les changements colorimétriques provoqués par une homothétie spectrale de coefficient α comme l'illustre la figure 5.

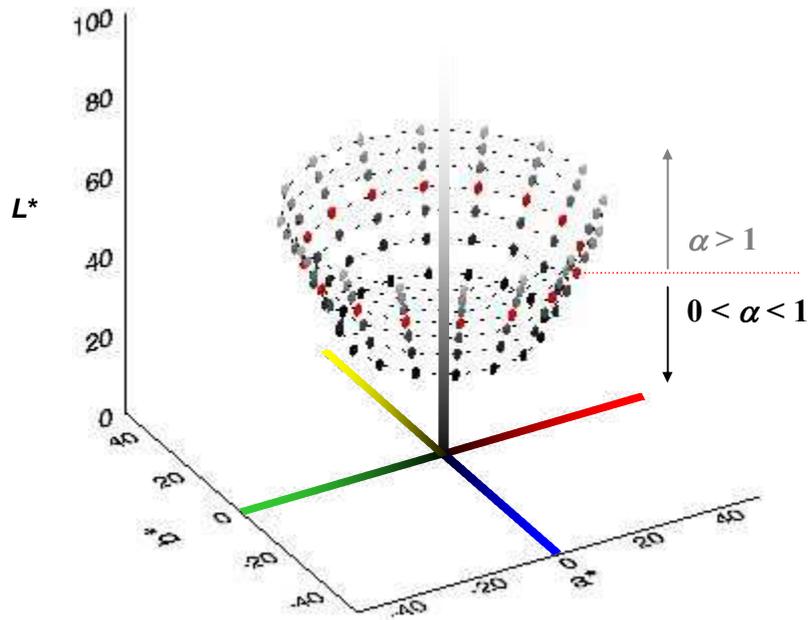


Figure 5 : Effet d'une homothétie spectrale sur les coordonnées CIE Lab. Simulation avec α variant de 0.4 à 1.6 par pas de 0.2 pour les points initiaux de clarté $L_i^* = 50$ et de chroma $C_i^* = 30$ ($\alpha = 1$ – cercle en rouge).

Cette transformation a la propriété remarquable de ne pas modifier la teinte. En outre, pour $0 < \alpha < 1$, la clarté L^* et le chroma C^* diminuent. Par exemple, un objet placé dans la pénombre paraît plus sombre et moins saturé que lorsqu'il est placé en pleine lumière, conséquence d'une homothétie spectrale avec $0 < \alpha < 1$.

Limite d'une série géométrique

Les translations et les homothéties sont des transformations spectrales linéaires, simples à modéliser et qui présentent en outre l'avantage de conserver les caractéristiques spectrales (extrema et points d'inflexion) du spectre initial. Nous présentons ici une transformation spectrale non linéaire, résultante de la limite d'une série géométrique. Cette transformation permet de modéliser les phénomènes de réflexion et diffusion multiple au sein d'un même matériau selon le schéma de la figure 6.

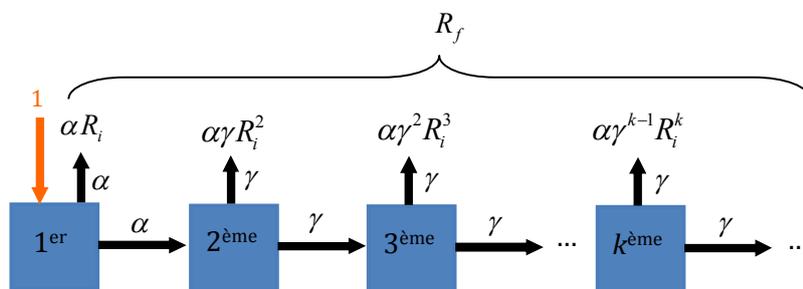


Figure 6 : Détermination de la réflectance totale R_f en fonction du spectre de diffusion simple R_i (le $k^{\text{ème}}$ carré représente le $k^{\text{ème}}$ événement de diffusion).

On appelle $R_i(\lambda)$, le spectre caractéristique du composant élémentaire du matériau. La géométrie impose en général de distinguer $\alpha R_i(\lambda)$, la proportion diffusée au premier événement de diffusion du faisceau lumineux, et $\gamma R_i(\lambda)$, la proportion diffusée lors des événements de diffusion ultérieurs. On suppose que l'information chromatique est portée uniquement par $R_i(\lambda)$, autrement dit que α et γ sont des paramètres indépendants de la longueur d'onde, en particulier liés à la géométrie. La réflectance totale est obtenue par sommation des contributions de l'ensemble des événements de diffusion :

$$R_f(\lambda) = \alpha R_i(\lambda) + \alpha \gamma R_i^2(\lambda) + \alpha \gamma^2 R_i^3(\lambda) + \dots = \alpha R_i(\lambda) \sum_{k=1}^{+\infty} (\gamma R_i(\lambda))^{k-1} \quad (10)$$

$$= \frac{\alpha R_i(\lambda)}{1 - \gamma R_i(\lambda)}$$

On peut distinguer l'influence du paramètre α (homothétie) et du paramètre γ liée à la diffusion multiple. Pour $\gamma = 0$, la fonction est équivalente à une homothétie spectrale telle que décrite dans le paragraphe précédent. Cette hypothèse revient à négliger les phénomènes de diffusion multiple. Pour $\alpha = 1$ et $\gamma > 0$, la diffusion multiple accentue davantage les réflectances élevées (cf. Figure 7 pour $\alpha = 1$ et $\gamma = 0.25$).

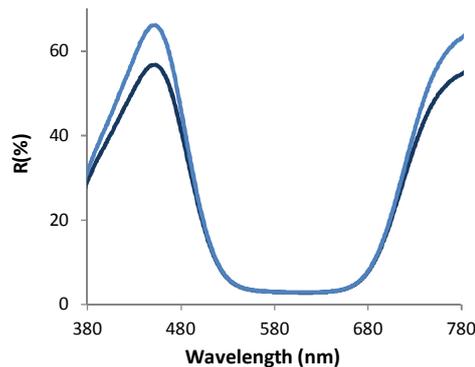


Figure 7 : Exemple de transformation spectrale selon l'équation (10) avec $\alpha = 1$ et $\gamma = 0.25$.

Il faut noter que la relation (10) permet de conserver les extrema du spectre initial :

$\frac{d}{d\lambda} R_f(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{d\lambda} R_i(\lambda) = 0$. En revanche, les points d'inflexion ne sont pas strictement conservés.

La non-linéarité de la relation (10) empêche de déduire directement les coordonnées colorimétriques finales à partir des coordonnées colorimétriques initiales contrairement à la translation ou à l'homothétie spectrale. Pour $\alpha = 1$ et $\gamma > 0$, la modification spectrale (Fig. 7) permet de prédire que la couleur résultante est plus claire (L^* plus élevée) et plus saturée (C^* plus élevée) tandis que la teinte varie relativement peu.

Les trois types de transformations spectrales présentées (Eqs (5), (7) et (10)) peuvent être associés sous la forme suivante :

$$R_f(\lambda) = \frac{\alpha R_i(\lambda)}{1 - \gamma R_i(\lambda)} + \beta \quad (11)$$

avec α , β et γ indépendants de la longueur d'onde.

Dans un but d'identification de pigment, à partir du spectre mesuré $R_f(\lambda)$, il est possible de déterminer le spectre $R_i(\lambda)$ d'une base de données, ainsi que les paramètres α , β et γ offrant la meilleure correspondance selon l'équation (11).

Les coordonnées colorimétriques finales peuvent être calculées soit directement à partir des coordonnées colorimétriques initiales pour $\gamma=0$, soit à partir du spectre $R_f(\lambda)$ selon l'équation (11). A titre d'illustration, le tableau suivant présente les coordonnées colorimétriques pour les différentes situations présentées sur les figures 2, 4 et 7.

	L^*	a^*	b^*	C^*	$h^*(^\circ)$
Couleur initiale	34.5	45.0	-79.5	91.4	-60.5
Figure 2 $\alpha = 1, \beta = 10\%, \gamma = 0$	49.8	29.2	-62.3	68.8	-64.9
Figure 4 $\alpha = 1.2, \beta = 0, \gamma = 0$	37.7	47.8	-84.5	97.1	-60.5
Figure 7 $\alpha = 1, \beta = 0, \gamma = 0.25$	35.7	52.4	-86.9	101.5	-58.9
Figure 8 $\alpha' = 0.5$	42.3	34.2	-74.7	82.1	-65.4

Tableau 1 : Exemple de modifications colorimétriques calculées à partir des transformations spectrales (11) et (13) dont les spectres sont représentés sur les figures 2, 4, 7 et 8. Illuminant CIED65 – Observateur standard CIE1931.

1.2. Influence de la taille des pigments et du liant

Les transformations spectrales évoquées dans la partie précédente permettent de s'affranchir d'un certain nombre de phénomènes, en particulier des effets d'interface, et d'obtenir un spectre « intrinsèque » à une couche picturale. Nous adoptons la description de Kubelka et Munk [Kubelka31] dont le modèle est décrit en annexe, et supposons que la réponse optique de cette couche ne dépend que de ses coefficients d'absorption $K(\lambda)$ et de rétrodiffusion $S(\lambda)$. La difficulté est que ces coefficients ne sont pas intrinsèques au pigment utilisé dans la couche mais dépendent aussi de la concentration des centres diffusants, de leurs tailles et du liant dans lequel ils sont dispersés... autant d'informations qui, généralement, ne sont pas connues avec précision. Nous proposons d'étudier de manière semi-empirique l'évolution des spectres lorsque les coefficients d'absorption $K(\lambda)$ et de rétrodiffusion $S(\lambda)$ varient.

Homothétie sur le rapport K/S

Le succès du modèle de Kubelka-Munk est en particulier dû à sa simplicité. Il permet notamment d'exprimer la réflectance d'une couche opaque en fonction du seul ratio K/S (Eq. (A7)). Une homothétie du rapport K/S entre un état final f et un état initial i peut s'exprimer ainsi :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_f(\lambda) = \alpha' \left(\frac{K}{S}\right)_i(\lambda) \quad (12)$$

où le paramètre α' est indépendant de la longueur d'onde.

Cette transformation homothétique permet de traduire :

- un changement de concentration relative entre les éléments absorbants et diffusants si les deux sont dissociés (c'est souvent le cas pour les peintures industrielles où un colorant règle l'absorption et une base blanche fixe la diffusion) ;
- une modification de la diffusion lorsque la taille des pigments change (des pigments plus petits diffusent plus), ou lorsque le liant change (la diffusion augmente avec la différence d'indice entre les pigments et le liant).

En appliquant les relations de Kubelka-Munk (Eqs. (A6) et (A7)) à l'équation (12), on peut relier la réflectance finale $R_f(\lambda)$ et la réflectance initiale $R_i(\lambda)$:

$$R_f(\lambda) = 1 + \alpha' \frac{(1 - R_i(\lambda))^2}{2R_i(\lambda)} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4R_i(\lambda)}{\alpha'(1 - R_i(\lambda))^2}} \right) \quad (13)$$

L'expression littérale (13) n'a pas grand intérêt mais elle montre qu'il existe une relation analytique fortement non linéaire entre les deux réflectances.

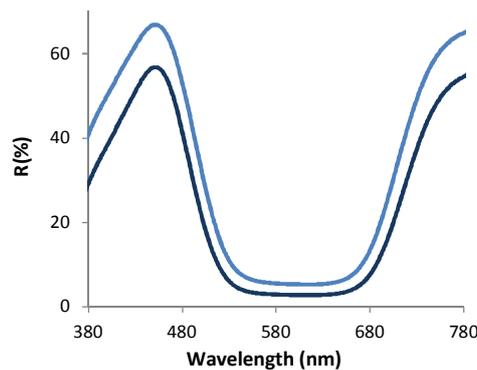


Figure 8 : Exemple de transformation spectrale selon l'équation (13) avec $\alpha' = 0.5$.

Pour $0 < \alpha' \leq 1$, l'absorption, respectivement la diffusion, est moins, respectivement plus, importante. L'amplitude du spectre augmente (cf. Figure 8 pour $\alpha' = 0.5$). Le résultat semble intermédiaire entre la translation spectrale (Fig. 2) et l'homothétie spectrale (Fig. 4). Le tableau 1 donne les coordonnées colorimétriques correspondantes : la couleur devient plus pale (L^* augmente et C^* diminue) tandis que la teinte varie mais faiblement.

Détermination semi-empirique des coefficients d'absorption et de diffusion

La transformation précédente (Eq. (13)) n'est parfois pas suffisante pour décrire précisément les modifications spectrales observées notamment lorsque la taille des pigments change. Pour une description plus complète, il est nécessaire de dissocier les coefficients $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$. Des bases de données non plus de réflectances mais des coefficients $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$ peuvent être créées [Levinson05, Latour09]. La figure 9 présente des extraits de la base de données [Levinson05] sur le domaine 300-2500 nm. Cependant, ces paramètres optiques sont plutôt difficiles à déterminer car ils nécessitent au moins deux mesures spectrales, par exemple, les réflectances d'une couche translucide d'épaisseur connue sur un fond blanc et sur un fond noir.

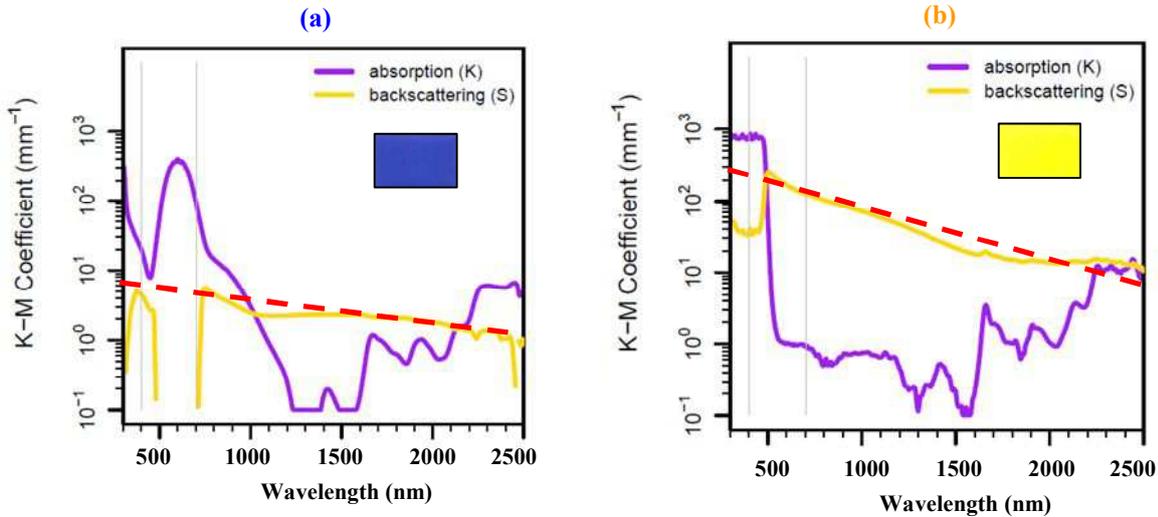


Figure 9 : Exemple de variations spectrales des coefficients $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$ issues de la base de données [Levinson05]. (a) *French ultramarine*, (b) *Cadmiun yellow*.

Afin de pouvoir prédire, au moins de manière qualitative, l'influence des changements de taille des pigments sur les coefficients $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$, nous proposons de décrire ces coefficients par quelques paramètres empiriques mais définis sur des bases physiques.

- Le coefficient de rétrodiffusion $S(\lambda)$ est naturellement lié à la diffusion simple. Or, il existe deux modèles extrêmes décrivant cette dernière. Dans le cas de particules très petites par rapport à la longueur d'onde, la théorie de Rayleigh prévoit une variation en λ^{-4} de la diffusion tandis que pour des particules beaucoup plus grandes que la longueur d'onde, dans le cadre de l'optique géométrique, la diffusion peut être considérée comme indépendante de la longueur d'onde. On peut ainsi introduire un paramètre descriptif A_1 variant de 0 (diffusion dans la limite de l'optique géométrique) à 4 (diffusion de Rayleigh) :

$$S(\lambda) = S_0 \lambda^{-A_1} \quad (14)$$

A titre d'exemples, pour les courbes spectrales $S(\lambda)$ présentées sur la figure 9, la variation est en λ^{-1} pour le pigment *French ultramarine* et en λ^{-2} pour le pigment *Yellow cadmiun* (droites en pointillés rouge).

- D'autre part, le coefficient de rétrodiffusion n'est pas indépendant du coefficient d'absorption : la lumière absorbée ne peut être rétrodiffusée. La figure 9 montre en effet que les minima de $S(\lambda)$ sont corrélés avec les principales bandes d'absorption, maxima de

$K(\lambda)$. Des modèles de transfert radiatif [Vargas01] montrent que cette dépendance peut être formalisée en introduisant le paramètre descriptif A_2 :

$$S(\lambda) = S_0 \lambda^{-A_1} - A_2 K(\lambda) \quad (15)$$

- Pour le coefficient d'absorption, nous nous limitons à une approche très qualitative dans le cas de pigments de taille supérieure à la longueur d'onde. Les lois de la radiométrie peuvent s'appliquer. En particulier, la loi de Beer-Lambert-Bouguer prévoit une décroissance exponentielle du flux en fonction de la distance parcourue. D'un point de vue formel, nous proposons la relation suivante en introduisant le paramètre descriptif A_3 :

$$K(\lambda) = (K_{ref}(\lambda))^{A_3} \quad (16)$$

Le paramètre A_3 est directement relié, et en première approche proportionnel, au diamètre moyen des pigments.

Les paramètres semi-empiriques A_1 , A_2 et A_3 peuvent être ajustés afin d'améliorer la reconnaissance d'un pigment à partir d'une base de données lorsque la taille des pigments varie. Un tel traitement peut se faire sur les coefficients $K(\lambda)$ et $S(\lambda)$ ou directement sur la réflectance en utilisant une nouvelle fois les équations de Kubelka-Munk (A6) et (A7).

Une étude de cas : l'azurite

L'azurite est le pigment bleu le plus utilisé dans la peinture européenne au Moyen-âge et à la Renaissance. C'est un pigment inorganique de formule chimique $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Sa couleur varie selon la granulométrie et le liant dans lequel il est dispersé.

Sur l'enluminure de Nicolo de Bologne (Figure 10), la mesure spectrale de deux zones présentant des couleurs sensiblement différentes permet d'identifier l'utilisation d'azurite en particulier grâce aux bandes d'absorption caractéristiques dans l'infrarouge à 1495, 2285 et 2350 nm [Ricciardi09]. Ces couches picturales n'étant pas opaques dans l'infrarouge, aux caractéristiques spectrales de l'azurite se superposent celles, atténuées, du parchemin.

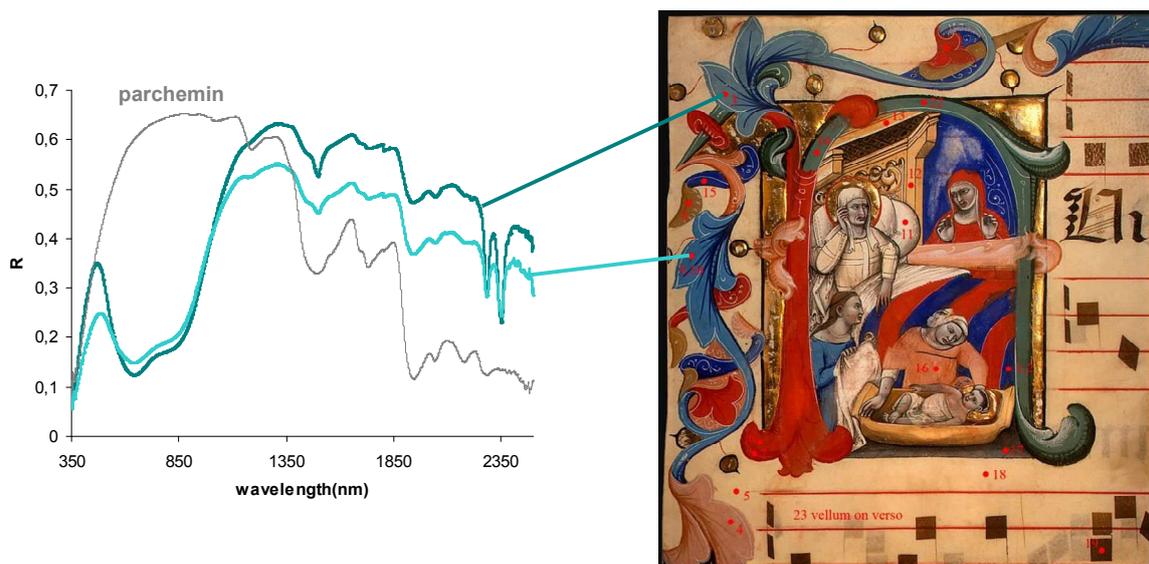


Figure 10 : Enluminure *Naissance de Saint-Jean Baptiste* de Nicolo de Bologne, XIV^e siècle. Spectres du parchemin nu et de deux zones bleues.

Des mesures spectrales sur des pigments d'azurite en poudre (références 1021 et 1026 du fabricant Kremer) ont été également réalisées pour comparaison (Fig. 11). Les spectres présentent les caractéristiques de l'azurite dans l'infrarouge. Les deux références ont des couleurs différentes en raison probablement de la différence de granulométrie, visible sur les images de microscopie optique et de microscopie électronique de la figure 11. La référence 1026 présente les pigments les plus gros et la couleur la plus saturée. Ce pigment est broyé et la réflectance correspondante est également présentée sur la figure 11.

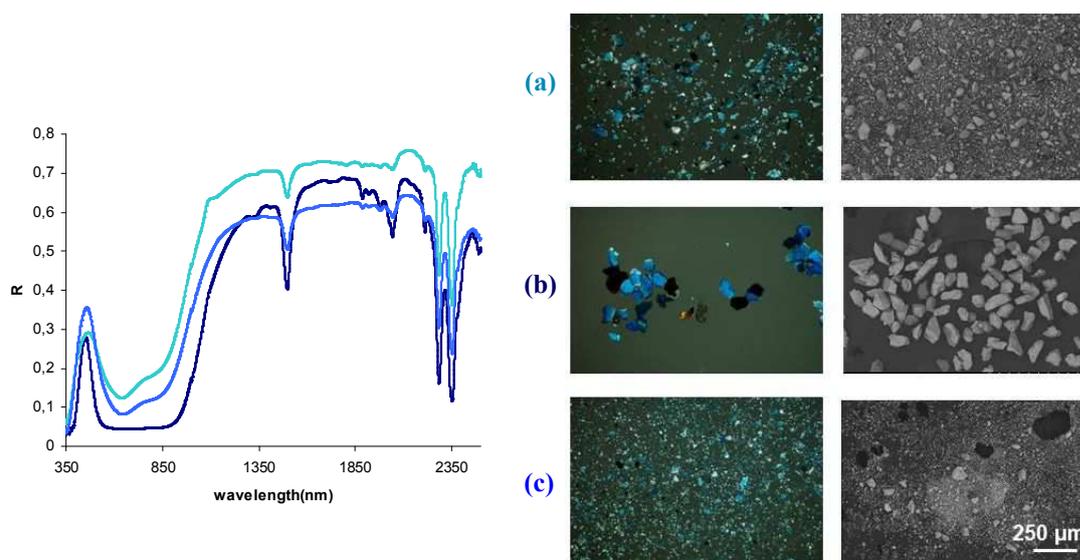


Figure 11 : Spectres de réflectance, images de microscopie optique et images de microscopie électronique à balayage d'azurite en poudre. **(a)** Référence Kremer 1021, **(b)** référence Kremer 1026, **(c)** référence Kremer 1026 après broyage manuel.

Les observations microscopiques indiquent des tailles de centres diffusants de plusieurs μm à plusieurs dizaines de μm , soit largement supérieures aux longueurs d'onde du visible. Dans le cadre de l'optique géométrique, on peut supposer que la diffusion est indépendante de la longueur d'onde (autrement dit $A_l = 0$ dans la relation (14)). L'effet de la granulométrie sur la couleur peut être modélisé par une homothétie du rapport K/S .

Si l'on considère la référence Kremer 1026, contenant les pigments les plus gros, pour le spectre initial, la modification spectrale peut être simulée en utilisant la relation (13) avec $0 < \alpha' \leq 1$. En effet, la diminution de la taille des pigments entraîne l'augmentation de la diffusion et donc la diminution du rapport K/S . La figure 12 montre les variations colorimétriques résultant de cette hypothèse. L'application de l'équation (13) permet de prévoir qualitativement que la couleur devient plus pâle (L^* augmente et C^* diminue) lorsque la taille des pigments diminue. En revanche, la prédiction n'est pas du tout précise, en particulier en ce qui concerne le changement de teinte.

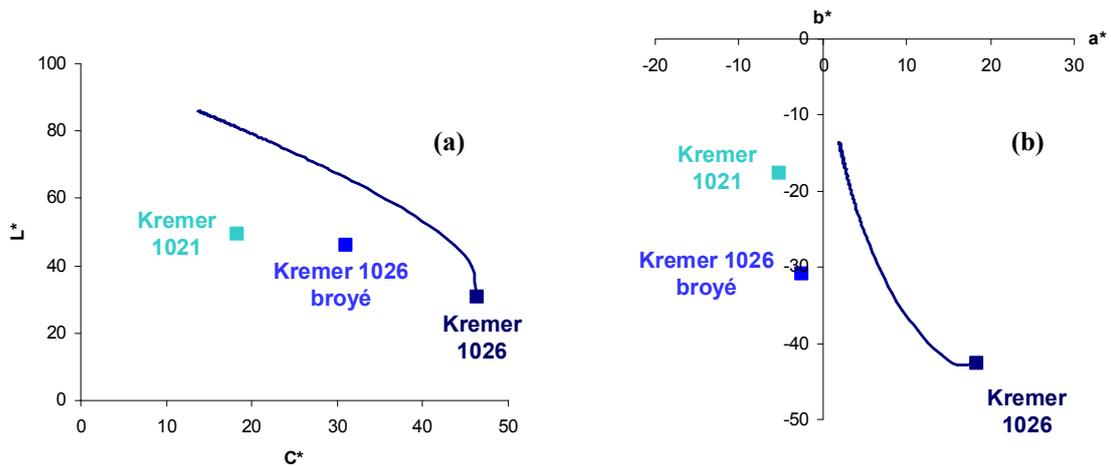


Figure 12 : Coordonnées CIELab (illuminant CIED65 – observateur standard CIE1931) pour les trois pigments présentés sur la figure 11. Simulation pour une variation selon l'Eq. (13) avec $0 < \alpha' \leq 1$. **(a)** Variation dans le plan (C^*, L^*) , **(b)** variation dans le plan (a^*, b^*) .

La figure 11 montre que les bandes d'absorption en particulier dans l'infrarouge sont d'amplitude plus importante pour le spectre du pigment non broyé (Kremer 1026) que pour les deux autres spectres. Dans le cadre de l'optique géométrique, la taille des pigments étant plus grande que les longueurs d'onde, il est possible de modéliser ce phénomène par l'équation (16) avec $0 < A_3 \leq 1$. La figure 13 montre la bonne adéquation dans l'infrarouge du spectre simulé, selon ces hypothèses à partir du spectre du pigment de référence 1026 non broyé, et des deux autres spectres mesurés. En revanche, cette approche ne permet pas de simuler correctement le spectre dans le visible et donc la couleur. Après broyage, il apparaît notamment une nouvelle caractéristique spectrale vers 700 nm, qui ne peut être expliquée uniquement par un effet géométrique lié à la granulométrie. Il est probable que le broyage des pigments induise également une modification chimique de l'environnement du pigment.

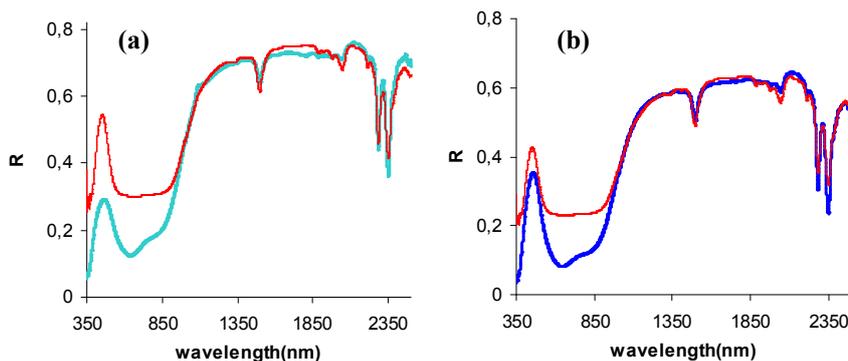


Figure 13 : Spectres de réflectance. **(a)** Référence Kremer 1021, **(b)** référence Kremer 1026 après broyage manuel. En rouge, spectre simulé à partir du spectre de la référence Kremer 1026 (non broyé) en utilisant les équations (13) et (16).

Une autre façon de modifier la diffusion d'un pigment est de le disperser dans un milieu d'indice de réfraction différent. Ainsi, la figure 14 présente les spectres des trois pigments mélangés (sans broyage) dans de l'huile de lin. Alors que l'azurite a un indice de réfraction autour de 1.8, le passage de l'air ($n=1$) à l'huile de lin ($n=1.5$) comme liant diminue

fortement la diffusion des pigments. L'équation (13) avec $\alpha' > 1$ permet de simuler un tel effet. La figure 14 montre que l'on peut obtenir un bon accord avec cette hypothèse entre les spectres simulés et les spectres des pigments mélangés dans de l'huile de lin. Il faut noter l'apparition des bandes spectrales à 1700 nm et 2120 nm qui constituent des signatures spectrales de l'huile de lin.

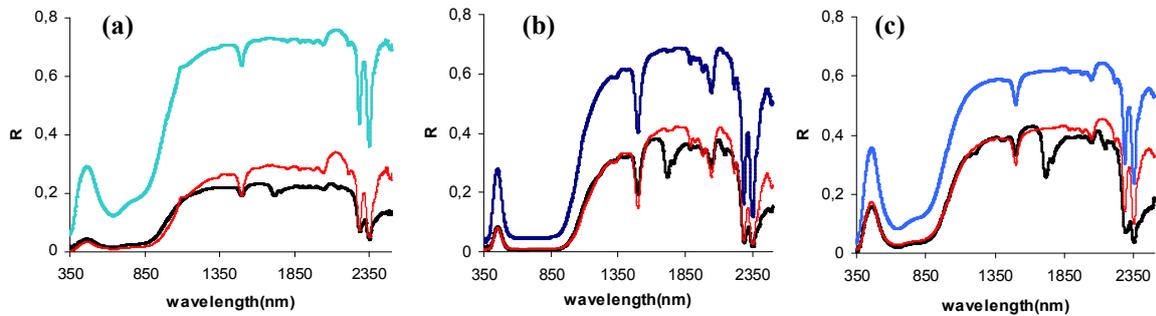


Figure 13 : Spectres de réflectance mesurés des pigments en poudre (courbes en bleu), des pigments dispersés dans l'huile de lin (courbes en noir), spectres de réflectance simulés à partir des spectres des pigments en poudre, en utilisant l'équation (13) avec $\alpha' > 1$. (a) Référence Kremer 1021, (b) référence Kremer 1026, (c) référence Kremer 1026 après broyage manuel.

La bonne adéquation des spectres dans le visible permet de simuler correctement les variations colorimétriques (Fig. 14). Dispersés dans l'huile de lin, la couleur des pigment devient plus sombre (L^* diminue) tandis que la teinte est peu modifiée. Le chroma C^* diminue mais moins fortement que la clarté : cette propriété indique que la sensation de saturation de la couleur est plus forte.

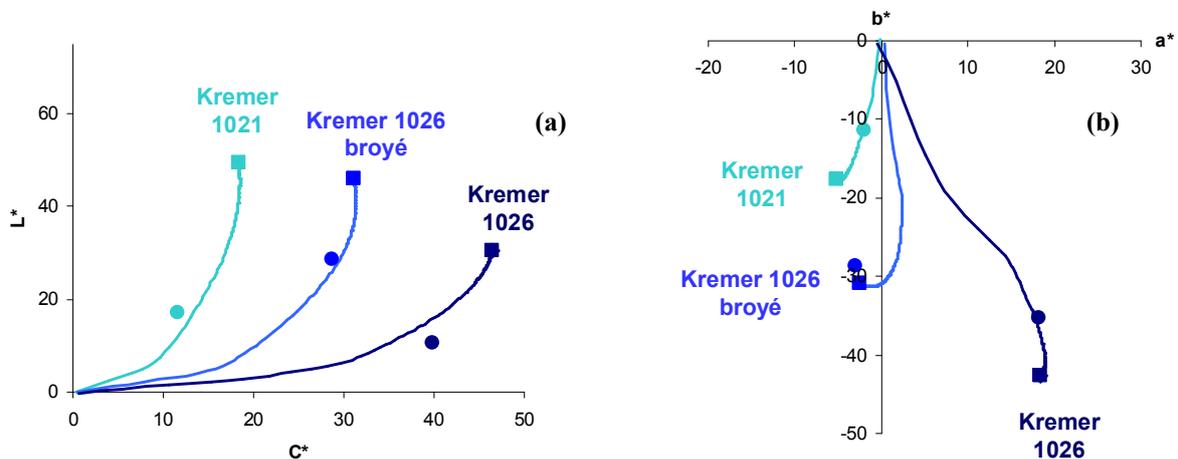


Figure 14 : Coordonnées CIELab (illuminant CIED65 – observateur standard CIE1931) pour les trois pigments présentés sur la figure 11, en poudre (carré), dispersés dans l'huile de lin (disque). Simulation pour une variation selon l'Eq. (13) avec $\alpha' > 1$. (a) Variation dans le plan (C^* , L^*), (b) variation dans le plan (a^* , b^*).

L'ensemble des transformations spectrales présentées dans cette partie constituent autant d'aides pour l'identification de pigment. Il faut toutefois s'assurer qu'un seul composant chromatique soit en jeu. Dans le cas d'un mélange, l'identification des différents composants à partir d'une seule mesure spectrale devient beaucoup plus difficile. L'opération se limite à

la détection des caractéristiques spectrales correspondant aux composants les plus importants. L'objectif de la partie suivante est donc moins d'identifier les composants d'un mélange que d'étudier l'évolution du spectre et de la couleur pour différents types de mélange.

2. Mélange de couleurs : entre synthèse additive et synthèse soustractive

Dans cette partie, nous étudions les mélanges entre différents composants colorés. La résultante d'un mélange dépend bien sûr de la concentration des différents constituants mais aussi du type de mélange. On distingue classiquement les mélanges additifs et les mélanges soustractifs. Dans le cas de la synthèse additive, la couleur est obtenue par mélange de sources de lumière présentant des distributions spectrales différentes ou par la projection de faisceaux colorés. La fusion optique est une autre façon de synthétiser des couleurs, très proche de la synthèse additive. La fusion optique peut être temporelle en faisant tourner une toupie présentant différents secteurs colorés, ou spatiale par la juxtaposition de petites zones colorées comme pour les écrans d'ordinateur ou de télévision. Les couleurs sont synthétisées en mélangeant au moins trois primaires, classiquement le rouge, le vert et le bleu. Pour la synthèse soustractive, les couleurs sont obtenues en superposant des filtres colorés devant une source de lumière blanche ou en superposant des couches d'encre en impression. Trois primaires sont généralement utilisées : le cyan, le magenta et le jaune. En quadrichromie, on ajoute à ces trois primaires le noir dans le but de consommer moins d'encre pour les parties les plus sombres et pour atteindre des contrastes plus importants.

D'un point de vue historique, il faut noter que la distinction non ambiguë entre la synthèse additive, mélange de lumières, et la synthèse soustractive, mélange de matières est relativement récente [Helmholtz1860]. Dans de nombreux systèmes de classification des couleurs [Kuehni08] et dans les habitudes des artistes encore aujourd'hui, les primaires sont le rouge, le bleu et le jaune avec une grande dispersion dans la définition précise de ces couleurs selon les pigments disponibles. Les façons de mélanger des couleurs peuvent être très variées mais la couleur résultante est généralement située entre celles prédites par la synthèse additive idéale et par la synthèse soustractive idéale. Pour cette raison, nous proposons de nouvelles lois de mélange décrites par un paramètre indiquant si la synthèse est plutôt de type additif ou soustractif.

2.1. Règles de mélange de couleurs

Afin de définir des lois de mélange, des règles restrictives sont établies. Tout d'abord, à une couleur \mathbf{P} est associée une distribution spectrale, en émission, réflectance ou transmittance, que nous nommons P_λ . La bande spectrale λ peut être réduite, le cas échéant, à une seule longueur d'onde. Un minimum de trois bandes spectrales est nécessaire pour définir une couleur. Le spectre mesuré étant normalisé par rapport à un spectre de référence considéré comme le signal maximal (lumière incidente mesurée directement pour les mesures de transmittance, lumière diffusée par un blanc de référence pour les mesures de réflectance), le spectre P_λ est supposé vérifier la propriété suivante :

$$0 \leq P_\lambda \leq 1 \quad \forall \lambda \quad (17)$$

Nous considérons à présent N_c couleurs primaires \mathbf{P}_i . N_c est usuellement égal à 2 (mélange binaire) ou 3 (mélange ternaire) mais peut être supérieur afin de modéliser plus précisément

les systèmes de reproduction de couleur. Par exemple, le fond noir des écrans *RGB* peut être inclus parmi les primaires ($N_c = 4$) ou en impression trichromique, le papier seul, le papier avec une, deux ou trois couches d'encre peuvent être considérés comme des primaires du système ($N_c = 8$).

Nous notons \mathbf{P} , la couleur obtenue en mélangeant les N_c primaires \mathbf{P}_i selon les proportions c_i telles que :

$$0 \leq c_i \leq 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{N_c} c_i = 1 \quad (18)$$

Nous définissons formellement un mélange de couleurs en imposant les règles suivantes.

Règle 1 : les valeurs spectrales P_λ associées à la couleur \mathbf{P} doivent vérifier la propriété (17).

Règle 2 : les proportions c_i ont la même influence sur P_λ quelle que soit la bande spectrale λ .

Règle 3 : l'opération de mélange est commutative ; la couleur \mathbf{P} est indépendante de l'ordre des composants dans le mélange.

Règle 4 : pour un mélange entre deux couleurs de proportions respectives c et $1-c$, la relation $P_\lambda(c)$ est continue et monotone par rapport à c pour toutes les bandes spectrales λ .

La règle 4 implique la propriété suivante : le mélange d'une couleur avec elle-même donne de nouveau la même couleur quelles que soient les proportions.

Il existe de nombreux contre-exemples pour lesquelles ces règles de mélange ne sont pas respectées, en particulier pour les mélanges impliquant des effets de photoluminescence où l'émission de lumière à une certaine longueur d'onde dépend de l'absorption à une longueur d'onde plus petite.

2.2. Lois de mélange

La figure 15 permet d'illustrer les différentes lois de mélange en considérant un filtre composite appelé « cellule de couleur », de surface et d'épaisseur unitaire, décomposé en zones juxtaposées et/ou en sous-couches superposées. Les éléments vérifient les hypothèses suivantes :

- ils ne diffusent pas la lumière et par conséquent vérifient la loi de Beer-Lambert-Bouguer (la transmittance d'éléments superposés est égale au produit des transmittances des éléments) ;
- les réflexions multiples entre deux éléments ne sont pas prises en compte ;
- la propagation latérale de la lumière entre des régions voisines est négligée.

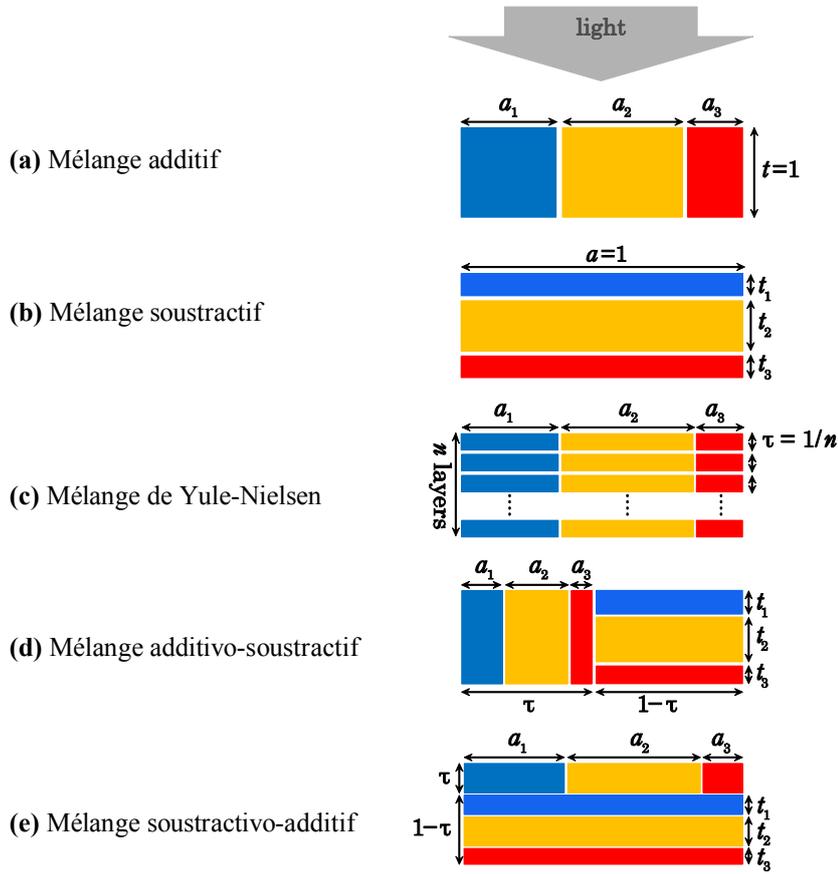


Figure 15 : Cellules de couleur pour les différentes lois de mélange. Illustration pour un mélange ternaire ($N_c = 3$).

Mélange purement additif

La cellule de couleur est composée de N_c filtres juxtaposés d'épaisseur unitaire représentant les couleurs primaires \mathbf{P}_i (Fig. 15-a). Les fractions surfaciques a_i correspondent aux proportions c_i et vérifient les relations (18). La loi de mélange additif correspond à la combinaison linéaire des valeurs spectrales $P_{i,\lambda}$:

$$P_\lambda = \sum_{i=1}^{N_c} c_i P_{i,\lambda} \quad (19)$$

avec $c_i = a_i$.

Mélange purement soustractif

Pour un mélange purement soustractif, la cellule de couleur est définie par la superposition de N_c sous-couches d'aire unitaire et de fractions d'épaisseur t_i (Fig. 15-b). Ces dernières correspondent aux proportions c_i et vérifient les relations (18). La loi de mélange soustractif est une moyenne géométrique pondérée des valeurs spectrales $P_{i,\lambda}$.

$$P_\lambda = \prod_{i=1}^{N_c} P_{i,\lambda}^{c_i} \quad (20)$$

avec $c_i = t_i$.

Pour l'impression en demi-ton monochrome, le modèle de Murray-Davies [Murray36] considère un mélange purement additif (Eq. (19)) entre le papier sans encre et les zones de papier recouvertes d'encre. Cette approche a été généralisée pour l'impression couleur [Neugebauer37] en considérant comme primaires le papier nu et toutes les zones recouvertes d'une seule ou d'un nombre quelconque de couches d'encre. Pour une impression avec k encres utilisées, il y a donc $N_c = 2^k$ primaires ($N_c = 8$ pour la trichromie et 16 pour la quadrichromie). Toutefois, la loi de mélange purement additif ne permet pas des prédictions précises, en particulier car cette loi ne tient compte ni des effets de propagation latérale de la lumière à l'intérieur du papier, ni des réflexions internes sur l'interface supérieure. Pour dépasser ces difficultés, Yule et Nielsen [Yule51] ont introduit un paramètre empirique n qui permet d'ajuster les prédictions :

$$P_\lambda = \left(\sum_{i=1}^{N_c} c_i P_{i,\lambda}^{1/n} \right)^n \quad (23)$$

où N_c est le nombre de primaires, c_i la fraction surfacique que couvre la primaire i et $P_{i,\lambda}$ la valeur spectrale de cette primaire pour la bande spectrale λ . Alors que le modèle original considère seulement trois bandes spectrales, Viggiano propose une version adaptée à des bandes spectrales plus fines et en nombre quelconque [Viggiano85].

La loi de mélange purement additif se présente comme un cas particulier de l'équation (23) avec $n = 1$, et la loi de mélange purement soustractif comme un cas limite quand n tend vers $+\infty$ [Lewandowski06]. En introduisant le paramètre $\tau = 1/n$, l'équation (23) devient :

$$P_\lambda = \left(\sum_{i=1}^{N_c} c_i P_{i,\lambda}^\tau \right)^{1/\tau} \quad (24)$$

Le nouveau paramètre $\tau = 1/n$ indique si le mélange est plutôt soustractif ($\tau \approx 0$) ou additif ($\tau \approx 1$). La cellule de couleur associée au modèle de Yule-Nielsen est représentée sur la figure 15-c. Il s'agit de la superposition de n sous-couches identiques d'épaisseur τ , composées de N_c zones juxtaposées de fractions surfaciques $a_i = c_i$. Il faut noter que les mélanges par juxtaposition se font avant d'atteindre la sous-couche suivante.

Comme alternative au mélange de Yule-Nielsen, nous proposons deux nouvelles lois de mélange qui obéissent aux mêmes règles et sont décrites par les mêmes paramètres : les proportions c_i de chaque constituant et le paramètre de mélange τ . Les cellules de couleur associées sont représentées sur les figures 15-d et e.

Mélange additivo-soustractif

La cellule de couleur (Fig. 15-d) comprend N_c zones d'épaisseur unitaire (mélange additif) juxtaposées à une zone supplémentaire constituée de la superposition de N_c sous-couches (mélange soustractif). Le paramètre τ est défini ainsi :

$$\tau = \sum_{i=1}^{N_c} a_i \quad (25)$$

tandis que :

$$\sum_{i=1}^{N_c} t_i = 1 \quad (26)$$

La proportion c_i de chaque composant peut être calculée à partir des fractions surfaciques a_i et des fractions d'épaisseur t_i :

$$c_i = a_i + (1 - \tau)t_i \quad (27)$$

Afin que les proportions soient identiques pour la partie additive et pour la partie soustractive, nous imposons la relation suivante :

$$\begin{cases} a_i = \tau c_i \\ t_i = c_i \end{cases} \quad (28)$$

La loi de mélange additivo-soustractif peut s'exprimer en fonction des proportions c_i des primaires et du paramètre de mélange τ :

$$P_\lambda = \tau \sum_{i=1}^{N_c} c_i P_{i,\lambda} + (1 - \tau) \prod_{i=1}^{N_c} P_{i,\lambda}^{c_i} \quad (29)$$

Mélange soustractivo-additif

La cellule de couleur (Fig. 15-e) est divisée en N_c sous-couches d'aire unité (mélange soustractif) et d'une sous-couche supplémentaire d'épaisseur τ et composée de la juxtaposition de N_c zones (mélange additif). Le paramètre τ est défini ainsi :

$$\tau = 1 - \sum_{i=1}^{N_c} t_i \quad (30)$$

tandis que :

$$\sum_{i=1}^{N_c} a_i = 1 \quad (31)$$

La proportion c_i de chaque composant peut être calculée à partir des fractions surfaciques a_i et des fractions d'épaisseur t_i :

$$c_i = t_i + \tau a_i \quad (32)$$

Afin que les proportions soient identiques pour la partie additive et pour la partie soustractive, nous imposons la relation suivante :

$$\begin{cases} a_i = c_i \\ t_i = (1 - \tau)c_i \end{cases} \quad (33)$$

La loi de mélange soustractivo-additif peut s'exprimer en fonction des proportions c_i des primaires et du paramètre de mélange τ :

$$P_\lambda = \left(\sum_{i=1}^{N_c} c_i P_{i,\lambda}^\tau \right) \cdot \prod_{i=1}^{N_c} P_{i,\lambda}^{c_i(1-\tau)} \quad (34)$$

Comparaison

La figure 17 présente les spectres résultants des différentes lois pour un mélange binaire entre un bleu et un jaune. Ces figures montrent les variations monotones des spectres avec la proportion c de bleu. Comme les spectres du bleu et du jaune présentent la même réflectance à 505 nm, cette valeur est invariante quelles que soient les proportions du mélange (point isobestique). Les variations colorimétriques issues des mélanges binaires entre trois

primaires : le bleu et le jaune précédents et un rouge sont présentées sur la figure 18. Le mélange soustractif donne toujours les couleurs les plus sombres et le mélange additif les couleurs les plus claires (Fig. 18-a). Dans le plan chromatique (Fig. 18-b), les différences sont importantes (cas du mélange entre le jaune et le bleu et entre le bleu et le rouge) ou au contraire faibles dans le cas du mélange entre le jaune et le rouge. La figure 21 donne un aperçu des différences de couleurs (mais pour un traitement en *RGB*). Les lois de mélange additivo-soustractif (Eq. (29)) et soustractivo-additif (Eq. (34)) sont intermédiaires entre les lois purement additive et purement soustractive. La première est plus proche de la loi strictement additive et la seconde de la loi strictement soustractive.

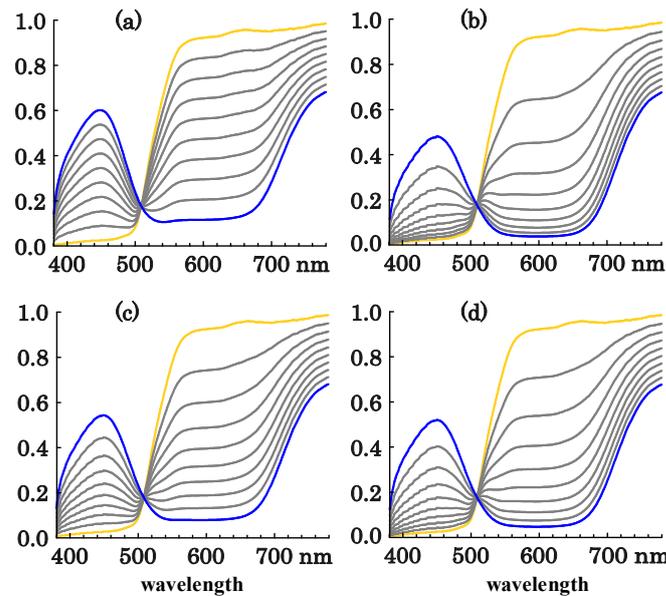


Figure 17 : Spectres résultant du mélange binaire ($N_c = 2$) entre un bleu et un jaune. (a) Mélange additif, (b) mélange soustractif, (c) mélange additivo-soustractif avec $\tau = 0.5$ et (d) mélange soustractivo-additif avec $\tau = 0.5$. La proportion c varie de 0 à 1 par pas de 0.1.

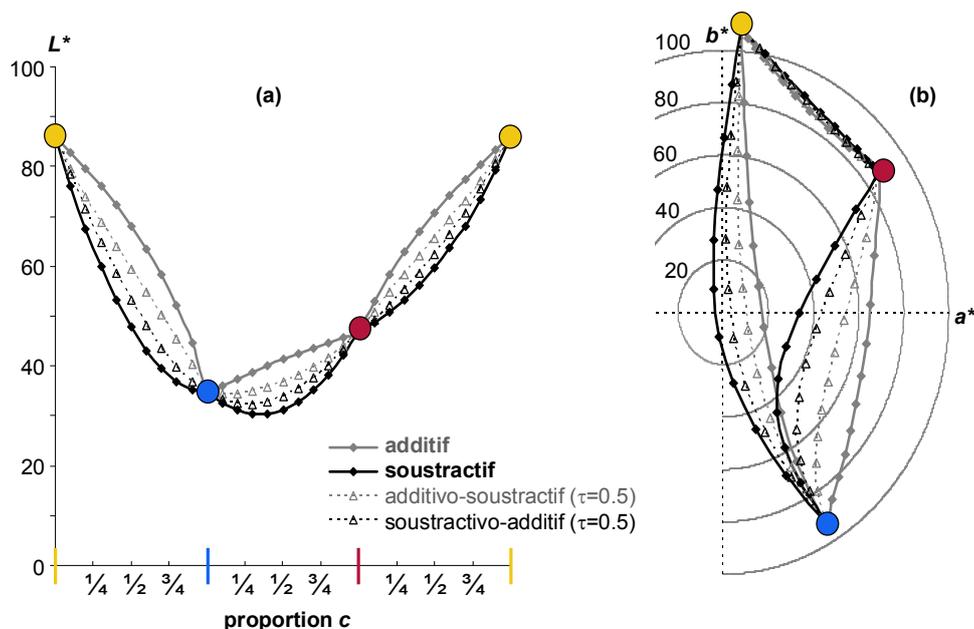


Figure 18 : Coordonnées CIELab (Illuminant CIED65 – Observateur standard CIE1931) résultant des mélanges binaires entre un bleu, un jaune et un rouge. (a) Variation de la clarté en fonction de la proportion c , (b) variation dans le plan (a^* , b^*). La proportion c varie de 0 à 1 par pas de 0.1.

Pour la figure 19, on considère le mélange binaire entre le bleu et le jaune (spectres présentés sur la figure 17) à égale proportion ($c = 0.5$). L'écart de couleur entre la prédiction donnée par le mélange additivo-soustractif (Eq. (29)) ou soustractivo-additif (Eq. (34)) et celle donnée par la loi de Yule-Nielsen (Eq. (24)) est représentée en fonction de τ . Les mélanges sont, par construction, tous équivalents pour $\tau = 0$ et $\tau = 1$ ($\Delta E = 0$). Les écarts de couleur entre le mélange d'Yule-Nielsen et la synthèse soustractivo-additive sont très faibles et ne seraient pas perceptibles à l'œil humain ($\Delta E < 1$). Les écarts de couleur entre le mélange d'Yule-Nielsen et la synthèse additivo-soustractive sont sensiblement plus importants et peuvent être largement perceptibles ($\Delta E = 8.9$ pour $\tau = 0.5$).

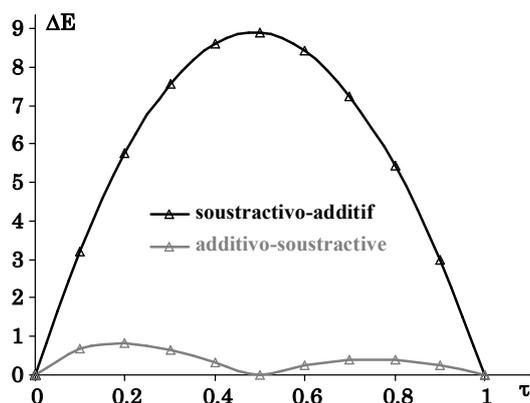


Figure 19 : Variation en fonction du paramètre de mélange τ de l'écart de couleur ΔE entre la loi de Yule-Nielsen et la loi additivo-soustractive et la loi soustractivo-additive. Mélange binaire à égale proportion ($c = 0.5$) entre le bleu et le jaune.

2.3. Transparence avec des coordonnées RGB

L'illusion de transparence dans une image doit respecter un certain nombre de conditions [Metelli74]. En particulier, les changements colorimétriques entre les surfaces représentées sans et avec transparence doivent être interprétés de manière cohérente par le cerveau [D'Zmura97]. Un changement de couleur par transparence peut alors être considéré comme le résultat d'un mélange entre une couleur d'arrière-plan et une couleur de premier plan. Le taux de transparence est équivalent à la proportion c de l'arrière-plan et par conséquent, le taux d'opacité est égal à $1 - c$. Le paramètre τ permet de modifier le type de transparence : de la transparence soustractive pour $\tau = 0$ (filtre optique coloré) à la transparence additive pour $\tau = 1$ (surface partiellement ajourée : tissu, feuillage, fumée...)

Nous avons développé un logiciel (Fig. 20) permettant de simuler des effets de transparence en modifiant de manière interactive le taux de transparence et le paramètre τ [Simonot15]. Un grand nombre de logiciels grand public permettent de simuler des effets de transparence mais seulement dans le cas additif (Fig. 22-a).

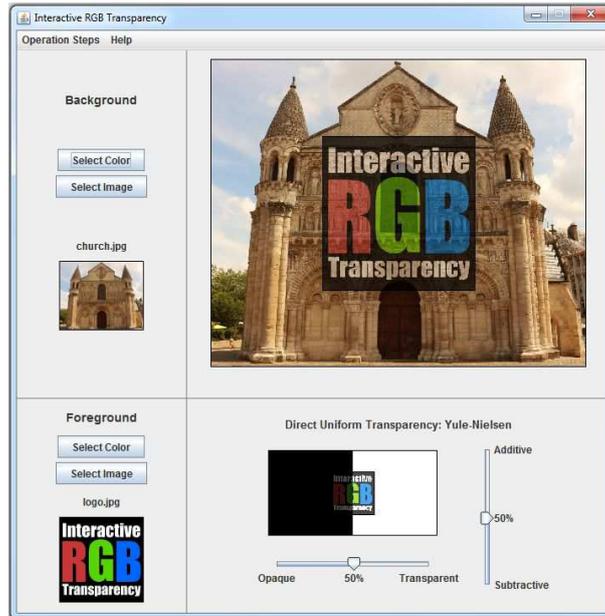


Figure 20 : Logiciel *Interactive RGB Transparency* [Simonot15].

Le logiciel traite les images numériques couleur 24-bits. Chaque pixel de l'image est codé par trois entiers compris entre 0 et 255 formant les valeurs R (*Red*), G (*Green*) et B (*Bleu*). Si l'on considère ces trois valeurs comme un découpage en trois bandes spectrales distinctes, il est possible d'appliquer les différentes relations spectrales (Eqs (19), (20), (24), (29) ou (34)) avec

$$P_{i,X} = \frac{X_i + 1}{256} \quad (35)$$

où $X = R, G$ ou B .

Cette relation permet de respecter la condition (21) et en particulier d'éliminer les valeurs nulles. Les détails de l'algorithme sont donnés dans l'article [Simonot14].

La figure 21 montre les couleurs obtenues avec les valeurs RGB en adoptant la synthèse additivo-soustractive pour des mélanges binaires (Eq. (29) avec $N_c = 2$) entre des primaires jaune, bleu et rouge. Le paramètre τ offre clairement un degré de liberté supplémentaire pour définir un mélange de couleur.

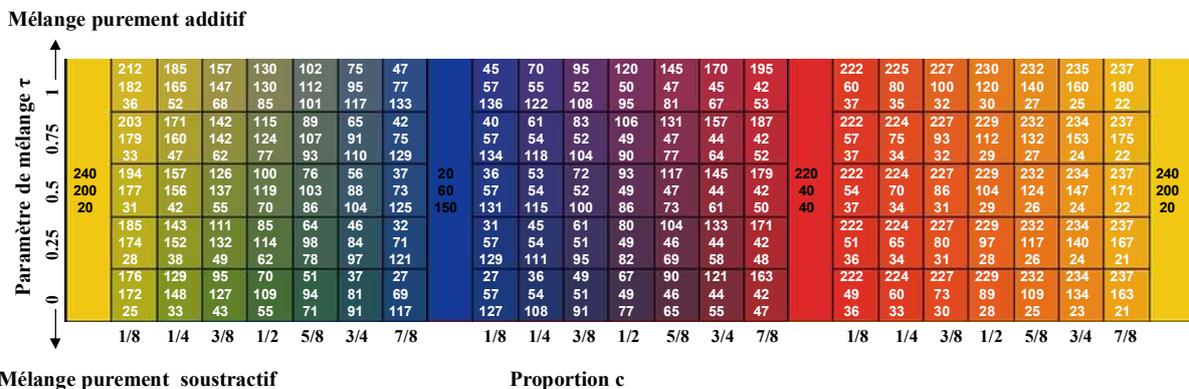


Figure 21 : Synthèse additivo-soustractive pour des mélanges binaires (Eq. (29) avec $N_c = 2$) entre des primaires jaune, bleu et rouge, définies par leurs valeurs RGB . La proportion c varie de 0 à 1 par pas de 1/8, le paramètre de mélange τ varie de 0 à 1 par pas de 1/4.

La figure 22 présente trois situations de transparence. La transparence additive (Fig. 22-a) donne l'impression que l'élément transparent est diffusant bien que les modèles négligent par hypothèse tout effet de diffusion. En changeant le paramètre τ , le résultat est plus sombre mais aussi plus contrasté. L'image résultante de la transparence soustractive (Fig. 22-c) donne l'impression de simuler l'effet de filtres optiques colorés parfaitement non diffusants.

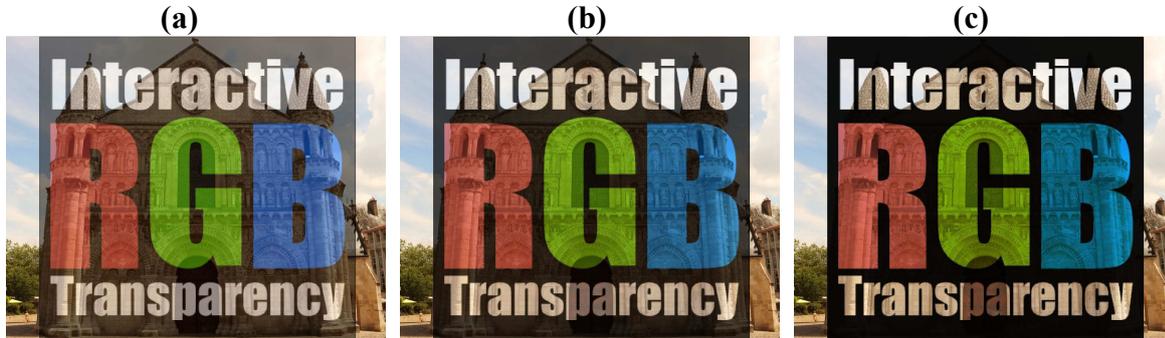


Figure 22 : Effet de transparence selon la loi de Yule-Nielsen avec un taux de transparence de 50%. (a) Synthèse additive ($\tau = 1$), (b) cas intermédiaire ($\tau = 0.5$), (c) synthèse soustractive ($\tau = 0$).

Parmi les lois de mélange présentées, la loi de Yule-Nielsen présente l'avantage de pouvoir être facilement inversée et donc de supprimer un effet de transparence. Connaissant les coordonnées P_X résultant du mélange et les coordonnées $P_{f,X}$ du premier plan, il est possible de déterminer les coordonnées $P_{g,X}$ de l'arrière-plan pour une proportion c et un paramètre τ choisis, à condition bien sûr que la couche ne soit pas opaque ($c \neq 0$) :

$$P_{g,X} = \left(\frac{P_X^\tau - (1-c)P_{f,X}^\tau}{c} \right)^{1/\tau} \quad \text{pour } \tau \neq 0 \quad (36)$$

$$P_{g,X} = \left(\frac{P_X}{P_{f,X}^{1-c}} \right)^{1/c} \quad \text{pour } \tau = 0 \quad (37)$$

Pour être valides, les valeurs $P_{g,X}$ doivent en outre vérifiées la relation (21).

La figure 23 illustre la possibilité de faire un allègement de vernis virtuel sur une image numérique de la Joconde en *RGB*.

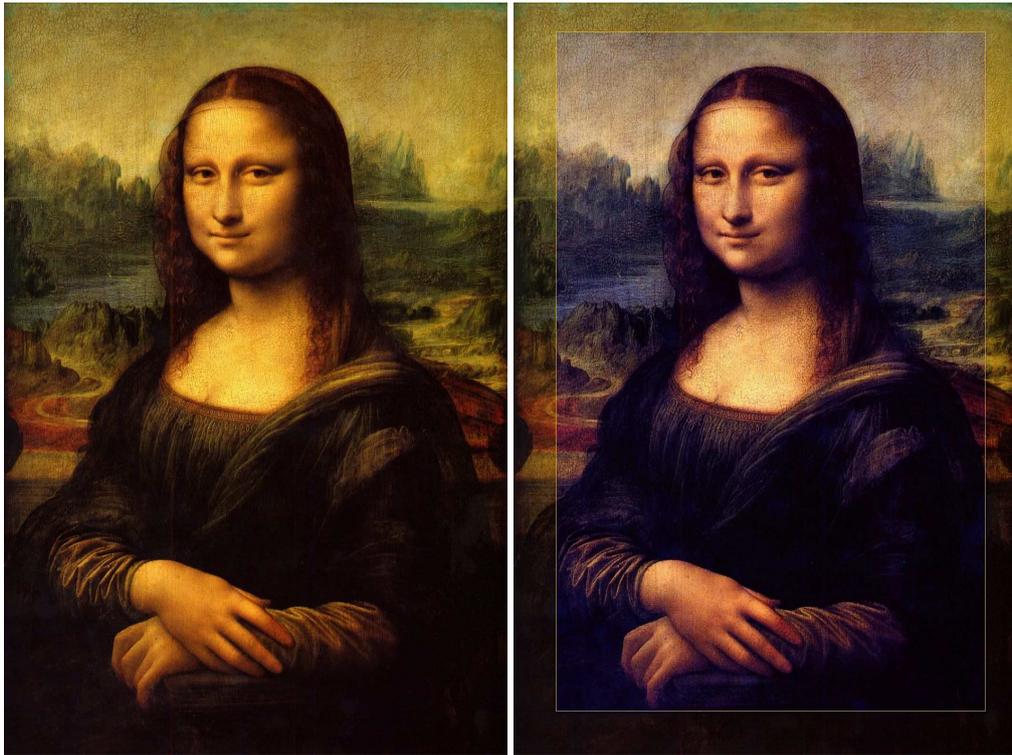


Figure 23 : Illustration d'un allègement de vernis virtuel à partir d'une image jpg (http://www.monalisa-davinci.com/images/Mona_Lisa.jpg) en inversant la loi de transparence soustractive (Eq. (37)).

L'ensemble des lois de mélange ou de transparence présentées dans cette partie peut donc s'appliquer à des images couleur de type *RGB* ou mieux encore à des images hyperspectrales. Dans tous les cas, les variations colorimétriques induites sur une image par ces lois de mélange présentent une cohérence. Une analyse de ce type de changement de couleur est proposée dans la partie suivante.

3. Les chemins de couleur

Une façon d'analyser une image couleur est de placer les coordonnées colorimétriques de tous les pixels dans un espace colorimétrique. La dispersion des points dans cet espace tridimensionnel permet de comprendre la palette des couleurs présentes dans l'image. Il est possible de segmenter l'image en regroupant sous une même étiquette l'ensemble des pixels dont les coordonnées colorimétriques sont proches de certaines couleurs définies [Cheng01, Barakbah09]. Les nuages de pixels dans l'espace colorimétrique sont souvent interprétés comme des points discrets formant un volume. Si un point (0D) de l'espace colorimétrique définit une partie monochrome de l'image, un volume (3D) correspond à une partie beaucoup plus complexe. Néanmoins, dans certains cas, la variation de couleur peut décrire une courbe colorimétrique (1D) ou une surface colorimétrique (2D). Nous focalisons l'étude sur les courbes colorimétriques que nous appelons « chemins de couleur ». Les deux parties précédentes illustrent les possibilités de telles modulations colorimétriques lorsqu'un seul paramètre « physique » varie. A titre d'exemple, ce paramètre peut être l'épaisseur d'une couche de peinture translucide ou la concentration dans un mélange de deux couleurs [Elias06, Hébert08, Simonot11, Simonot14]. Sur une partie d'une image, les coordonnées colorimétriques peuvent changer continument sur une courbe dans l'espace colorimétrique tridimensionnel et suivre donc un chemin de couleur. Il s'agit bien sûr d'une situation idéale mais par régression sur un nuage de points, il est parfois possible d'obtenir une telle courbe et de donner une cohérence à une variation colorimétrique. Parmi les espaces colorimétriques, nous utilisons l'espace CIELab car c'est le plus usité pour la couleur des objets et car il est relativement uniforme : la distance Euclidienne permet de définir l'écart de couleur ΔE . Ces analyses peuvent être appliquées sur n'importe quelle image couleur mais l'exploitation d'une image hyperspectrale présente deux avantages majeurs. D'abord, comme le spectre de réflectance est enregistré pour chaque pixel, il est possible de calculer les coordonnées colorimétriques CIELab avec une très bonne précision pour n'importe quel illuminant ou observateur définis par la CIE. D'autre part, les spectres mesurés peuvent être utilisés comme paramètres d'entrée de modèles optiques, comme ceux présentés dans les deux parties précédentes ou dans l'annexe à partir du modèle de Kubelka-Munk.

La méthodologie est présentée en prenant comme exemple une enluminure représentant un « prophète priant », réalisé par le Florentin Lorenzo Monaco [Riciardi13]. Nous insistons ici sur trois parties rouges de la miniature que nous appelons « robe rouge », « feuilles rouges » et « feuilles roses » (Fig. 24).

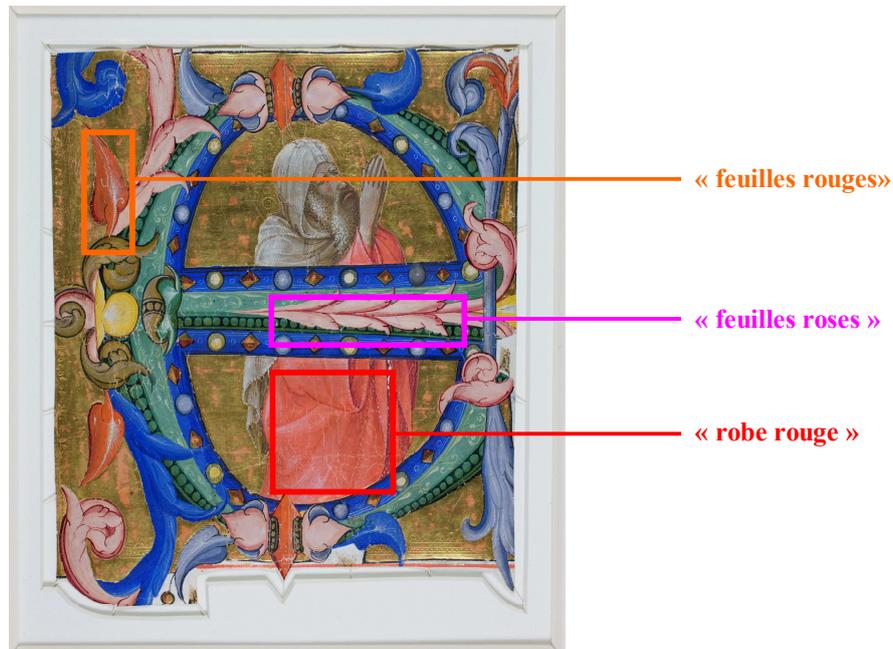


Figure 24 : Lorenzo Monaco, Praying prophet, 1410/1413, Miniature sur velum, Rosenwald collection.

3.1. De l'image hyperspectrale aux chemins de couleur

Les données hyperspectrales de la miniature ont été enregistrées sur le domaine 400-800 nm. La figure 25 présente la restitution de l'image couleur correspondante. Il est important de préciser que la très bonne résolution spectrale est obtenue au détriment de la résolution spatiale. Comme illustré sur la figure 25, à chaque pixel correspond un spectre de réflectance à partir duquel les coordonnées CIELab peuvent être calculées pour un illuminant et un observateur standards. Nous avons choisi ici l'illuminant D65 et l'observateur défini par la CIE en 1931.

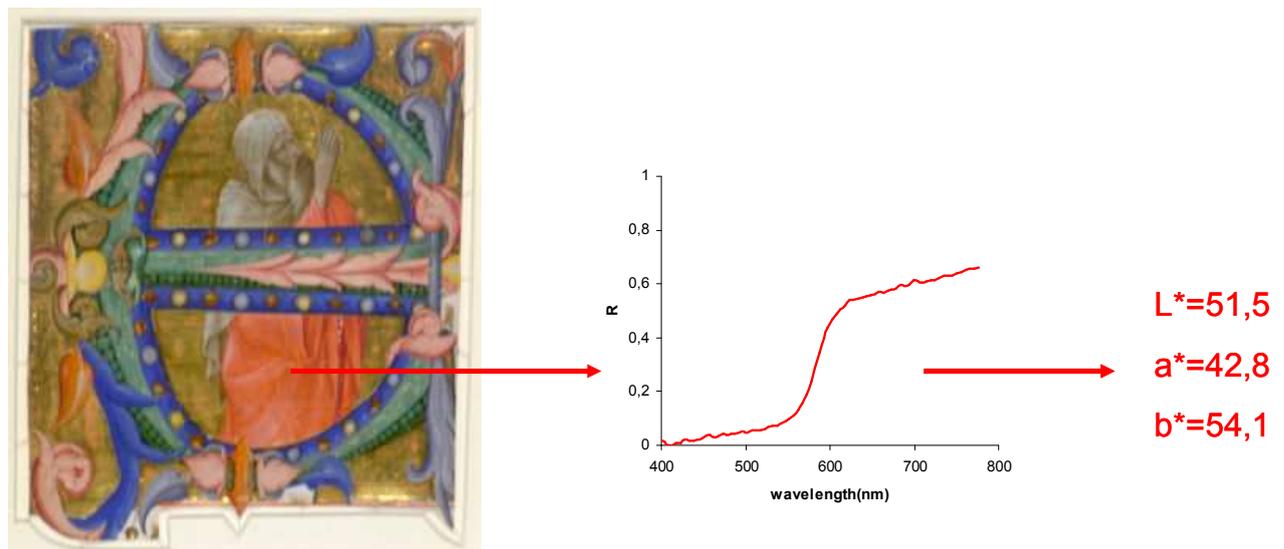


Figure 25 : Restitution de l'image à partir des données hyperspectrales (résolution spatiale médiocre). Pour chaque pixel, le spectre de réflectance est enregistré et les coordonnées colorimétriques peuvent être calculées (Illuminant D65 – Observateur CIE1931).

La première étape de l'analyse colorimétrique est de sélectionner des zones d'intérêt de l'image (ici la « robe rouge », les « feuilles rouges » ou les « feuilles roses »). Cette première segmentation de l'image peut être réalisée en utilisant le « cube de données » que constitue l'image hyperspectrale [Delaney10] afin de séparer les pixels selon leur signature spectrale.

Une fois les pixels d'une zone d'intérêt sélectionnés, les coordonnées CIELab sont calculées pour chacun de ces pixels. Un nuage de points est obtenu dans l'espace CIELab comme l'illustre la figure 26 pour la robe rouge du prophète.

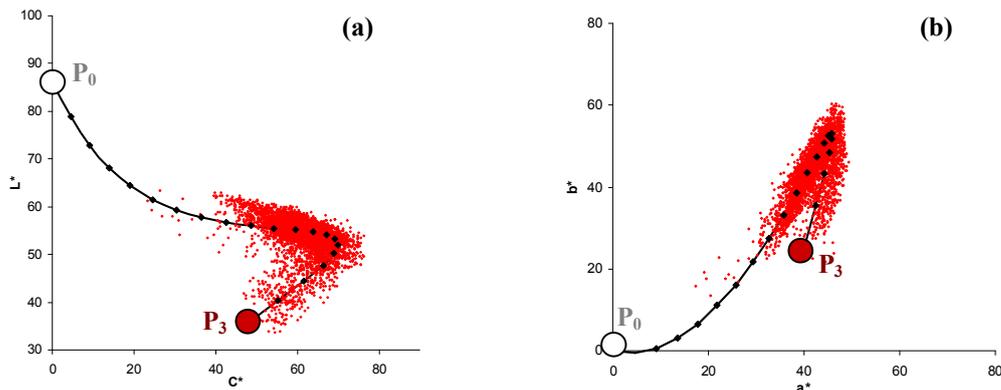


Figure 26 : Coordonnées CIELab **(a)** dans le plan (C^*, L^*) , **(b)** dans le plan (a^*, b^*) .

Points rouges : Coordonnées colorimétriques de la « robe rouge » du prophète.

Courbe noire : Courbe de Bézier cubique.

L'objectif est ensuite de simplifier ce nuage de points par un chemin de couleur. Dans notre exemple, nous choisissons une courbe paramétrique de Bézier cubique :

$$B(t) = (1-t)^3 P_0 + 3(1-t)^2 t P_1 + 3(1-t) t^2 P_2 + t^3 P_3 \quad (38)$$

où $t \in [0,1]$ et P_0, P_1, P_2 et P_3 sont 4 points de l'espace CIELab.

La courbe commence par le point P_0 avec P_0P_1 comme tangente et finit en P_3 avec P_2P_3 comme tangente. P_0 et P_3 sont fixés ; P_1 et P_2 sont obtenus par minimisation de $\sum_i \Delta E_i$ où ΔE_i est l'écart de couleur entre les coordonnées colorimétriques du pixel i et le point le plus proche de la courbe. Pour la robe rouge du prophète, nous choisissons P_0 comme un point achromatique ($a^* = 0, b^* = 0$) présentant le maximum de clarté de la miniature ($L^* = 86$) tandis que P_3 ($L^* = 35, a^* = 40, b^* = 25$) correspond à l'un des pixels les plus sombres de la robe.

Une première utilisation possible d'une telle courbe est de simplifier l'image dans le but par exemple de la compresser. Chaque pixel est contraint d'avoir des coordonnées colorimétriques sur le chemin de couleur. On peut ainsi attribuer aux pixels les coordonnées colorimétriques du point de la courbe le plus proche d'un point de vue colorimétrique (plus petit écart de couleur ΔE). Une fois le pixel associé à un chemin de couleur, il peut être encodé par une seule valeur (paramètre t de l'équation (38)) au lieu des trois coordonnées colorimétriques de l'image initiale. Le résultat de l'image compressée obtenue par simplification uniquement de la robe rouge est présenté sur la figure 27-b et peut être comparée avec l'image originale (Fig. 27-a).

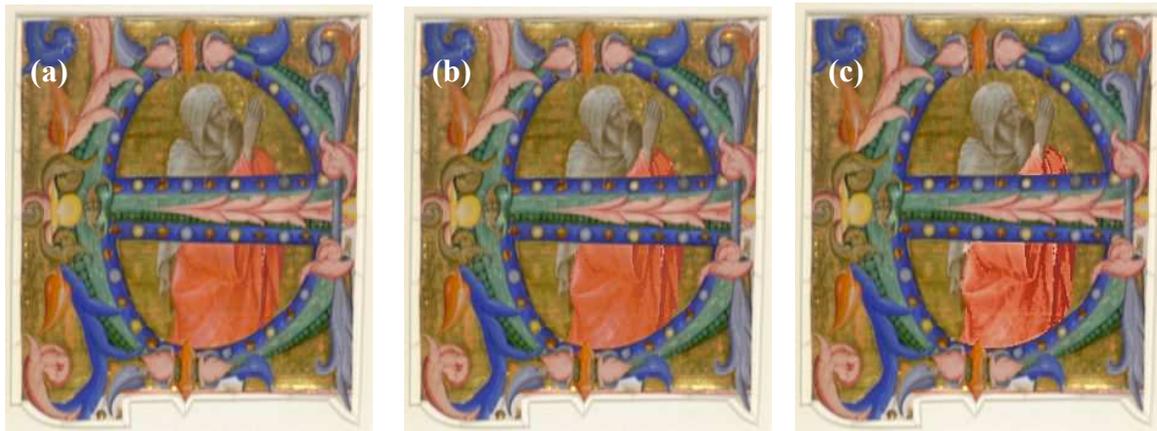


Figure 27 : Restitution de l'image hyperspectrale.

(a) Couleurs originales.

(b) Couleurs «simplifiées» pour la « robe rouge » (cf. Fig. 26 et Eq. (38)).

(c) Couleurs «modifiées» pour la « robe rouge » avec l'hypothèse d'une superposition d'une laque rouge sur un fond blanc (cf. Fig. 30 et Eq. (A9)).

Cette simplification des coordonnées colorimétriques en une seule courbe paramétrique ouvre la voie à de nombreuses transformations de couleur. Un des points P_i ou le paramètre t du chemin de couleur peut être modifié sans perdre la cohérence colorimétrique. A titre d'exemple, la figure 28 montre les effets de contraction de la courbe vers ses extrémités P_0 et P_3 . Au lieu de remplacer chaque pixel par le point $B(t)$ le plus proche de la courbe, on lui attribue le point $B(1-a(1-t))$ (contraction vers P_3 – Fig. 28-a,b,c avec $a = 0.75, 0.5$ et 0.25 respectivement) ou le point $B(at)$ (contraction vers P_0 – Fig. 28-d,e,f avec $a = 0.75, 0.5$ et 0.25 respectivement).



Figure 28 : Restitution de l'image hyperspectrale avec modifications des couleurs de la « robe rouge ».

(a,b,c) Contraction des coordonnées colorimétriques vers la couleur rouge (point P_3) pour différents coefficients de contraction : 0.75, 0.5, 0.25 respectivement.

(d,e,f) Contraction des coordonnées colorimétriques vers l'extrémité blanche (point P_0) pour différents coefficients de contraction : 0.75, 0.5, 0.25 respectivement.

3.2. Comparaison avec des modèles optiques

L'intérêt de l'imagerie hyperspectrale est d'avoir accès aux spectres pour tous les pixels sélectionnés. Des modèles optiques peuvent être appliqués sur ces spectres. Dans l'exemple étudié, nous utilisons le modèle de Kubelka-Munk présenté en annexe.

Laque rouge sur fond blanc

Nous testons en premier lieu l'hypothèse que les couleurs de la robe rouge sont obtenues en superposant une laque rouge sur un fond blanc. Nous utilisons l'équation (A9) en choisissant la réflectance du fond R_g comme celle d'un blanc achromatique et la réflectance R_∞ comme celle d'un point parmi les plus sombres de la robe et correspondant à la réflectance d'une laque rouge (Figure 29-a). L'équation (A9) permet de calculer la réflectance pour n'importe quelle épaisseur optique Sh avec S le coefficient de rétrodiffusion et h , l'épaisseur de la couche considérée. L'épaisseur optique est supposée indépendante de la longueur d'onde et est le paramètre descriptif du chemin de couleur défini par le modèle.

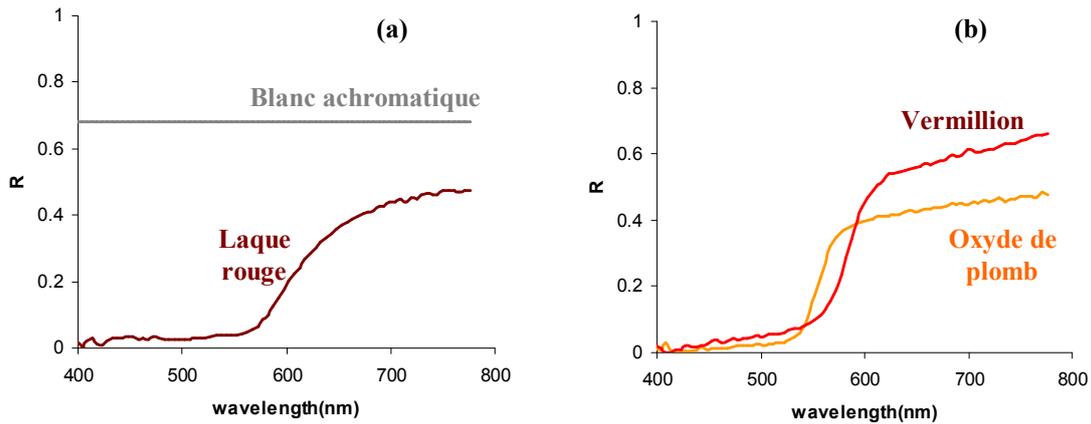


Figure 29 : Spectres de réflectance.

- (a) Blanc achromatique et laque rouge de la « robe rouge ».
- (b) Vermillion de la « robe rouge » et oxyde de plomb des « feuilles rouges ».

Le chemin colorimétrique avec l'hypothèse d'une laque rouge sur un fond blanc est représenté sur la figure 30. Malgré un accord plutôt satisfaisant avec les données mesurées dans le plan (C^*, L^*) , on distingue un très net décalage dans le plan chromatique (a^*, b^*) .

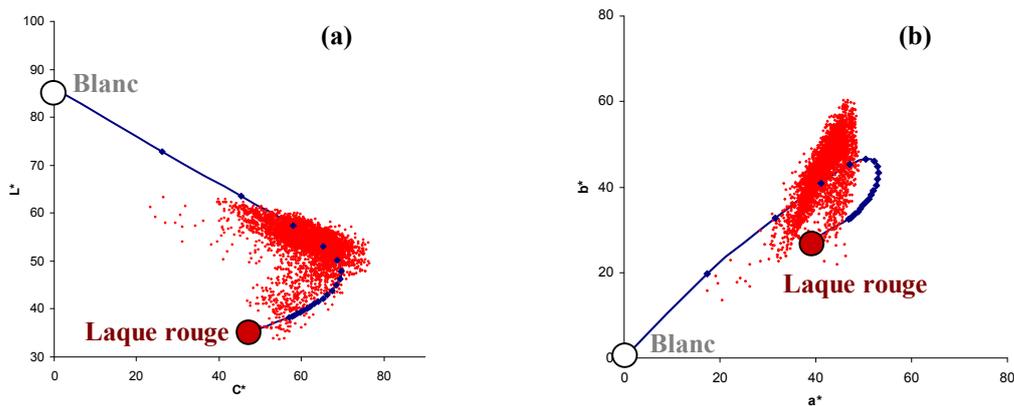


Figure 30 : Coordonnées CIELab (a) dans le plan (C^*, L^*) , (b) dans le plan (a^*, b^*) .

Points rouges : Coordonnées colorimétriques des pixels de la « robe rouge » du prophète.

Courbe en bleu : Variation colorimétrique avec l'hypothèse d'une laque rouge sur un fond blanc (Eq. (A9) avec les spectres de la figure 29-a en paramètres d'entrée).

Si l'on contraint les pixels à être sur cette nouvelle courbe colorimétrique, l'apparence visuelle avec les couleurs modifiées de la robe rouge sont présentées sur la figure 27-c. Comparée à l'image originale, nous pouvons clairement voir la différence de modulation de la couleur qu'induit l'hypothèse testée.

Laque rouge mixée avec un pigment blanc

Nous testons à présent l'hypothèse d'un mélange entre une laque rouge et un pigment blanc. Nous utilisons l'équation (A11) en choisissant les réflectances présentées sur la figure 29-a comme paramètres d'entrée. La concentration relative entre les deux constituants du mélange est le paramètre descriptif du chemin de couleur obtenu avec cette hypothèse et représenté sur la figure 31. Ce chemin ne correspond pas du tout à la variation de couleur observée sur la « robe rouge ». En revanche, cette hypothèse semble raisonnable pour expliquer la modulation des couleurs sur les « feuilles roses ».

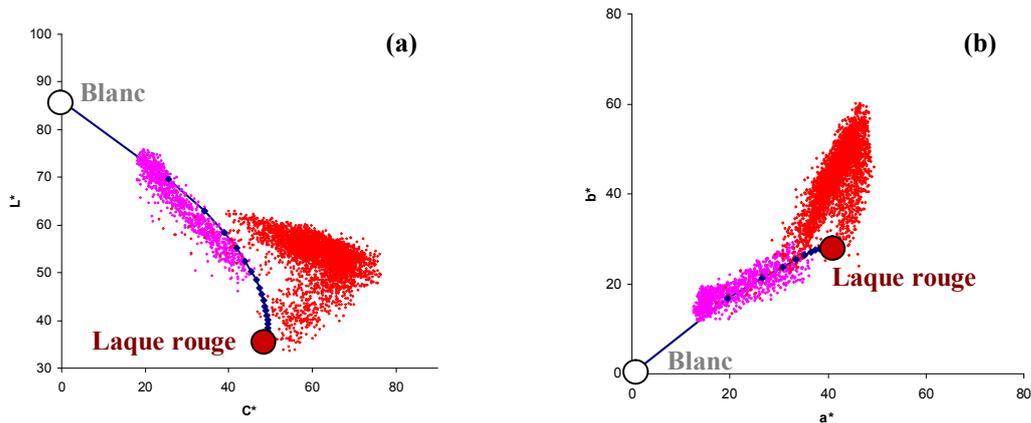


Figure 31 : Coordonnées CIELab **(a)** dans le plan (C^*, L^*) , **(b)** dans le plan (a^*, b^*) .

Points rouges : Coordonnées colorimétriques des pixels de la « robe rouge » du prophète.

Points roses : Coordonnées colorimétriques des pixels des « feuilles roses ».

Courbe en bleu : Variation colorimétrique avec l'hypothèse d'une laque rouge mélangée avec un pigment blanc (Eq. (A11) avec les spectres de la figure 29-a en paramètres d'entrée).

Variations de couleur pour la « robe rouge » et les « feuilles rouges »

Expliquer la modulation de la couleur de la « robe rouge » et des « feuilles rouges » nécessite d'adopter des hypothèses de synthèse de couleur plus complexes. Les spectres correspondant aux couleurs présentant le plus fort chroma sont présentés sur la figure 29-b pour ces deux régions. Ces deux spectres sont sensiblement différents et peuvent être attribués au vermillon pour la « robe rouge » et à l'oxyde de plomb pour les « feuilles rouges ». Pour l'obtention des différentes couleurs, nous pouvons imaginer l'association de ces pigments rouges avec la laque rouge et un pigment blanc. Nous présentons ici une hypothèse acceptable d'un point de vue colorimétrique mais la réalité est probablement plus complexe.

Laque rouge mélangée avec un pigment rouge (vermillon ou oxyde de plomb)

Nous utilisons cette hypothèse pour les couleurs les plus sombres. L'équation (A11) s'applique en choisissant les réflectances présentées sur la figure 29-b pour les pigments rouges et sur la figure 29-a pour la laque rouge.

Couche translucide blanche sur un fond rouge (vermillon ou oxyde de plomb)

Nous utilisons cette hypothèse pour les couleurs les plus claires. L'équation (A9) s'applique en choisissant les réflectances des pigments rouges (Fig. 29-b) pour R_g et la réflectance du blanc achromatique (Fig 29-a) pour R_∞ .

Les résultats sont présentés sur la figure 32 et comparés avec les données expérimentales.

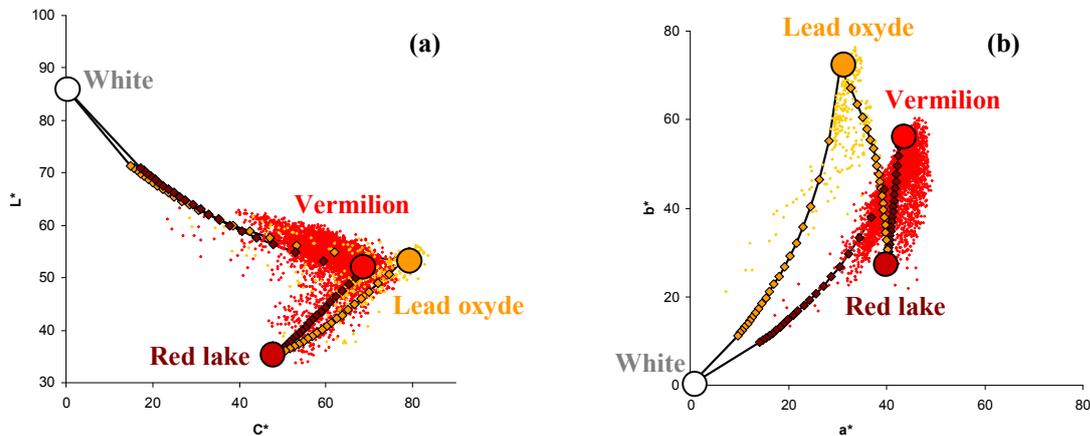


Figure 32 : Coordonnées CIELab **(a)** dans le plan (C^* , L^*), **(b)** dans le plan (a^* , b^*).

Points rouges : Coordonnées colorimétriques des pixels de la « robe rouge » du prophète.

Points jaunes : Coordonnées colorimétriques des pixels des « feuilles rouges ».

Courbes : Variations colorimétriques selon les hypothèses explicitées dans le texte.

Afin de visualiser la construction de la couleur de la « robe rouge » selon l'hypothèse retenue, la figure 33 présente la robe comme un fond vermillon uniforme (Fig. 33-a) et le même fond avec des rehaussements de blanc dans la même zone (Fig. 33-b). La figure 33-c est l'image originale. Comparée à la figure 33-b, l'assombrissement de certaines parties par la laque rouge a été ajouté.

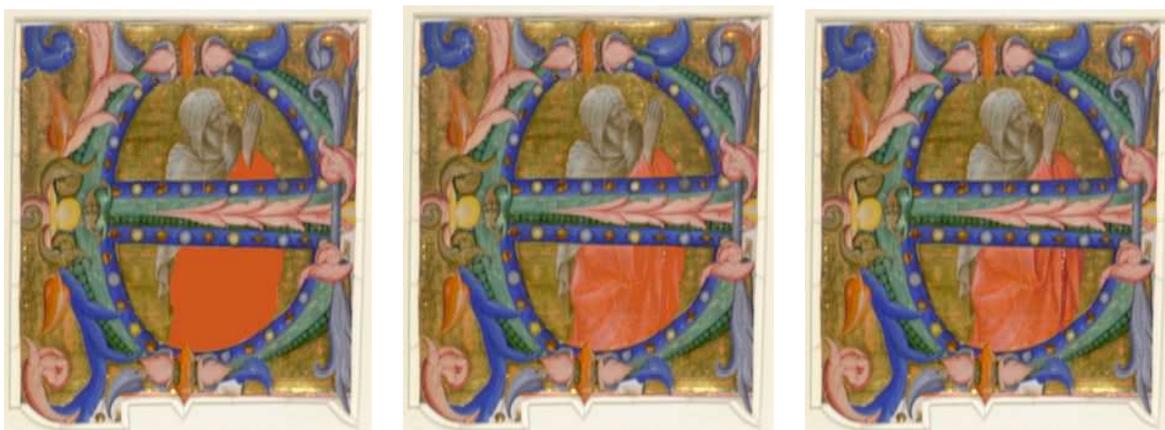


Figure 33 : Restitution de l'image hyperspectrale avec modifications des couleurs de la « robe rouge ».

(a) Couleur vermillon uniforme.

(b) Fond vermillon avec des rehaussements de blanc.

(c) Image originale (avec l'assombrissement par de la laque rouge).

Les comparaisons colorimétriques présentées sur les figures 30, 31 et 32 sont bien sûr qualitatives car la dispersion des nuages de points autour des courbes colorimétriques n'est pas négligeable et car la façon de moduler les couleurs par le peintre est sans doute beaucoup plus complexe que celle décrite par les modèles simplifiés. Cependant, certaines conclusions sur la technique picturale peuvent être établies. Les couleurs des « feuilles roses » sont probablement obtenues par mélange d'une laque rouge avec un pigment blanc. Les couleurs de la « robe rouge » et des « feuilles rouges » ne sont pas obtenues simplement en appliquant une laque rouge sur un fond blanc. Un autre pigment est impliqué : le vermillon pour la « robe rouge » et l'oxyde de plomb pour les « feuilles rouges ». Il semble enfin que la même laque rouge soit utilisée pour obtenir les couleurs les plus sombres de toutes les parties rouges de la miniature.

Pour cette étude, nous avons présenté des « chemins de couleurs » qui correspondent à des changements d'un seul paramètre physique. Nous avons testé deux modèles optiques, dérivés de la théorie de Kubelka-Munk, pour simuler les réflectances (et par conséquent les coordonnées colorimétriques) pour une couche translucide et pour un mélange entre deux pigments. Ici, le paramètre « physique » est respectivement l'épaisseur optique de la couche et la concentration pigmentaire. Bien sûr, des modèles plus complexes peuvent aussi être testés. De plus, la méthodologie adoptée peut être généralisée à des « étendues colorimétriques » pour lesquelles deux paramètres physiques changent. Nous avons présenté les variations de couleurs sur une miniature mais des applications dans d'autres domaines que celui de la conservation des œuvres d'art peuvent être trouvées, par exemple, l'étude des ombres ou des brillances d'objets avec une couleur uniforme.

Conclusion

Ces dernières années, les moyens de mesures spectrales se sont largement développés. Les systèmes de mesure de réflectance par fibre optique (Fiber Optics Reflectance Spectroscopy) permettent des mesures sans contact et sur des gammes spectrales pouvant être très larges (350-2500 nm pour le système utilisé au département recherche de la National Gallery de Washington). En outre, l'imagerie hyperspectrale permet de faire des mesures spectrales non plus ponctuelles mais sur une image entière. Ces améliorations métrologiques offrent des possibilités évidentes d'analyse : la reconnaissance de matériaux en particulier à l'aide des bandes d'absorption sur tout le domaine d'analyse et la segmentation d'image à partir de ces signatures spectrales.

Néanmoins, les outils d'analyse adaptés sont encore peu développés. Le présent chapitre propose quelques solutions pour aider à l'interprétation des données spectrales et colorimétriques pour des domaines de recherche variés mais aussi pour des applications très pratiques. Ainsi, dans les logiciels parmi les plus utilisés pour élaborer un document ou un diaporama pour une présentation, les principes de sélection ou de mélange des couleurs y sont rudimentaires. Il est difficile par exemple de trouver un bleu de même clarté qu'un jaune préalablement sélectionné. De même, vous pouvez mélanger (par transparence) du jaune et du bleu mais vous obtenez uniquement le résultat de la synthèse additive, c'est-à-dire du gris. La généralisation des lois de mélange et l'exploitation de l'aspect tridimensionnel de la couleur, comme présentées dans ce chapitre, permettrait de surmonter relativement facilement ces limitations regrettables étant donnée l'omniprésence des images numériques.

Références

- [Delaney10] J.K. Delaney, J.G. Zeibel, M. Thoury, R. Littleton, K.M. Morales, M. Palmer, E.R. De la Rie, A. Annhœnigswald, *Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso's Harlequin musician: mapping and identification of artist materials in situ*, Appl. Spectrosc. **64** (2010) 584-594.
- [D'Zmura97] M. D'Zmura, P. Colantoni, K. Knoblauch, B. Laget, *Color transparency*, Perception **26** (1997) 471-492.
- [Elias06] M. Elias, L. Simonot, *Separation between the different fluxes scattered by art glazes: Explanation of the special color saturation*, Appl. Opt. **45** (2006) 3163-3172.
- [Hébert08] M. Hébert, R. Hersch, L. Simonot, *Spectral prediction model for piles of nonscattering sheets*, J. Opt. Soc. Am. A **25** (2008) 2066-2077.
- [Kubelka31] P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Zeitschrift für technische Physik **12** (1931) 593-601.
- [Kuehni08] R.G. Kuehni, A. Schwarz, *Color Ordered A Survey of Color Systems from Antiquity to the Present*, (Oxford university press, 2008).
- [Latour09] G. Latour, M. Elias, J.M. Frigerio, *Determination of the absorption and scattering coefficients of pigments: application to the identification of the components of pigment mixtures*, Appl. Spectrosc. **63** (2009) 604-610.
- [Levinson05] R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, *Solar spectral optical properties of pigments – Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements – Part II: survey of common colorants*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **89** (2005) 319–389.
- [Lewandowski06] A. Lewandowski, M. Ludl, G. Byrne, G. Dorffner, *Applying the Yule-Nielsen equation with negative n*, J. Opt. Soc. Am. A **23** (2006) 1827-1834.
- [Murray36] A. Murray, *Monochrome reproduction in photoengraving*, J. Franklin Inst. **221** (1936) 721-744.
- [Neugebauer37] H. E. J. Neugebauer, *Die Theoretischen Grundlagen Des Mehrfarbendruckes*, Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie **36** (1937) 36-73.
- [Pallipurath16] A. Pallipurath, J. Skelton, P. Ricciardi, S. R. Elliott, *Estimation of semiconductor-like pigment concentrations in paint mixtures and their differentiation from paint layers using first-derivative reflectance spectra*, Talenta **154** (2016) 63-72.
- [Ricciardi09] P. Ricciardi, J.K. Delaney, L. Glinsman, M. Thoury, M. Facini, E.R. de la Rie, *Use of visible and infrared reflectance and luminescence imaging spectroscopy to study illuminated manuscripts: pigment identification and visualization of underdrawings*, Proc. SPIE **7391** (2009) 739106.

- [Ricciardi13] P. Ricciardi, J.K. Delaney, M. Facini, L. Glinsman, *Use of Imaging Spectroscopy and in situ Analytical Methods for the Characterization of the Materials and Techniques of 15th Century Illuminated Manuscripts*, J. of American institute of conservation **52** (2013) 13-29.
- [Sève09] R. Sève, *Science de la couleur : aspects physiques et perceptifs*, 2009 Chalagam Eds, Marseilles.
- [Simonot03] L. Simonot, M. Elias, Color change due to surface state modification, Col. Res. and appl. **28** (2003) 45-49.
- [Simonot04] L. Simonot, M. Elias, Color change due to a varnish layer, Col. Res. and appl. **29** (2004) 196-204.
- [Simonot05] L. Simonot, G. Ayats, La couleur entre lumière et ombre, catalogue de l'exposition "Lumière-Couleur – Dialogues entre art et science" – Cloître des Cordeliers à Paris du 15 juin au 15 juillet 2005, 88-91.
- [Simonot11] L. Simonot, M. Hébert, D. Dupraz, *Goniocolorimetry: from measurement to representation in the CIELAB color space*, Col. Res. and appl. **36** (2011) 169-178.
- [Simonot14] L. Simonot, M. Hébert, *Between additive and subtractive color mixings: intermediate mixing models*, J. Opt. Soc. Am. A **31** (2014) 58-66.
- [Simonot15] L. Simonot, M. Hébert, A. Poudret, logiciel *RGBTransparency*, dépôt à l'Agence pour la Protection des Programmes (DL 7182-01), France 2015. <http://rgbtransparency.edel.univ-poitiers.fr/>
- [Vargas01] W.E. Vargas, G.A. Niklasson, *Reflectance of pigmented polymer coatings: comparisons between measurements and radiative transfer calculations*, Appl. Opt. **40** (2001) 85-94.
- [Viggiano85] J. A. S Viggiano, *The Color of Halftone Tints*, Proc. TAGA **37** (1985) 647-661.
- [Yule51] J. Yule, W. Nielsen, *The penetration of light into paper and its effect on halftone reproduction*, in Proc. TAGA **3** (1951) 65-76.
- [Metelli74] F. Metelli, *The perception of transparency*, Scientific American **230** (1974) 91-98.

Contributions : sélection d'articles

G. Trumpy, D. Conover, L. Simonot, M. Thoury, M. Picollo, J.K. Delaney, *Experimental study on merits of virtual cleaning of paintings with aged varnish*, *Opt. Express* **23** (2015) 33836-33848.

To assess the accuracy of *virtual cleaning* of Old Master paintings (i.e. digital removal of discolored varnishes), a physical model was developed and experimentally tested using reflectance imaging spectroscopy on three paintings undergoing conservation treatment. The model predicts the reflectance spectra of the painting without varnish or after application of a new varnish from the reflectances of the painting with the aged varnish, given the absorption of the aged varnish and the scattering terms. The resulting color differences between the painting actually and virtually cleaned can approach the perceivable limit. Residual discrepancies are ascribable to spatial variations in the characteristics of the aged varnish (scattering, optical thickness) and the exposed painting (surface roughness).

L. Simonot, M. Hébert, *Between additive and subtractive color mixings: intermediate mixing models*, *J. Opt. Soc. Am. A* **31** (2014) 58-66. Selected by the editors for publication in the [Virtual Journal for Biomedical Optics](#) 9 (2014)

The color rendering of superposed coloring components is often an issue either to predict or to simulate the appearance of colored surfaces. In graphical software, for example, transparency options are available to display different layouts on top of each other. With two colored layers, tuning the transparency of the top layer enables transitioning continuously from the color of this top layer to the color of the bottom layer. However, these options based very often only on additive color mixing offer limited transitions between two base colors. It would be advantageous to introduce more advanced options, providing, for example, realistic renderings of superposed paint layers. This is the aim of the present study, where simple models are proposed to create intermediate configurations between additive and subtractive color mixings. These models rely on the spectral power distribution of a finite set of primaries with given proportions. They may be extended to RGB color reflective or transmissive systems if the red, green, and blue wavebands do not overlap each other. An additional parameter is introduced to tune the proportions of additive and subtractive mixings, each type of mixing being based on its set of primaries. Various simulations of color mixings are presented, illustrating the possibilities offered by this model in addition to those permitted by the purely additive and subtractive mixings.

L. Simonot, M. Hébert, D. Dupraz, *Goniocolorimetry: from measurement to representation in the CIELAB color space*, *Col. Res. and application* **36** (2011) 169-178.

The classical definitions of color are well adapted to diffusing objects, whose color is almost independent of the viewing angle, and to very glossy object observed in the specular direction in respect to the light source. For glossy or iridescent objects, the color is difficult to characterize due to its dependence on the viewing direction. In order to cope with such objects and to represent their angle-dependent colors in a colorimetric space, we adapt the CIELAB space to “goniolorimetric” measurements. A crucial point when defining this space is the statement of the viewing solid angle. First, we suggest performing a BRDF measurement at high angular resolution in order to characterize the gloss of the specimen. Then, since for the definition of colors the CIE recommends cones of half-angle of 2° or 10°, we propose to convert the measured BRDF into a reflectance factor defined in respect to these solid angles. This procedure is eased by a planar multispectral image of the BRDF, where solid angles are specified by the pixel size. At last, the reflectance factors are converted into CIELAB coordinates. By using this procedure, the perfect white diffuser but also the perfect mirror can be represented in this colorimetric space.

L. Simonot, M. Elias, *Color change due to a varnish layer*, Col. Res. and appl. **29** (2004) 196-204.

The presence of a varnish layer modifies the light scattered and reflected by a painting. A general equation, valid for any bidirectional configuration, allows the expression between the final and initial diffuse reflectance by taking into account the influence of the different interfaces. This equation can be simplified to a homothetic relationship. In this case, the final colorimetric coordinates are directly expressed in terms of the initial coordinates. The results are then compared with the exact computations. Hue is not affected by the addition of a varnish. Lightness and chroma variations depend on the refractive index of the paint (n_p) to that of the varnish (n). If $n_p > n$, lightness and chroma increase. Conversely, if $n_p < n$, lightness always decreases, but chroma increases for light initial painting and chroma decreases for dark ones.

L. Simonot, M. Elias: *Color change due to surface state modification*, Col. Res. and appl. **28** (2003) 45-49.

The dependence of color on the surface state of an object is calculated in the context of spectrophotometric measurements in a back-scattering configuration. A modification of the surface roughness leads to a vertical shift of the reflectance spectrum. This translation is related, on a physical basis, to the relevant characteristic of the topography: the ratio h/l (ie, r.m.s. roughness/surface correlation length). Changes in $L^*a^*b^*$ colorimetric coordinates associated with this translation are computed. Finally, the color change ΔE is related to the surface state modification via the ratio h/l . Computations show that the color becomes lighter and less saturated when the surface becomes rougher. The color change is more important for dark or saturated initial objects, and also more important for a yellow surface than for a blue one. Finally, the minimum roughness modification that can induce a visible color change is determined. These results could be applied for industrial needs (quality control), or in the artistic field of conservation or restoration (to follow the color of paintings).

G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot, *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*, Appl. Spectrosc. **56** (2002) 1329-1336.

Fiber-optics reflectance spectroscopy is used to identify pigments in pictorial layers of works of art thanks to a spectra database of dry powdered mineral pigments. Measurements are noninvasive, without any contact, and can be implemented *in situ*, without moving the work of art under investigation from its conservation place. The experimental device, using the special back-scattering configuration, is briefly presented. The protocol leading to the constitution of the spectra database of dry mineral pigments is described. Unlike other studies, this protocol has been developed to emphasize multiple scattering of light by elementary pigments in comparison with specular reflection on the surface of the sample. In these conditions, the diffuse reflectance spectrum is the label of the mineral pigment. The numerical processing of pigment identification is detailed. Both the influences of the roughness of the studied surface and of a possible varnish layer are taken into account when numerical identification is implemented. Several applications on patrimonial works of art are reported.

CHAPITRE 4

Modélisation de la diffusion de la lumière dans un matériau opaque translucide selon une approche discrète

Introduction	115
1. Etat de l'art	116
2. Description générale du modèle	120
3. Découpage en six flux de la diffusion simple	122
3.1. Fonction de phase : définitions et propriétés	122
3.2. Différentes fonctions de phase	124
3.3. Découpage en deux ou six flux.....	125
4. Détermination de la réflectance totale par la méthode à deux flux	128
5. Résolution et résultats	131
5.1. Méthode de résolution.....	131
5.2. Vers une répartition continue à symétrie circulaire	132
5.3. Distributions de la réflectance $r_{20}(d)$	135
Conclusion	137
Références	138
Contributions : selection d'articles	141

Introduction

La modélisation de la diffusion multiple de la lumière doit prendre en compte la localisation spatiale des éléments diffusants, et la répartition angulaire des flux donnée par la diffusion simple. Le problème général étant complexe, de nombreuses méthodes de résolution ont été proposées selon des hypothèses simplificatrices. Nous avons souvent abordé cette problématique de diffusion multiple par des couches translucides (cf. la sélection d'articles en fin de chapitre). L'étude présentée ici n'a pas encore été soumise pour publication dans une revue à comité de lecture. En attendant, elle est déposée en archives ouvertes [Simonot14] et elle reprend quelques réflexions exposées dans d'autres articles, notamment [Simonot08].

Nous présentons une méthode originale basée sur la discrétisation des éléments diffusants supposés formés un réseau cubique, et sur le découpage en six flux de la lumière diffusée par une seule particule. Cette méthode à six flux avec discrétisation sur les trois dimensions spatiales peut être considérée comme une extension tridimensionnelle de la méthode de Kubelka [Kubelka48] (méthode à deux flux avec discrétisation sur une seule dimension spatiale). Avec un nombre de paramètres réduits pour décrire la diffusion simple (au minimum trois paramètres indépendants : probabilités d'absorption, de diffusion vers l'avant et vers l'arrière), ce nouveau modèle permet d'accéder à la répartition de la lumière diffusée latéralement dans le matériau.

1. Etat de l'art

Les matériaux translucides naturels ou synthétiques (tissus biologiques, peau humaine, émail des dents, végétaux, neige, cire, marbre, papier...) sont très fréquents et la simulation réaliste de la diffusion de la lumière par ces matériaux est une problématique importante dans de nombreux domaines (synthèse d'image, télédétection, prédiction couleur en impression, mesure et modélisation de l'apparence visuelle pour la cosmétique ou dans un but marketing...).

Ces matériaux sont constitués de particules ou centres diffusants. Après interaction avec une de ces particules, la lumière peut être en partie absorbée et en partie diffusée (diffusion simple), puis à nouveau diffusée par une particule voisine (diffusion multiple). L'aspect translucide des matériaux s'explique par la diffusion multiple dans l'épaisseur du matériau mais aussi latéralement. D'un point de vue métrologique, la PSF (*Point Spread Function*) du matériau quantifie la répartition latérale du flux diffusé pour un rayon lumineux incident impactant la surface en un point. Il est parfois plus pratique de manipuler la fonction de transfert de modulation, transformée de Fourier de la PSF. Cet outil est en particulier utilisé en impression [Rogers97] avec des PSF pour les papiers déterminés la plupart du temps de manière empirique sous la forme d'une Gaussienne [Yule67] ou d'une fonction exponentielle [Wakeshima68]. Une description plus générale est donnée par la BSSRDF (*Bidirectional Surface Scattering Reflectance Distribution Function* [Nicodemus77]), rapport entre la luminance en réflexion du matériau et l'éclairement reçu par celui. La BSSRDF dépend de la longueur d'onde, des directions d'incidence et d'observation (chacune définie par les deux angles, zénithal et azimutal) et des positions du point d'impact et du point de sortie de la lumière. En l'absence de diffusion latérale, point d'impact et point de sortie sont confondus, la PSF est impulsionnelle et la BSSRDF se résume à la BRDF (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*).

Pour une modélisation réaliste des matériaux, les interactions aux interfaces doivent bien sûr être prises en compte comme conditions aux limites. Mais cet aspect n'est pas abordé ici : nous considérons exclusivement les phénomènes d'absorption et de diffusion dans le volume du matériau. En outre, nous supposons qu'il n'y a pas de relation de phase entre deux rayons diffusés consécutifs (régime de diffusion multiple incohérente). Nous supposons enfin que la lumière incidente est non polarisée et négligeons tout effet de polarisation par diffusion.

La diffusion simple décrit à la fois la proportion de lumière absorbée et diffusée par une particule unique mais aussi, par le biais de la fonction de phase, la répartition angulaire du flux diffusé. Dans l'approche électromagnétique de Mie [Bohren83, Born99], la diffusion simple est traduite comme un phénomène de diffraction d'une onde plane par une particule sphérique. Mais les matériaux réels présentent souvent une forte dispersion en taille et en forme des particules diffusantes. C'est pourquoi, plutôt que la théorie de Mie, des fonctions de phase empiriques et paramétriques (e.g. Henyey-Greenstein [Henyey41]) sont davantage utilisées afin de décrire le comportement moyen en diffusion simple de ces particules.

Modéliser la diffusion multiple revient à faire un bilan des flux absorbés et diffusés en y introduisant des caractéristiques de la diffusion simple. Il y a deux grands moyens pour y parvenir : soit simuler ces événements de manière probabiliste par des techniques de type Monte-Carlo, soit résoudre l'équation de transfert radiatif (ETR) [Chandrasekhar60]. La première est souvent extrêmement couteuse en temps de calcul mais parfois la seule solution envisageable notamment dans le cas de géométries complexes. Pour des géométries simples, en particulier pour des matériaux homogènes arrangés en une superposition de couches, la résolution de l'ETR est privilégiée. Cette dernière a une expression intégro-différentielle qui

prend en compte la position spatiale du flux mais aussi les directions des flux incidents et diffusés. L'ETR étant complexe à résoudre dans le cas général, il existe un très grand nombre de techniques de résolution et d'approximations.

Une première approche est de ne pas tenir compte de la diffusion latérale et donc de ramener le problème à une seule dimension spatiale selon la profondeur (en z).

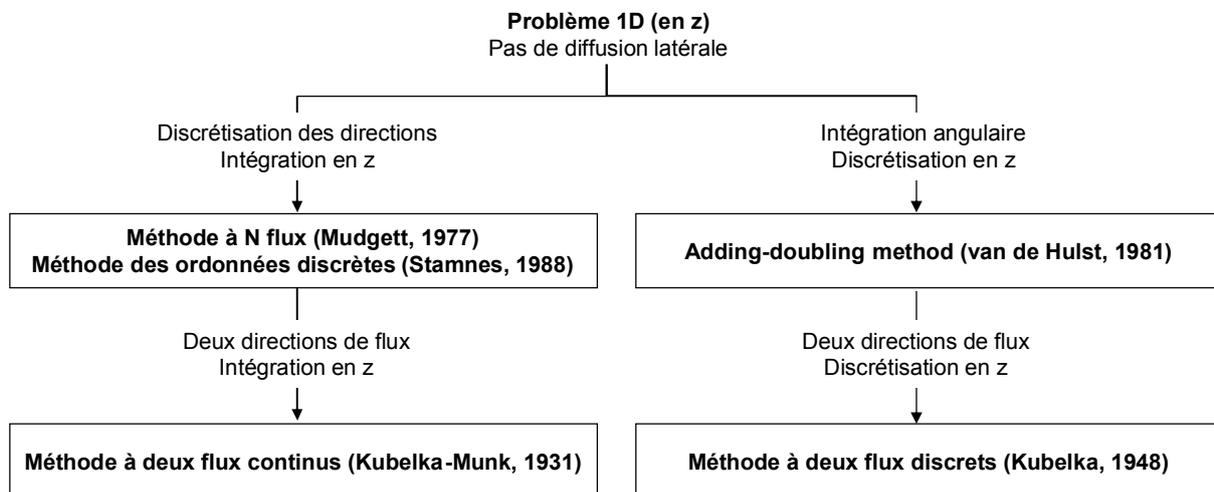


Figure 1 : Quelques grandes familles de résolution de l'ETR sans prise en compte de la diffusion latérale (schéma non exhaustif).

Sous cette forme, une première technique de résolution consiste à discrétiser les directions des flux en N angles solides et à intégrer en z . Ce modèle à N -flux a été initialement proposé par Mudgett [Mudgett71] dans le cas d'une diffusion isotrope en azimuth, et généralisé par Stamnes [Stamnes88] sous le nom de méthode aux ordonnées discrètes. Pour $N=2$, on considère seulement deux flux hémisphériques, l'un montant, l'autre descendant. La méthode à deux flux correspond donc au modèle de Kubelka-Munk établi dès 1931 [Kubelka31] sous la forme d'un système de deux équations différentielles couplées, et dont la résolution offre une relation analytique très simple. Une autre technique de résolution, « the adding-doubling method » [van de Hulst81, Prah195], consiste au contraire en une discrétisation en épaisseur de la couche et en une intégration angulaire des flux. Enfin, il est possible de discrétiser à la fois en z et en direction. Proposée par Kubelka [Kubelka48], cette méthode consiste à modéliser le matériau en une superposition de couches diffusantes. La diffusion multiple y est alors décrite en termes de réflexions et transmissions multiples par ces couches. Ce modèle à deux flux, discret en z , peut être formalisé en utilisant des approches de type chaînes de Markov [Hébert07] ou marche aléatoire [Simon03]. La correspondance entre l'approche discrète de Kubelka et l'approche continue de Kubelka-Munk a été établie et discutée [Vöge07, Hébert08]. Enfin, des extensions du modèle à deux flux discret ont été proposées afin de modéliser des milieux particuliers en associant la réflectance et transmittance d'une couche aux fractions de diffusion vers le haut et vers le bas d'une particule, déduites de la diffusion simple [Melamed63, Mandelis90, Shkuratov99, Simonot08]. Ces modèles sont basés sur une forte approximation qui consiste à simplifier le problème tridimensionnel de la diffusion par une collection de particules en un problème unidimensionnel de couches diffusantes comme illustré sur la figure 2.

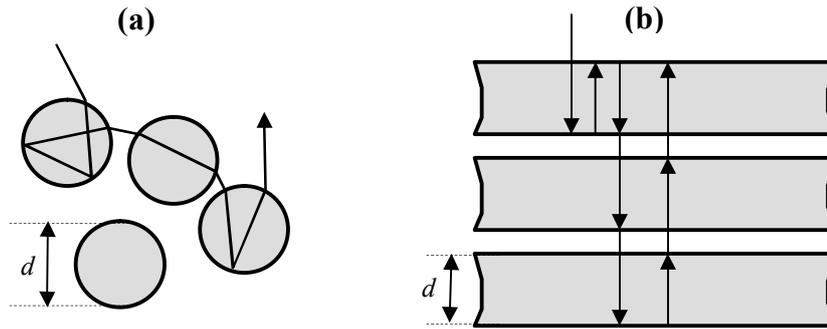


Figure 2 : Schémas de diffusion multiple de la lumière **(a)** dans un milieu particulaire (avec d , le diamètre moyen des particules diffusantes) **(b)** à travers une superposition de couches (avec d , l'épaisseur moyenne des couches diffusantes) d'après [Shkuratov99].

L'autre approche de résolution de l'ETR consiste à tenir compte de la diffusion latérale et doit donc prendre en compte l'aspect tridimensionnel du milieu. Sous cette forme, l'ETR présente cinq variables indépendantes (les variables spatiales x , y et z et les deux variables angulaires zénithale et azimutale).

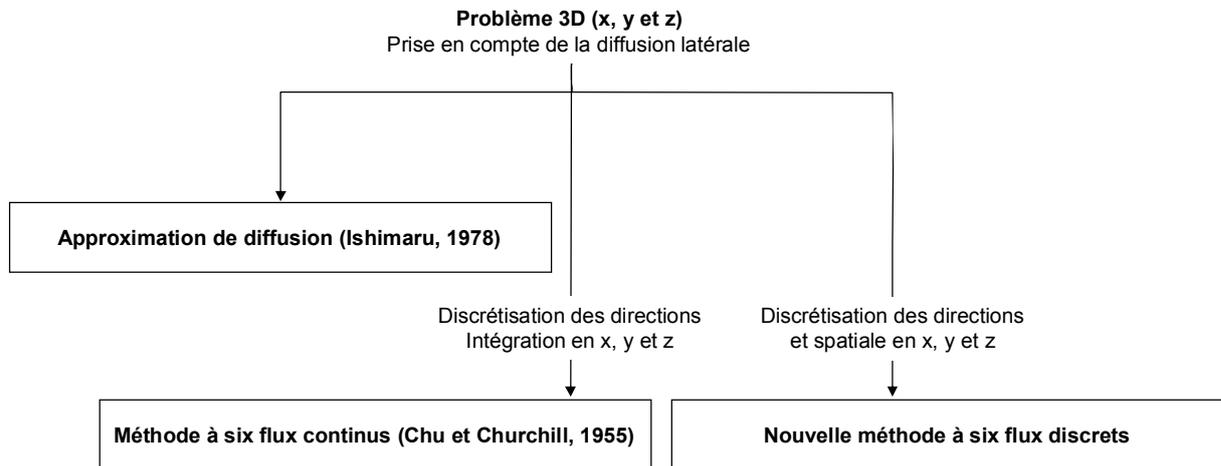


Figure 3 : Quelques grandes familles de résolution de l'ETR avec prise en compte de la diffusion latérale (schéma non exhaustif).

Afin de réduire le nombre de variables indépendantes, l'approximation de diffusion [Ishimaru78] est l'approche la plus courante. Celle-ci s'applique plutôt à des matériaux fortement diffusants pour lesquels la distribution de la lumière a tendance à devenir isotrope quand le nombre d'événements de diffusion à prendre en compte augmente. Ceci reste valable même si la source de lumière incidente et la diffusion simple sont très anisotropes. Des hypothèses simplificatrices sur l'expression de la luminance à l'intérieur du matériau permettent alors de simplifier l'ETR. La méthode du dipôle [Pharell92] consiste à positionner deux points sources de part et d'autre de l'interface supérieure : cette technique permet la résolution finale de l'ETR en tenant compte des conditions aux limites. Cette méthode (approximation de diffusion et méthode du dipôle) a été introduite par Jensen dans le domaine de la synthèse d'image en 2001 [Jensen01] et a révolutionné la façon de représenter des matériaux translucides. Il est intéressant de noter que ces modèles en synthèse d'image ont été étendus à la représentation de systèmes multicouches. Des relations identiques à celles de l'approche discrète de Kubelka [Donner05] ou de l'approche continue de Kubelka-Munk

[Hasan10] ont été obtenues mais dans l'espace fréquentiel (les multiplications de réflectances ou de transmittances devenant des produits de convolution).

Une autre méthode est de discrétiser les flux dans les six directions cartésiennes. L'ETR se simplifie alors en six équations différentielles couplées en x , y et z dont la résolution est souvent numérique, et est plus ou moins simple selon les hypothèses retenues. Cette approche proposée par Chu et Churchill en 1955 [Chu55] a été reprise, avec quelques variantes dans les hypothèses de diffusion, pour des domaines d'application variés : milieu particulaire dans l'infrarouge [Emslie73], tissus biologiques éclairés par un laser [Yoon87], impression sur papier [Mourad01], estimation de l'exposition dans un photoréacteur [Brucato06]. Ce modèle à six flux est une extension à trois dimensions du modèle unidimensionnel de Kubelka-Munk. Il faut noter qu'une simplification plus radicale consiste à utiliser directement le modèle de Kubelka-Munk non en z mais sur la seule dimension radiale afin de déduire la PSF de papiers pour l'impression [Oittinen82]. Cette approche a été largement discutée et adaptée de manière empirique par rapport à des mesures obtenues [Engeldrum95, Arney03, Coppel11].

Nous proposons ici une technique de résolution qui consiste en une généralisation à trois dimensions du modèle discret unidimensionnel de Kubelka. Il s'agit donc de discrétiser les flux à la fois spatialement et en direction. Pour être exploitable facilement, ce modèle nécessite de choisir une distribution régulière des éléments diffusants. L'arrangement choisi impose le nombre de directions de flux à considérer. En choisissant un réseau cubique, nous proposons ainsi un modèle à six flux avec une discrétisation en x , y et z .

Nous allons dans la partie suivante présenter le principe général du modèle. Dans la partie 3, le découpage en six flux de la diffusion simple est explicité avec l'exemple de la fonction de phase d'Henye-Greenstein. La détermination analytique de la réflectance totale par la méthode à deux flux de Kubelka, en tenant compte de la diffusion latérale est exposée dans la partie 4. Enfin, la répartition de la réflectance sur l'interface supérieure est calculée de manière littérale puis numérique pour un nombre fini d'événements de diffusion (en pratique 20). La technique de résolution est présentée dans la partie 5 ainsi que les résultats obtenus.

2. Description générale du modèle

Le tableau 1 résume les principales notations utilisées par la suite.

Diffusion simple / Probabilités pour une particule unique		
k	Probabilité d'absorption	} $k + s = 1$
s	Probabilité de diffusion	
f	Probabilité de diffusion vers l'avant	} $f + b + 4l = s$
b	Probabilité de diffusion vers l'arrière	
l	Probabilité de diffusion vers l'une des quatre directions latérales	
Diffusion multiple pour une couche		
r_L	Probabilité de réflectance totale pour une couche	
t_L	Probabilité de transmittance totale pour une couche	
Diffusion multiple pour un matériau semi-infini / Probabilités de réflectance sur l'interface supérieure pour N événements de diffusion pris en compte		
	$N = 1$	→ diffusion simple
	$N = \infty$	→ diffusion multiple totale
$r_N(i, j)$	Probabilité de réflectance au point de coordonnées (i, j) avec $(i, j) \in \mathbb{Z}^2$	
$\langle r_N(i, j) \rangle_{ i + j =d}$	Probabilité moyenne des réflectances $r_N(i, j)$ telles que $ i + j = d$	
$r_N(d)$	Probabilité de réflectance à la distance d du point d'impact $(0, 0)$ avec $d \in \mathbb{N}$	
r_N	Probabilité de réflectance totale sur l'ensemble de la surface	

Tableau 1 : Notations pour les différentes probabilités.

Nous décrivons un matériau diffusant opaque semi-infini en divisant le demi-espace en un réseau cubique discret aux nœuds duquel se trouvent des éléments diffusants supposés identiques (Figure 4-a). Connaissant la concentration volumique ρ de centres diffusants, le pas du réseau est alors égal à $1/\sqrt[3]{\rho}$.

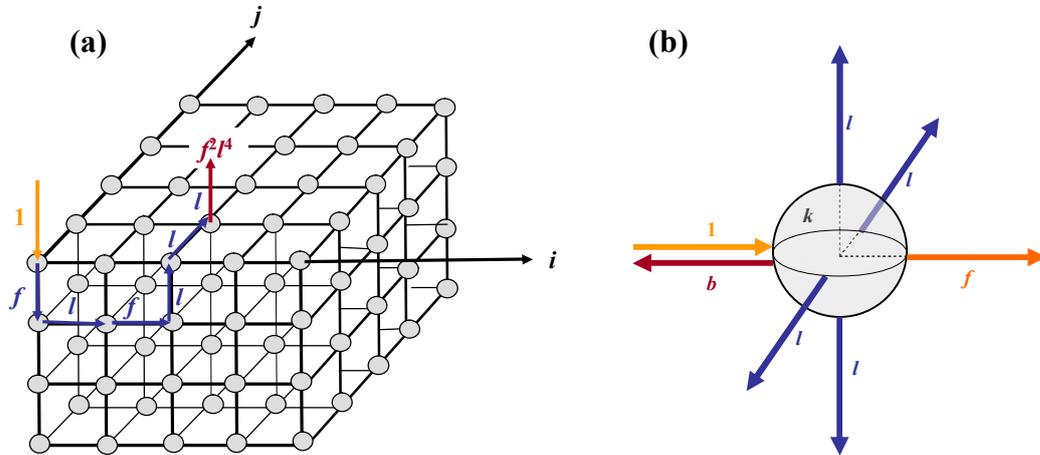


Figure 4 : (a) Réseau cubique au sommet duquel se trouvent les éléments diffusants. Exemple d'un chemin de diffusion avec les probabilités associées.

(b) Probabilités associées à la diffusion simple : absorption k , diffusion vers l'avant f , diffusion vers l'arrière b , diffusion latérale $4l$ avec $k + f + b + 4l = 1$.

On note (i, j) , les coordonnées des éléments diffusants sur l'interface supérieure et on suppose que la lumière est incidente au point $(0, 0)$.

Lorsque la lumière rencontre un élément diffusant, elle peut être absorbée selon la probabilité k ou diffusée selon la probabilité s avec $k + s = 1$. Pour décrire la diffusion simple, on divise l'espace en six directions (Figure 4-b). La lumière peut être diffusée vers l'avant selon la probabilité f , vers l'arrière selon la probabilité b ou vers l'une des quatre directions latérales selon la probabilité l . La symétrie généralement supposée de la diffusion simple par rotation autour de la direction d'incidence permet de choisir une probabilité l identique pour les quatre directions latérales. On a alors :

$$f + b + 4l = s \quad (1)$$

A partir du découpage de la diffusion simple, le principe consiste à comptabiliser l'ensemble des chemins possibles et leurs probabilités associées pour que la lumière entrant au point $(0, 0)$ en ressorte en un point quelconque (i, j) de l'interface supérieure. Un exemple est donné sur la figure 4-a. On peut de proche en proche déterminer les expressions des reflectances $r_N(i, j)$ après N événements de diffusion. L'obtention de la réflectance $r_\infty(i, j)$ sans approximation ($N = \infty$) ne semble pas possible de manière analytique. Le calcul récursif des expressions littérales de $r_N(i, j)$ est explicité pour $N = 5$, et appliqué pour $N = 20$ dans la partie 5.

3. Découpage en six flux de la diffusion simple

Les modèles à deux flux ou à six flux nécessitent préalablement de découper le flux diffusé par une particule unique. Ceci revient à intégrer angulairement la fonction de phase caractéristique de la diffusion simple.

3.1. Fonction de phase : définitions et propriétés

Le tableau 2 et la figure 5 précisent les notations utilisées pour définir les directions d'incidence \mathbf{i} et d'observation \mathbf{o} .

Vecteurs direction	
\mathbf{i}	direction d'incidence
\mathbf{o}	direction d'observation
\mathbf{n}	direction de référence
Pour chaque direction \mathbf{v}	
θ_v	angle zénithal
φ_v	angle azimutal
$d\omega_v$	angle solide élémentaire autour de la direction \mathbf{v}
Produits scalaires	
$\mu = \mathbf{i} \cdot \mathbf{o}$	
$\mu_i = \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta_i$	
$\mu_o = \mathbf{o} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta_o$	
$\mu_{lim} = \cos \theta_{lim} = \frac{N-2}{N}$	limitation du cône pour un découpage à N flux (cf. Figure 5-b)

Tableau 2 : Notations des différentes directions.

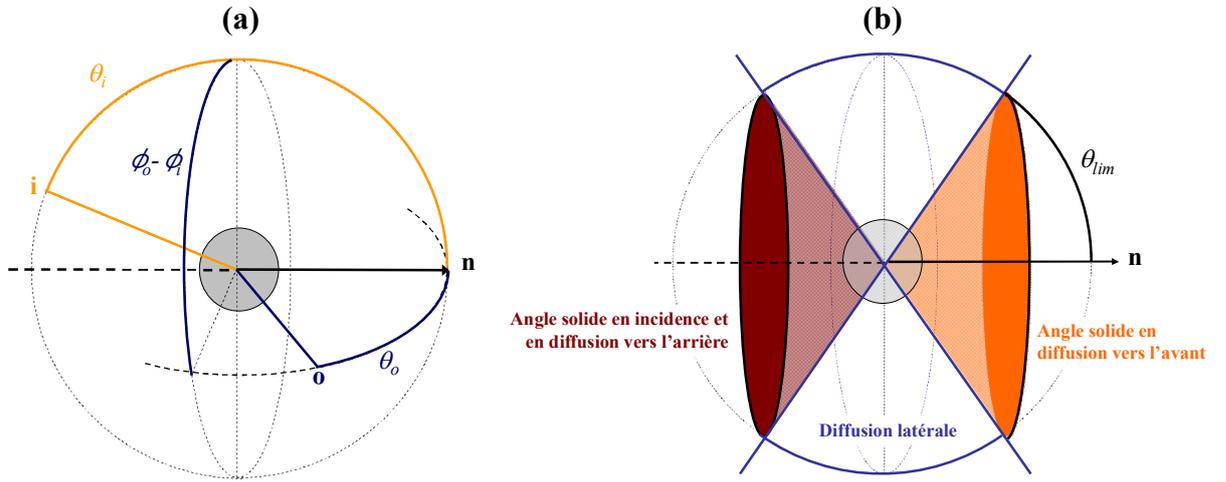


Figure 5 : (a) Schéma explicitant les directions d'incidence \mathbf{i} et d'observation \mathbf{o} par rapport à une direction de référence \mathbf{n} . (b) Schéma explicitant les angles solides considérés pour l'incidence, pour la diffusion vers l'avant et pour la diffusion vers l'arrière par rapport à une direction \mathbf{n} de référence.

L'indicatrice de diffusion $f(\mathbf{i}, \mathbf{o})$ d'une particule est définie comme le rapport entre l'intensité $I_d(\mathbf{i}, \mathbf{o})$ diffusée dans une direction \mathbf{o} pour une direction incidente \mathbf{i} et le flux total diffusé F_d :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}) = \frac{I_d(\mathbf{i}, \mathbf{o})}{F_d} \quad (2)$$

Par définition, l'indicatrice de diffusion est sans dimension, s'exprime en sr^{-1} et vérifie la relation suivante :

$$\int_{4\pi} f(\mathbf{i}, \mathbf{o}) d\omega_o = 1 \quad \forall \mathbf{i} \quad (3)$$

La fonction $f(\mathbf{i}, \mathbf{o})$ peut donc être interprétée comme une probabilité de diffusion. La fonction de phase $P(\mathbf{i}, \mathbf{o})$ correspond à une normalisation différente, rapport entre l'intensité $I_d(\mathbf{i}, \mathbf{o})$ diffusée et l'intensité $F_d / 4\pi$ diffusée pour un comportement isotrope, toutes choses égales par ailleurs. On a alors :

$$P(\mathbf{i}, \mathbf{o}) = 4\pi f(\mathbf{i}, \mathbf{o}) \quad (4)$$

La fonction de phase est sans dimension, sans unité et :

$$\int_{4\pi} P(\mathbf{i}, \mathbf{o}) d\omega_o = 4\pi \quad \forall \mathbf{i} \quad (5)$$

La plupart du temps, les particules considérées (typiquement des sphères) présentent une symétrie telle que la fonction de phase ne dépend que du produit scalaire $\mu = \mathbf{i} \cdot \mathbf{o}$. L'équation (5) pour la fonction $P(\mu)$ s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \int_{\mu=-1}^1 P(\mu) d\mu = 1 \quad (6)$$

3.2. Différentes fonctions de phase

La théorie de Mie est l'application des lois de l'électromagnétisme (équations de Maxwell) pour déterminer la diffusion de la lumière par une sphère d'indice de réfraction donné, éclairée par une onde incidente plane [Bohren83]. Pour des particules non absorbantes (d'indice réel) et de diamètres petits par rapport à la longueur d'onde (théorie de Rayleigh), la fonction de phase est relativement isotrope. Plus le diamètre augmente, plus la théorie de Mie prévoit une fonction de phase constituée de nombreux lobes et une diffusion vers l'avant plus importante. Lorsque le diamètre devient plus grand que la longueur d'onde, la lumière diffusée peut être déterminée dans le cadre de l'optique géométrique en considérant les réflexions/réfractions à la surface de la particule transparente [Simonot08]. La diffusion vers l'avant y est majoritaire. Dans une approche radiométrique, on peut aussi déterminer la fonction de phase d'une particule opaque Lambertienne. Dès les origines de la photométrie [Lambert1772], Lambert décrit comment une planète réfléchit la lumière du soleil et donne l'expression de cette fonction de phase permettant typiquement de calculer l'éclairement indirect apporté par la lune sur la terre. Dans ce cas, la rétro-diffusion est majoritaire.

La plupart des matériaux présentant une forte dispersion en forme et en taille des particules diffusantes, ce sont davantage des fonctions de phase décrivant le comportement « moyen » en diffusion simple qui sont utilisées. Il s'agit de fonctions de phase empiriques, décrites par un nombre réduit de paramètres. Une des plus usitées est celle de Henyey-Greenstein [Henyey41] dépendant du seul paramètre g avec $-1 \leq g \leq 1$:

$$P(\mu) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g\mu)^{3/2}} \quad (7)$$

g est appelé paramètre d'anisotropie et peut varier de $g = -1$ pour une diffusion strictement vers l'arrière à $g = 1$ pour une diffusion strictement vers l'avant. Le cas $g = 0$ correspond à une diffusion isotrope. Pour des valeurs de g opposées, les fonctions de phase sont symétriques par rapport au plan perpendiculaire à la direction d'incidence (Figure 6).

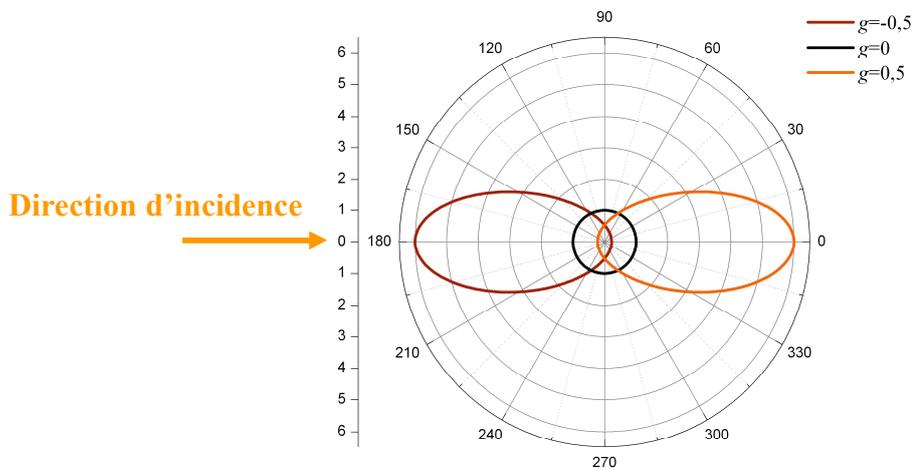


Figure 6 : Diagramme polaire de la fonction de phase d'Henyey-Greenstein (Equation (7)) pour $g = -0.5$, $g = 0$ et $g = 0.5$.

3.3. Découpage en deux ou six flux

On découpe l'espace en N parties égales d'angle solide $4\pi/N$. On en déduit la valeur μ_{lim} délimitant les angles solides (Figure 5-b) :

$$\mu_{lim} = \cos \theta_{lim} = \frac{N-2}{N} \quad (8)$$

Pour deux flux ($N=2$), l'espace est découpé en deux hémisphères tels que $\mu_{lim} = 0$.

Pour six flux ($N=6$), afin de conserver les symétries du réseau cubique, il faudrait en toute rigueur définir des angles solides coniques à base carrée. Pour simplifier les expressions, sans perdre la généralité du propos, nous choisissons pour les angles solides avant et arrière des cônes tels que $\mu_{lim} = 2/3$ (soit $\theta_{lim} \approx 48.2^\circ$), tandis que la diffusion latérale se déduit de la relation (1).

Pour une direction incidente collimatée, les fractions de diffusion vers l'avant $(f/s)_c$ et vers l'arrière $(b/s)_c$ se déterminent par simple intégration sur μ :

$$(f/s)_c = \frac{1}{2} \int_{\mu=\mu_{lim}}^1 P(\mu) d\mu \quad (9)$$

$$(b/s)_c = \frac{1}{2} \int_{\mu=-1}^{-\mu_{lim}} P(\mu) d\mu \quad (10)$$

Pour la fonction de phase d'Henye-Greenstein, les intégrales (9) et (10) conduisent aux expressions analytiques suivantes :

$$(f/s)_c = \frac{1-g^2}{2g} \left(\frac{1}{1-g} - \frac{1}{(1+g^2-2g\mu_{lim})^{1/2}} \right) \quad (11)$$

$$(b/s)_c = \frac{1-g^2}{2g} \left(-\frac{1}{1+g} + \frac{1}{(1+g^2+2g\mu_{lim})^{1/2}} \right) \quad (12)$$

La figure 7 présente le découpage de la diffusion simple dans le cas de la fonction de phase d'Henye-Greenstein en deux flux (Figure 7-a) et six flux (Figure 7-b) La fraction de diffusion vers l'avant augmente continument avec le paramètre g tandis que la diffusion latérale est maximale dans le cas isotrope ($g=0$) et diminue continument quand $|g|$ augmente.

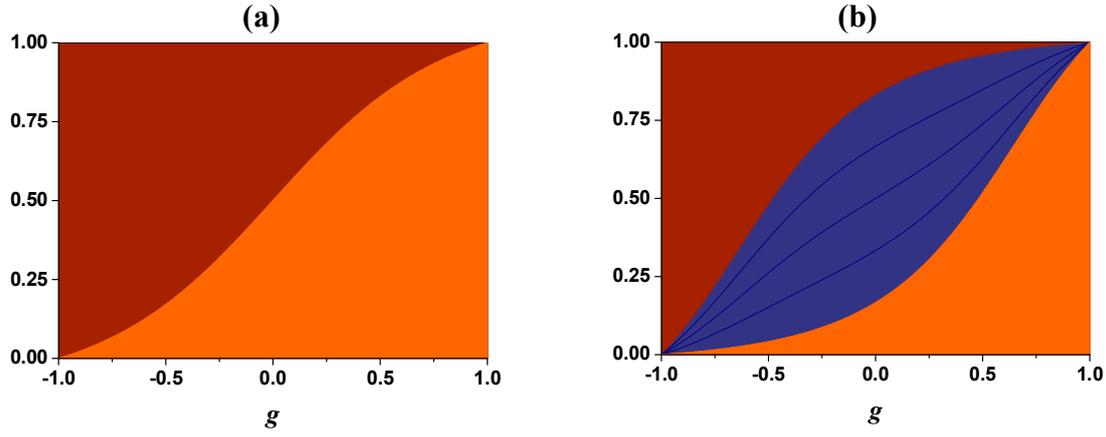


Figure 7 : Découpage de la diffusion simple pour la fonction de phase d'Henyey-Greenstein en fonction du paramètre g pour une lumière incidente collimatée. **(a)** Découpage en deux flux (**vers l'avant** (f/s)_c, **vers l'arrière** (b/s)_c). **(b)** Découpage en six flux (**vers l'avant** (f/s)_c, **vers l'arrière** (b/s)_c et **latéralement** $4(l/s)$ _c).

Toutefois, ce découpage ne convient pas aux modèles développés pour lesquels le flux incident n'est pas collimaté mais diffus. La lumière est supposée arriver de manière équiprobable dans le cône d'incidence d'angle solide $4\pi/N$. Le découpage du flux diffusé est plus complexe et nécessite d'exprimer les directions \mathbf{i} et \mathbf{o} en relation de l'axe photométrique nommé \mathbf{n} , selon la relation de géométrie sphérique suivante :

$$\mu = \mu_i \mu_o + \sqrt{1 - \mu_i^2} \sqrt{1 - \mu_o^2} \cos \varphi \quad (13)$$

avec $\mu_i = \mathbf{i} \cdot \mathbf{n}$, $\mu_o = \mathbf{o} \cdot \mathbf{n}$ et $\varphi = \varphi_o - \varphi_i$, l'angle azimutal entre les deux directions \mathbf{o} et \mathbf{i} .

La direction \mathbf{n} est prise comme la direction incidente moyenne. Pour la première diffusion, il s'agit de la normale de la surface supérieure (dirigée vers le bas). Pour les événements de diffusion suivants, il s'agit d'une arête du réseau cubique.

On introduit les fonctions de diffusion $h_f(\mu_i)$ et $h_b(\mu_i)$, probabilité de diffusion dans l'angle solide vers l'avant, respectivement vers l'arrière, pour une incidence μ_i donnée.

$$h_f(\mu_i) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mu_o = \mu_{lim}}^1 \int_{\varphi=0}^{2\pi} P\left(\mu_i \mu_o + \sqrt{1 - \mu_i^2} \sqrt{1 - \mu_o^2} \cos \varphi\right) d\mu_o d\varphi \quad (14)$$

$$h_b(\mu_i) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mu_o = -1}^{-\mu_{lim}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} P\left(\mu_i \mu_o + \sqrt{1 - \mu_i^2} \sqrt{1 - \mu_o^2} \cos \varphi\right) d\mu_o d\varphi \quad (15)$$

Enfin, nous obtenons les fractions f/s de diffusion vers l'avant et b/s de diffusion vers l'arrière en calculant, par intégration angulaire, la valeur moyenne des fonctions de diffusion $h_f(\mu_i)$ et $h_b(\mu_i)$ pour toutes les directions incluses dans l'angle solide d'incidence.

$$f/s = \frac{\int_{\mu_i = -1}^{-\mu_{lim}} h_f(\mu_i) d\mu_i}{1 - \mu_{lim}} \quad (16)$$

$$b/s = \frac{\int_{\mu_i = -1}^{-\mu_{lim}} h_b(\mu_i) d\mu_i}{1 - \mu_{lim}} \quad (17)$$

On déduit la diffusion latérale en utilisant une nouvelle fois la relation (1).

La figure 8 est l'équivalent pour un flux incident diffus de la figure 7. Les variations avec le paramètre g sont similaires mais les intégrations angulaires supplémentaires pour un flux diffus (Eqs. (14)-(17)) a tendance à atténuer l'anisotropie de la fonction de phase par rapport à l'équivalent pour une incidence collimatée. A titre d'exemple, pour $g = 0.5$, le découpage en deux flux est de 83% pour la diffusion vers l'avant et 17% pour la diffusion vers l'arrière pour une lumière incidente collimatée. Ce découpage devient 69% et 31% pour un éclairage incident diffus. Dans le cas du six flux, ce rééquilibrage se fait essentiellement en faveur de la diffusion latérale. Pour $g = 0.5$, le découpage est de 52%, 4% et 44% pour la diffusion respectivement vers l'avant, vers l'arrière et latérale dans le cas d'une incidence collimatée. Ce découpage devient 41%, 5% et 54% pour un éclairage diffus.

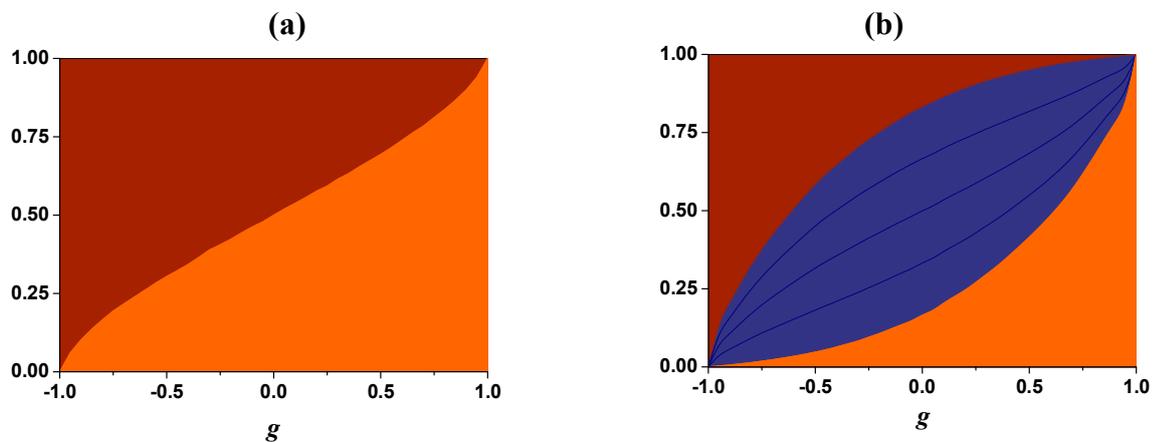


Figure 8 : Découpage de la diffusion simple pour la fonction de phase d'Henyey-Greenstein en fonction du paramètre g pour un flux diffus. **(a)** Découpage en deux flux (**vers l'avant f/s** , **vers l'arrière b/s**). **(b)** Découpage en six flux (**vers l'avant f/s** , **vers l'arrière b/s** et **latéralement $4l/s$**).

Par la suite, nous présentons les résultats pour trois cas typiques :

- Forte diffusion vers l'arrière ($g = -0,5$) : $f = 0.05s$, $b = 0.41s$, $4l = 0.54s$
- Diffusion isotrope ($g = 0$) : $f = b = l = s / 6$
- Forte diffusion vers l'avant ($g = 0,5$) : $f = 0.41s$, $b = 0.05s$, $4l = 0.54s$

4. Détermination de la réflectance totale par la méthode à deux flux

La réflectance totale r_∞ , rapport entre le flux total réfléchi et le flux incident, pourrait se calculer ainsi :

$$r_\infty = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} r_\infty(i, j) \quad (18)$$

Mais n'ayant pas accès à la répartition de la réflectance $r_\infty(i, j)$, il est nécessaire de procéder autrement pour déterminer la réflectance totale r_∞ . Pour cela, le réseau cubique (figure 4-a) est décrit comme une superposition de couches identiques (Figure 9).

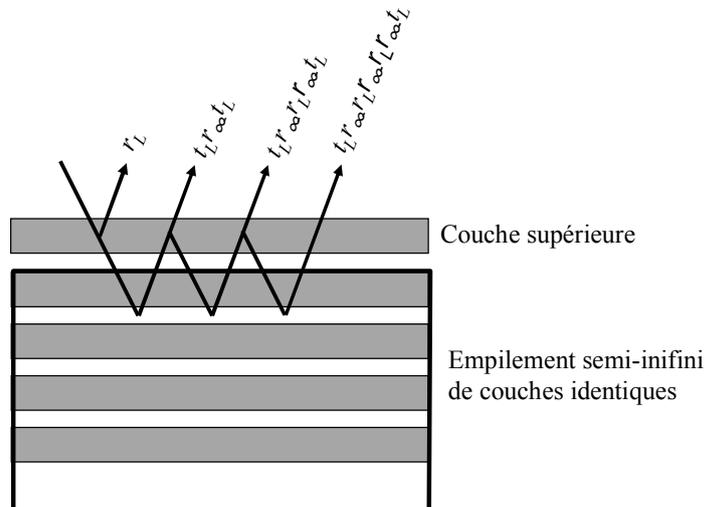


Figure 9 : Superposition infinie de couches identiques.

La réflectance r_L et la transmittance t_L d'une couche est déterminée selon le schéma de la figure 10 représentant les événements de diffusion successifs ayant lieu dans la couche mais sans préoccupation de la distribution latérale des flux diffusés.

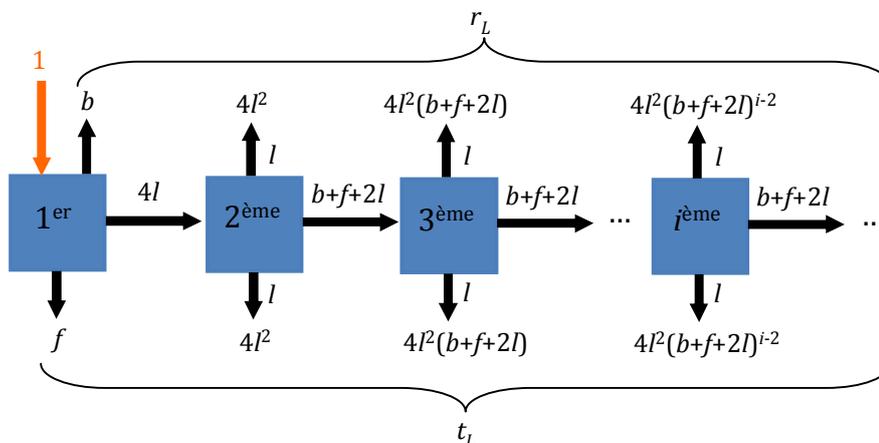


Figure 10 : Détermination de la réflectance r_L et de la transmittance t_L d'une couche seule (un carré représente le $i^{\text{ème}}$ événement de diffusion).

Pour un flux incident provenant de la couche, lors du $i^{\text{ème}}$ événement de diffusion ($i \geq 2$), la lumière émerge en réflectance dans une direction latérale selon une probabilité l . Il en est de même pour la transmittance. La lumière diffusée dans les quatre autres directions selon la probabilité $f+b+2l$ participe aux événements de diffusion ultérieurs à l'intérieur de la couche. En sommant l'ensemble des probabilités de rétrodiffusion, respectivement de transmission, on obtient la réflectance, respectivement la transmittance, de la couche :

$$r_L = b + 4l^2 \sum_{i=2}^{+\infty} (b + f + 2l)^{i-2} = b + \frac{4l^2}{1 - (b + f + 2l)} \quad (19)$$

$$t_L = f + 4l^2 \sum_{i=2}^{+\infty} (b + f + 2l)^{i-2} = f + \frac{4l^2}{1 - (b + f + 2l)} \quad (20)$$

Le matériau est finalement modélisé par une succession infinie de couches identiques dont on distingue la couche supérieure de réflectance r_L et transmittance t_L du reste des couches de réflectance notée $r_{\infty-}$. La figure 9 montre les réflexions multiples entre la couche supérieure et le fond diffusant, conduisant à une série géométrique similaire au modèle à deux flux de Kubelka [Kubelka48].

$$r_{\infty} = r_L + t_L^2 r_{\infty-} \sum_{i=2}^{+\infty} (r_L r_{\infty-})^{i-2} = r_L + \frac{t_L^2 r_{\infty-}}{1 - r_L r_{\infty-}} \quad (21)$$

Comme le nombre de couches est infini, la réflectance r_{∞} n'est pas influencée par l'addition ou la soustraction d'une couche, donc $r_{\infty} = r_{\infty-}$. On aboutit à l'équation suivante :

$$r_{\infty}^2 - 2Ar_{\infty} + 1 = 0 \quad (22)$$

avec
$$A = \frac{1 + r_L^2 - t_L^2}{r_L} \quad (23)$$

et dont la seule solution positive et inférieure à 1 est :

$$r_{\infty} = A - \sqrt{A^2 - 1} \quad (24)$$

La figure 11 présente l'évolution de la réflectance totale r_{∞} et de la diffusion simple $r_1 = b$ avec la probabilité d'absorption k pour les trois situations choisies. De manière attendue, la réflectance r_{∞} augmente quand, pour une répartition de diffusion donnée, l'absorption diminue et quand, pour une probabilité d'absorption donnée, la rétrodiffusion ($r_1 = b$) augmente. La figure 11 permet en outre de quantifier la part croissante de la diffusion multiple quand l'absorption diminue.

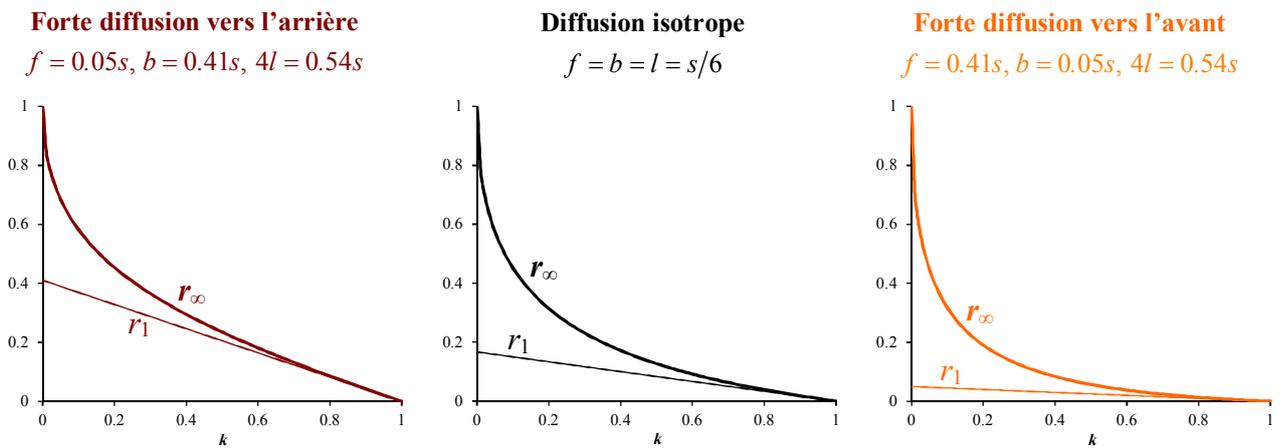


Figure 11 : Réflectance totale r_∞ (et réflectance due à la diffusion simple $r_1 = b$) en fonction de la probabilité d'absorption k pour trois situations différentes.

5. Résolution et résultats

5.1. Méthode de résolution

Une fois déterminées ou choisies les probabilités f , b , l de diffusion simple, le principe du calcul consiste à propager de proche en proche les probabilités de diffusion. On peut déterminer ainsi les expressions littérales des réflectances $r_N(i, j)$ de manière récursive. Elles peuvent s'écrire sous la forme d'une somme de termes $Kf^{i_f}b^{i_b}l^{i_l}$ signifiant qu'il y a K chemins ressortant au point (i, j) et ayant subi i_f diffusions vers l'avant, i_b diffusions vers l'arrière et i_l diffusions latérales. A titre d'exemple, le tableau suivant donne les expressions obtenues pour $r_5(i, j)$ pour $(i, j) \in [0, 4]^2$. Les expressions dans les autres quadrants se déduisent par symétrie et $r_N(i, j) = 0$ quand $|i| + |j| \geq N$.

j	4	f^3l^2	0	0	0	0
	3	f^2l^2	$l^3(2f^2 + fl)$	0	0	0
	2	$r_5(0,2)$	$l^3(2f + l)$	$2l^3(f^2 + fl + l^2)$	0	0
	1	$r_5(0,1)$	$r_5(1,1)$	$l^3(2f + l)$	$l^3(2f^2 + fl)$	0
	0	$r_5(0,0)$	$r_5(1,0)$	$r_5(2,0)$	f^2l^2	f^3l^2
	0	1	2	3	4	
	i					

avec

$$r_5(0,0) = b + 4bl^2 + bf^2 + bf^4 + 8bf^2l^2 + 12bl^4 + 8b^2l^3 + 12b^2fl^2 + b^3f^2 + 4b^3l^2 + 8fl^4 + 8l^5$$

$$r_5(1,0) = r_5(0,1) = l^2(1 + 4bf + 4bl + b^2 + f^2 + 2l^2)$$

$$r_5(2,0) = r_5(0,2) = l^2(f + 4bf^2 + 4bfl + 3bl^2 + 2b^2f + f^3 + 4fl^2 + 4l^3)$$

$$r_5(1,1) = 2l^3(1 + 6bf + 5bl + 4fl + 2b^2 + f^2)$$

Pour passer de l'étape $n-1$ à l'étape n , cela implique un nombre de nœuds proportionnel à n^3 . Le temps de calcul total à l'étape N varie donc en $\sum_{n=1}^N n^3 = (N(N+1)/4)^2$ soit un ordre de grandeur variant en N^4 . Cette variation se vérifie pour un traitement entièrement numérique du problème, c'est un peu moins vrai pour le traitement littéral employé ici : la gestion de formules littérales de plus en plus complexes rend difficile l'estimation du temps de calcul. Bien sûr la détermination des expressions littérales est sensiblement plus longue qu'un calcul entièrement numérique à partir des valeurs choisies pour les paramètres k , b , f et l . Mais une fois ces expressions littérales obtenues, il suffit de les appliquer afin d'obtenir les valeurs numériques $r_N(i, j)$ pour n'importe quel jeu de paramètres choisi.

Pour estimer la précision obtenue en fonction de N , la réflectance totale r_∞ (Eqs. (19)-(24)) est comparée à la réflectance totale approchée r_N pour N événements de diffusion pris en compte :

$$r_N = \sum_{i=-N}^N \sum_{j=-N}^N r_N(i, j) \quad (26)$$

La figure 12 présente cette comparaison en fonction de la probabilité d'absorption dans le cas d'une diffusion isotrope ($f = b = l = s/6$). Un écart de moins de 1% sur la réflectance est obtenu pour $k > 0,75$ pour la diffusion simple r_1 , $k > 0,3$ pour r_5 et $k > 0,08$ pour r_{20} . Le cas $N=20$ est donc suffisant pour obtenir la réflectance totale avec une très bonne précision même pour des faibles valeurs d'absorption mais reste insuffisant pour traiter le cas limite d'un matériau parfaitement non absorbant ($k=0$).

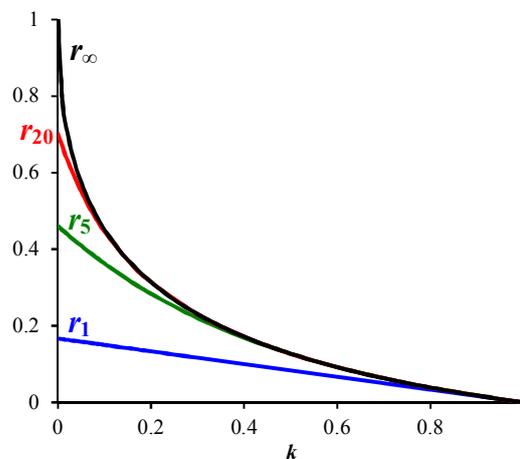


Figure 12 : Réflectance totale r_∞ et valeur approchée r_N (avec $N = 1, 5$ ou 20 événements de diffusion) en fonction de la probabilité d'absorption k pour une diffusion isotrope $f = b = l = s/6$.

Les exemples présentés par la suite considèrent $N = 20$ événements de diffusion et une probabilité d'absorption $k = 0.1$.

5.2. Vers une répartition continue à symétrie circulaire

Par construction du modèle, la répartition de la réflectance $r_N(i, j)$ est discrète. Autrement dit, la réflectance est en théorie nulle en dehors des points (i, j) du réseau. Une interpolation de la réflectance est nécessaire afin d'obtenir une répartition continue. En pratique, nous choisissons de traiter à part la diffusion simple (probabilité b) en conservant son aspect impulsionnel tandis que la tâche de diffusion liée à la diffusion multiple ($N \geq 2$) est interpolée.

En outre, le choix d'un réseau cubique induit une tâche de diffusion sur la surface supérieure qui n'est pas à symétrie circulaire comme attendu mais sous forme d'une figure dont les dimensions dans les directions diagonales sont plus petites que celles le long des axes (Figure 13). En effet, pour atteindre le point de coordonnées (i, j) , la distance minimale parcourue par la lumière est $|i| + |j|$ et non $\sqrt{i^2 + j^2}$.

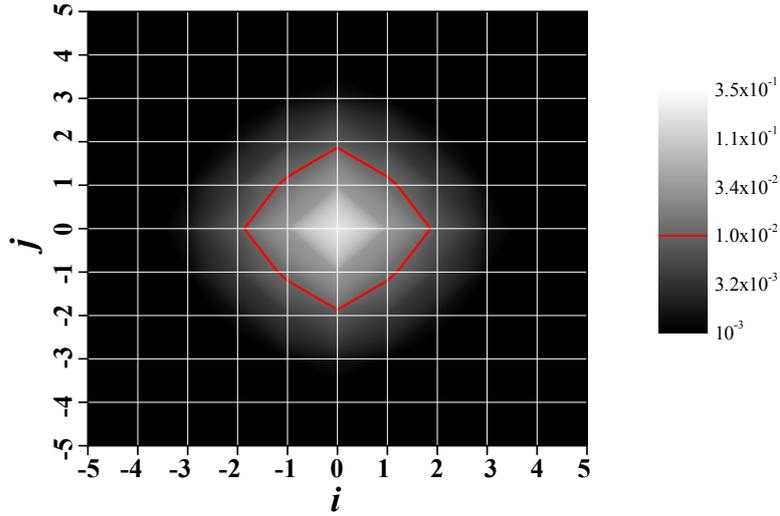


Figure 13 : Exemple de répartition de la réflectance $r_{20}(i, j)$ obtenue pour $k=0.1$ et une diffusion simple isotrope ($f = b = l = s/6$). Cette répartition en principe discrète est ici interpolée. Image en niveau de gris (échelle logarithmique), contour en rouge pour une réflectance de 0.01. Le réseau cubique choisi implique une tâche de diffusion qui n'est pas à symétrie circulaire.

Pour résoudre ce problème, une solution envisageable serait de reprendre l'ensemble du calcul en choisissant un autre réseau, par exemple hexagonal compact, qui respecterait davantage la symétrie circulaire que le réseau cubique. L'inconvénient d'une telle solution est qu'il faudrait découper la diffusion simple en un nombre beaucoup plus important de directions (douze directions à définir pour un réseau hexagonal compact contre seulement six pour le réseau cubique).

Nous choisissons de conserver la simplicité du réseau cubique et de contraindre la symétrie circulaire en définissant la réflectance $r_N(d)$ où l'entier positif d correspond à la distance au point d'incidence $(0,0)$. On associe à $r_N(d)$, la moyenne des probabilités $r_N(i, j)$ telles que $|i|+|j|=d$, et notée $\langle r_N(i, j) \rangle_{|i|+|j|=d}$:

$$r_N(d) = C_N \langle r_N(i, j) \rangle_{|i|+|j|=d} \quad (27)$$

où C_N est une constante de normalisation afin que la réflectance totale r_∞ soit conservée dans les deux écritures. Or avec le découpage cartésien, chaque probabilité $r_N(i, j)$ est associée à une surface carrée centrée en (i, j) et d'aire unité (Figure 14.a). Avec le découpage à symétrie circulaire, les probabilités $r_N(d)$ sont associées à des couronnes circulaires de largeur unité telles que représentées sur la figure 14.b, sauf pour la probabilité $r_N(0)$ à laquelle est associée le disque de rayon $1/2$.

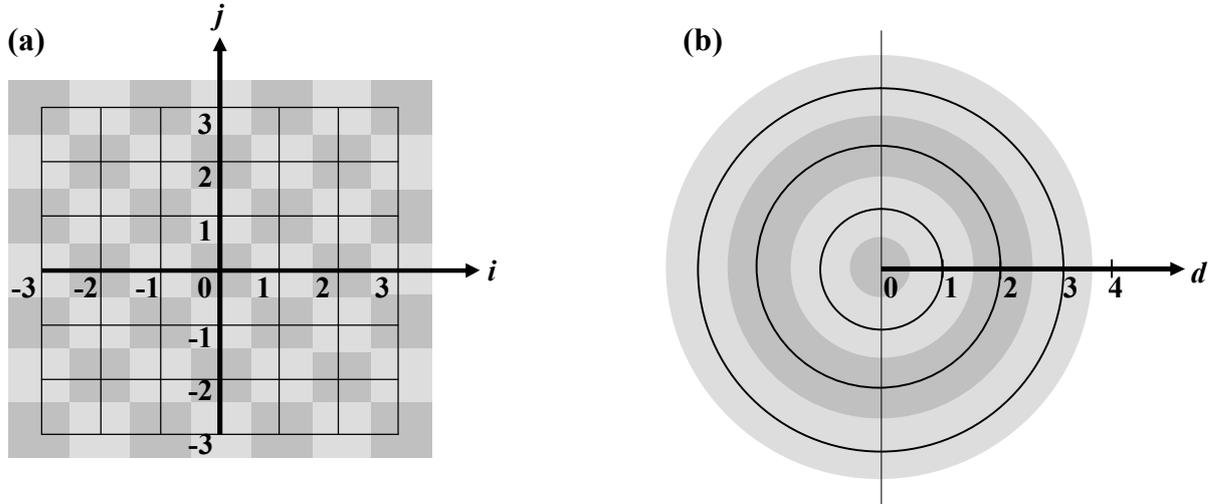


Figure 14 : (a) Découpage cartésien associé aux réflectances $r_N(i, j)$. (b) Découpage à symétrie circulaire associé aux réflectances $r_N(d)$.

La constante de normalisation est alors :

$$C_N = \frac{r_\infty - b}{\pi \left(\frac{1}{4} (r_N(0,0) - b) + \sum_{d=1}^N 2d \langle r_N(i, j) \rangle_{|i+j|=d} \right)} \quad (28)$$

La diffusion simple étant traitée à part, l'expression (27) est différente pour $d=0$:

$$r_N(0) = C_N (r_N(0,0) - b) + b\delta(0) \quad (29)$$

où $b\delta(0)$ est l'impulsion de probabilité b au point d'impact ($d=0$) due à la diffusion simple.

Il faut noter qu'il nous a semblé intéressant de normaliser en imposant la réflectance totale r_∞ car celle-ci est connue (Eqs. (19)-(24)), plutôt que la réflectance totale approchée r_N (Eq.(26)).

A titre d'exemple, la figure 15 présente une comparaison de l'évolution de $r_N(2,0)$ et $r_N(2)$ en fonction de N . Il faut au moins trois événements de diffusion ($N \geq 3$) pour que les réflectances $r_N(2,0)$ et $r_N(2)$ soient non nulles. L'évolution des réflectances avant et après normalisation diffère : $r_N(2,0)$ croît à chaque fois que N est impair (condition nécessaire pour que la lumière diffusée émerge en un point (i,j) avec $i+j$ pair). La normalisation (Eqs. (27)-(28)) induit d'une part que la valeur asymptotique est légèrement différente, d'autre part que la réflectance $r_N(2)$ n'est plus strictement croissante mais oscille autour de la valeur asymptotique. La figure 14 montre ainsi un avantage supplémentaire apporté par la normalisation : la convergence plus rapide avec N .

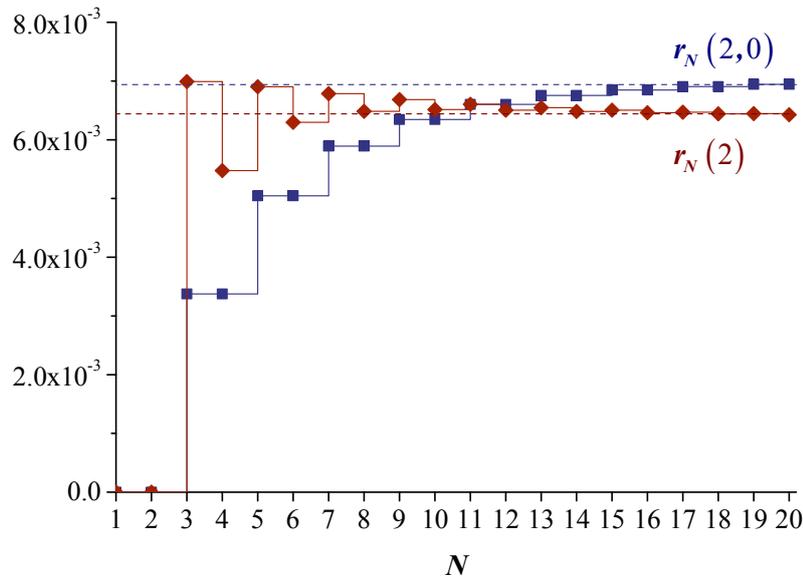


Figure 14 : Evolution de $r_N(2,0)$ et $r_N(2)$ en fonction de N pour une diffusion simple isotrope ($f = b = l = s/6$) et $k = 0.1$.

5.3. Distributions de la réflectance $r_{20}(d)$

Pour déterminer les réflectances $r_N(d)$, le protocole de calcul est finalement le suivant :

- détermination des relations littérales de $r_N(i, j)$ pour N donné (ici $N = 20$) ;
- valeurs numériques de $r_N(i, j)$ pour les paramètres k, b, f et l choisis ou déterminés selon le calcul décrit dans la partie 3 ;
- valeurs numériques de $r_N(d)$ selon les équations (27)-(29).

La figure 15 donne la répartition $r_{20}(d)$ pour trois situations typiques mais présentant la même probabilité d'absorption $k = 0.1$ par particule. D'un point de vue quantitatif, la différence est surtout liée à la diffusion simple de probabilité b . Mais il est notable que les allures, amplitude et étendue, de la tâche de diffusion sont sensiblement différentes pour les trois situations traitées. Ainsi une réflectance à longue distance du point d'impact est favorisée dans le cas d'une forte diffusion vers l'avant (cas de la plupart des matériaux biologiques par exemple), tandis que c'est le contraire pour la réflectance à courte distance du point d'impact.

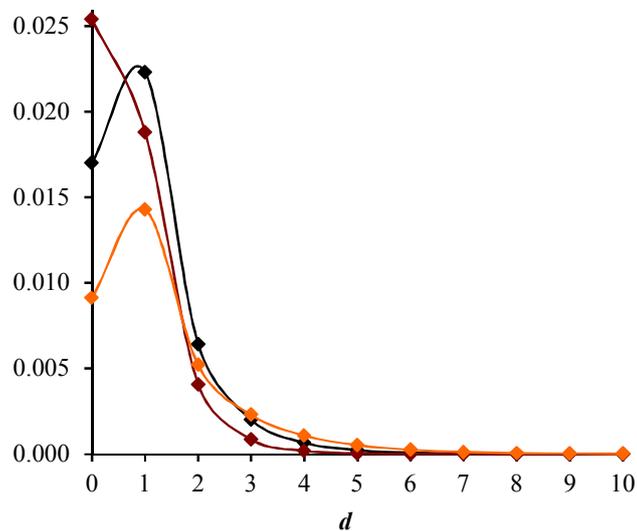
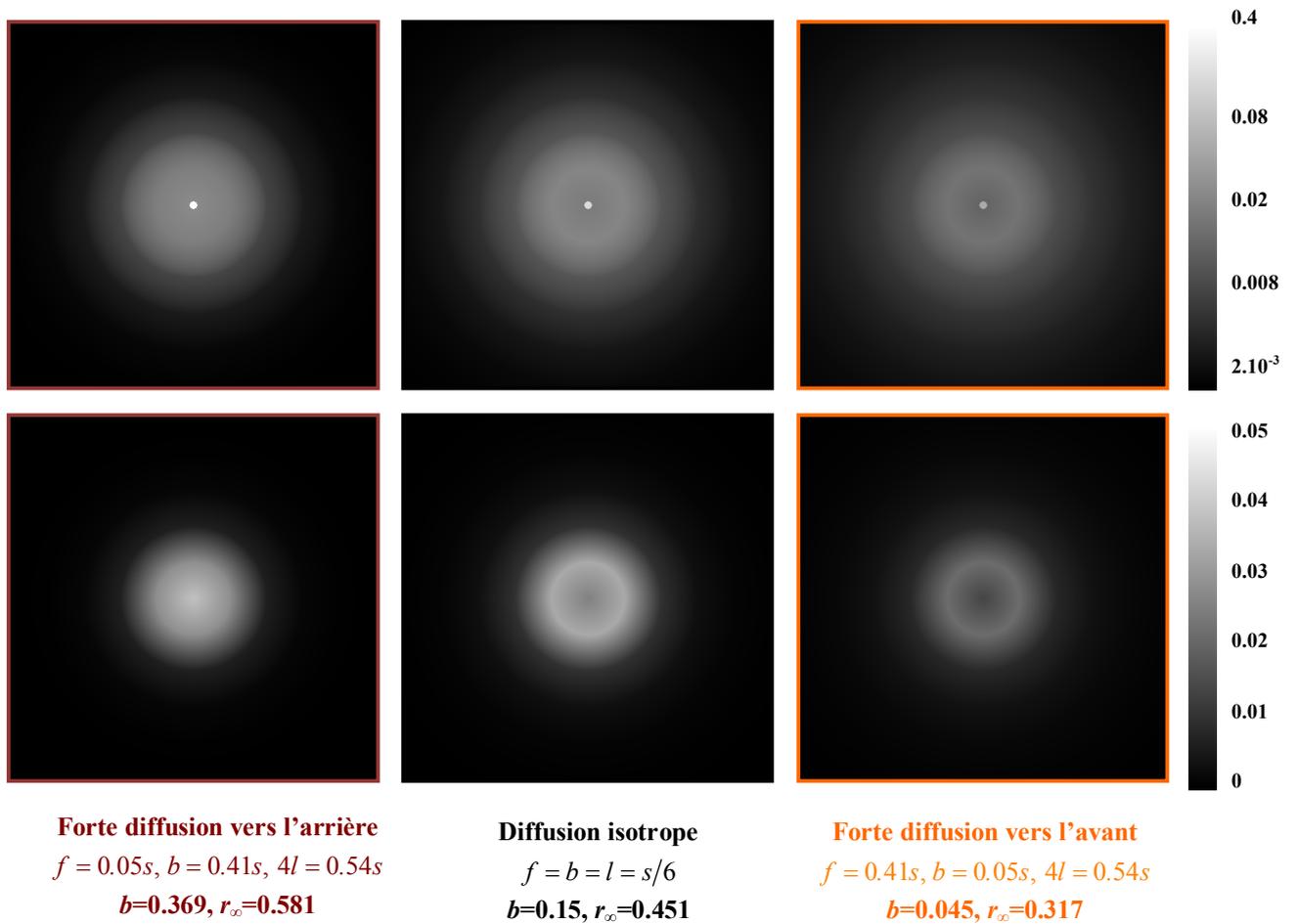


Figure 15 : Répartition de la réflectance $r_{20}(d)$ pour $k = 0.1$ et trois situations. Valeurs calculées pour d entiers et interpolées pour d non entiers. Les probabilités de diffusion simple b et de réflectance totale r_{∞} sont rappelées pour comparaison. Les taches de diffusion sont centrées sur le centre des carrés dont les côtés ont une distance normalisée de 10. Représentation avec la diffusion simple (1^{ère} ligne) et une échelle logarithmique en niveau de gris, sans la diffusion simple (2^{ème} ligne) et une échelle linéaire en niveau de gris et courbes correspondantes (3^{ème} ligne).

Rappelons que la distance d est ici sans dimension et qu'il faut diviser par la racine cubique de la densité volumique des éléments diffusants pour donner une échelle métrique. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, la densité volumique n'influence pas l'allure de la tâche de diffusion mais est reliée à son étendue : moins le matériau est dense, plus la tâche de diffusion est large.

Conclusion

Nous avons proposé un modèle de diffusion multiple complet et alternatif aux modèles existants. La méthodologie est décomposée en trois parties quasiment indépendantes : le découpage de la diffusion simple en six flux, le calcul de la réflectance totale sans approximation et enfin la détermination de la distribution de la réflectance sur l'interface supérieure du matériau. Ce dernier calcul donne une valeur approchée mais satisfaisante à condition de considérer un nombre suffisamment important d'événements de diffusion (et par conséquent un temps de calcul important) et/ou une probabilité d'absorption par particule qui ne soit pas trop faible.

Remarquons que des extensions du modèle peuvent être proposées pour une distribution des éléments diffusants autre que cubique (mais cela implique de redéfinir également le découpage de la diffusion simple), pour des éléments diffusants non identiques, avec des probabilités de diffusion différentes selon les directions latérales... Si nous avons choisi les hypothèses présentées ici (réseau cubique d'éléments diffusants identiques présentant la même probabilité de diffusion dans les quatre directions latérales), ce n'est pas seulement parce que la mise en œuvre du modèle y est la plus simple mais davantage parce que ces hypothèses minimisent le nombre de paramètres décrivant le modèle rendant ce dernier plus directement utilisable.

Le modèle a été présenté ici pour une couche infinie. Il peut être généralisé, sans difficulté apparente, à une épaisseur finie et permettre ainsi d'obtenir la répartition de la lumière diffusée sur les deux faces du matériau, autrement dit en réflectance et en transmittance. L'effet d'une interface plane (i.e. d'un changement d'indice de réfraction) peut également être pris en compte en appliquant la correction de Saunderson [Saunderson42]. Par rapport aux méthodes à deux flux, ce modèle à six flux présente l'indéniable avantage de permettre l'accès à la répartition latérale du flux réfléchi, sans hypothèse restrictive sur la diffusion simple. En revanche, tout comme les méthodes à deux flux, le modèle ne décrit pas la répartition angulaire du flux réfléchi : la lumière est supposée être diffusée de manière équiprobable dans l'angle solide de sortie considéré. Pour s'affranchir de cette difficulté, une solution est de découpler la modélisation de la diffusion de volume et celle de la diffusion de surface. Le comportement Lambertien du modèle présenté est en effet davantage adapté à la diffusion de volume tandis qu'un modèle de BRDF par exemple de type microfacettes [Simonot09] peut être utilisé pour décrire la diffusion de surface, souvent le principal responsable de la répartition angulaire non Lambertienne du flux réfléchi.

Références

- [Arney03] J.S. Arney, J. Chauvin, J. Nauman, P.G. Anderson, *Kubelka-Munk Theory and MTF of Paper*, *J. Imaging Sci. Technol.* **47** (2003) 339–345.
- [Bohren83] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-Interscience (1983).
- [Born99] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics*, Pergamon, 7th Edition (1999).
- [Brucato06] A. Brucato, A.E. Cassano, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G.Vella, *Estimating Radiant Fields in Flat Heterogeneous Photoreactors by the Six-Flux Model*, *American Institute of Chemical Engineers* **52** (2006) 3882-3890.
- [Chandrasekhar60] S. Chandrasekhar, *Radiative transfert*, Dover, New-York (1960).
- [Chu55] C. Chu, S. Churchill, *Numerical solution of problems in multiple scattering of electromagnetic radiation*, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 855–863.
- [Coppel11] L.G. Coppel, M. Neuman, P. Edström, *Lateral light scattering in paper - MTF simulation and measurement*, *Optics Express* **19** (2011) 25181-25187.
- [Donner05] C. Donner, H.W. Jensen, *Light diffusion in multi-layered translucent materials*, In SIGGRAPH '05: ACM SIGGRAPH 2005, New York (2005) 1032–1039.
- [Emslie73] A.G. Emslie, J.R. Aronson, *Spectral reflectance and emittance of particulate materials 1 :Theory*, *Appl. Opt.* **12** (1973) 2563-2572.
- [Engeldrim95] P.G. Engeldrum, B. Pridham, *Application of Turbid Medium Theory of Paper Spread Function Measurements*, TAGA Proceedings (1995) 339-352.
- [Farell92] T. J. Farell, M.S. Patterson, B. Wilson, *A diffusion theory model of spatially resolved, steady-state diffuse reflectance for the noninvasive determination of tissue optical properties in vivo*, *Med. Phys.* **19** (1992) 879–888.
- [Hašan10] M. Hašan, M. Fuchs, W. Matusik, H. Pfister, S. Rusinkiewicz, *Physical Reproduction of Materials with Specified Subsurface Scattering*, *ACM Transactions on Graphics (Proc. SIGGRAPH)* **29** (2010) 4 (10pp).
- [Hébert07] M. Hébert, R. Hersch, J.-M. Becker, *Compositional reflectance and transmittance model for multilayer specimens*, *J. Opt. Soc. Am. A* **24** (2007) 2628-2644.
- [Hébert08] M. Hébert, J.-M. Becker, *Correspondence between continuous and discrete two-flux models for reflectance and transmittance of diffusing layers*, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **10** (2008) 035006 (6pp).
- [Henyey41] L.G. Henyey, J.L. Greenstein, J.L., *Diffuse Radiation in the Galaxy*, *Astrophys. J.* **93** (1941) 70-83.

- [van de Hulst81] H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications (1981) 200–227.
- [Ishimaru78] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, Academic Press, New York (1978).
- [Jensen01] H.W. Jensen, S.R. Marschner, M. Levoy, P. Hanrahan, *A practical model for subsurface light transport*, In Proceedings of ACM SIGGRAPH 2001, ACM Press/Addison-Wesley Publishing Co., New York, Computer Graphics Proceedings (2001) 511–518.
- [Kubelka31] P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Zeitschrift für technische Physik **12** (1931) 593-601.
- [Kubelka48] P. Kubelka, *New contributions to the optics of intensely light-scattering material, part I*, J. Opt. Soc. Am. **38** (1948) 448-457.
- [Lambert1772] J.H. Lambert, *Beschreibung einer mit dem Calaunischen Wachse ausgemalten Farbenpyramide*, (Haude and Spener ed., Berlin 1772)
- [Mandelis90] A. Mandelis, F. Boroumand, H. van den Bergh, *Quantitative diffuse reflectance spectroscopy of large powders: the Melamed model revisited*, Appl. Opt. **29** (1990) 2853-2860.
- [Melamed63] N.T. Melamed, *Optical properties of powders: Part I. Optical absorption coefficients and the absolute value of the diffuse reflectance*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 560-570.
- [Mourad01] S. Mourad, P. Emmel, K. Simon, R. Hersch, *Extending Kubelka-Munk's Theory with Lateral Light Scattering*, In D. Weiss and M. Yuasa, editors, NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies, Fort Lauderdale, Florida, September October 5, (2001) 469-473.
- [Mudgett71] P.S. Mudgett, L.W. Richards, *Multiple scattering calculations for technology*, App. Opt. **10** (1971) 1485-1502.
- [Nicodemus77] F.E. Nicodemus, J.C. Richmond, J. J. Hsia, I. W. Ginsber, T. Limperis, *Geometrical consideration and nomenclature for reflectance*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **160** (1977) 1-52.
- [Oittinen82] P. Oittinen, *Limits of microscopic print quality*, in Advances in Printing Science and Technology **16**, W. H. Banks, ed. Pentech, London (1982) 121–128.
- [Prah195] S.A. Prah, *The adding-doubling method* in “Optical-thermal response to laser irradiated tissue”, A. J. Welch and M. J. C. van Gemert Ed. (New York, 1995) 101-129.
- [Rogers97] G. Rogers, *Optical dot gain in a halftone print*, J. Imaging Sci. Technol. **41** (1997) 643-656.
- [Saunderson42] J.L. Saunderson, *Calculation of the color pigmented plastics*, J. Opt. Soc. Am. **32** (1942) 727-736.
- [Shkuratov99] Y.G. Shkuratov, L. Starukhina, H. Hoffmann, G. Arnold, *A model of spectral albedo of particulate surfaces: implication to optical properties of the Moon*, Icarus **137** (1999) 235-246.

- [Simon03] K. Simon, B. Trachsler, *A Random Walk Approach for Light Scattering in Material*, Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science AC (2003) 289–300.
- [Simonot08] L. Simonot, M. Hébert, R. Hersch, H. Garay, *Ray scattering model for spherical transparent particles*, J. Opt. Soc. Amer. A **25** (2008) 1521-1534.
- [Simonot09] L. Simonot, *A photometric model of diffuse surfaces described as a distribution of interfaced Lambertian facets*, Appl. Opt. **48** (2009) 5793-5801.
- [Simonot14] L. Simonot, L. Signac, D. Meneveaux, M. Hébert, *Modélisation de la diffusion multiple de la lumière dans un réseau cubique selon une approche discrète*, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01077439> (2014).
- [Stamnes88] K. Stamnes, S. Chee Tsay, W. Wiscombe, K. Jayaweera, *Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layer media*, Appl. Opt. **27** (1988) 2502-2510.
- [Vöge07] M. Vöge, K. Simon, *The Kubelka-Munk and Dyck paths*, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment (2007) P02018.
- [Wakeshima68] H. Wakeshima, T. Kunishi and S. Kaneko, *Light scattering in paper and its effect on halftone reproduction*, J. Opt. Soc. Amer. **58** (1968) 272-273.
- [Yoon87] G. Yoon, A.J. Welch, M. Motamedi, M.J.C. van Gemert, *Development and application of three-dimensional light distribution model for laser irradiated tissue*, IEEE Journal of Quantum Electronics **23** (1987) 1721-1732.
- [Yule67] J.A.C. Yule, D.J. Howe, J.H. Altman, *The Effect of the Spread-Function of Paper on Halftone Reproduction*, Tappi Journal **50** (1967) 337-344.

Contributions : selection d'articles

S. Mazauric, L. Simonot, M. Hébert, *Two-flux transfer matrix model for predicting the reflectance and transmittance of duplex halftone prints*, J. Opt. Soc. Am. A **31** (2014) 2775-2788.

We introduce a model allowing convenient calculation of the spectral reflectance and transmittance of duplex prints. It is based on flux transfer matrices and enables retrieving classical Kubelka-Munk formulas, as well as extended formulas for nonsymmetric layers. By making different assumptions on the flux transfers, we obtain two predictive models for the duplex halftone prints: the "duplex Clapper-Yule model," which is an extension of the classical Clapper-Yule model, and the "duplex primary reflectance-transmittance model." The two models can be calibrated from either reflectance or transmittance measurements; only the second model can be calibrated from both measurements, thus giving optimal accuracy for both reflectance and transmittance predictions. The conceptual differences between the two models are deeply analyzed, as well as their advantages and drawbacks in terms of calibration. According to the test carried out in this study with paper printed in inkjet, their predictive performances are good provided appropriate calibration options are selected.

L. Simonot, M. Thoury, J. Delaney, *Extension of the Kubelka-Munk theory for luminescent turbid media to a non opaque layer on a background*, J. Opt. Soc. Am. A **28** (2011) 1349-1357.

Photoluminescence is one of the processes by which photons are emitted after the absorption of incoming photons at a higher energy. But the yield and spectral band shape of the emission can be altered by the optical properties of the luminophore environment through scattering and absorption. To understand these effects on a photoluminescent turbid layer, the Kubelka-Munk model, which is a two-flux approximation of the radiative transfer equation, can be used. Compared to previous works, this translucent layer can be applied on a colored opaque background. The model takes into account the absorption, scattering, and luminescent properties of the layer and the reflection by the background, for both the light excitation and the light emission. The competition between these different optical interactions is studied; e.g., the model can predict the presence of an emission maximum by increasing the thickness of the luminescent layer on a light background. Moreover, the model is extended to two important cases: the presence of a photoluminescent background and the effect of a refractive index discontinuity.

L. Simonot, M. Hébert, R. Hersch, H. Garay, *Ray scattering model for spherical transparent particles*, J. Opt. Soc. Am. A **25** (2008) 1521-1534.

We propose a model for the reflectance of a particle medium made of identical, large, spherical, and absorbing particles in a clear binder. A 3D geometrical description of light scattering is developed by relying on the laws of geometrical optics. The amount of light backscattered by a single particle is determined as a function of its absorbance and refractive index. Then, we consider a set of coplanar particles, called a particle sublayer, whose reflectance and transmittance are functions of the particle backscattering ratio and the particle concentration. The reflectance of an infinite particle medium is derived from a description of multiple reflections and transmissions between many superposed particle sublayers. When the binder has a refractive index different from that of air, the medium's reflectance factor accounts for the multiple reflections occurring beneath the air-binder interface as well as for the measuring geometry. The influences of various parameters, such as the refractive indices and the particle absorption coefficient, are examined.

M. Hébert, R. Hersch, L. Simonot, *Spectral prediction model for piles of nonscattering sheets*, J. Opt. Soc. Am. A **25** (2008) 2066-2077.

The present paper investigates the reflection and transmission properties of piles of nonscattering sheets. Using a spectral prediction model, we perform a detailed analysis of the spectral and color variations induced by variations of the number of superposed sheets, the absorbance of the sheet material, the refractive index of the medium between the sheets, and the reflectance of the background. The spectral prediction model accounts for the multiple reflections and transmissions of light between the interfaces bounding the layers. We describe in detail the procedure for deducing model parameters from measured data. Tests performed with nonscattering plastic sheets demonstrate the excellent accuracy of the predictions. A large set of predicted spectra illustrate the different evolutions of reflected and transmitted spectra as well as the corresponding colors for various types of piles.

L. Simonot, M. Hébert, R. Hersch, *Extension of the Williams-Clapper model to stacked nondiffusing colored layers with different refractive indices*, J. Opt. Soc. Am. A **23** (2006) 1432-1441.

We propose a model for predicting the reflectance and transmittance of multiple stacked nonscattering coloring layers that have different refractive indices. The model relies on the modeling of the reflectance and transmittance of a bounded coloring layer, i.e., a coloring layer and its two interfaces with neighboring media of different refractive indices. This model is then applied to deduce the reflectance of stacked nonscattering layers of different refractive indices superposed with a reflecting diffusing background that has its own refractive index. The classical Williams-Clapper model becomes a special case of the proposed stacked layer model.

M. Elias, L. Simonot, *Separation between the different fluxes scattered by art glazes: Explanation of the special color saturation*, Appl. Opt. **45** (2006) 3163-3172.

In a previous paper, the special visual appearance of art glazes was explained using the auxiliary function method (AFM) for solving the radiative transfer equation. Glazes are made of low concentrated colored scattering centers embedded in a transparent medium and the artist modulates the color by varying the number of glaze layers. A simple model of glazes and the new solving method have both been validated by comparison between flux measurements and modeling. The color of art glazes is analyzed here, and the study shows a spectacular maximum of saturation (purity) of the color that is never reached, to the best of our knowledge, with other techniques, such as pigment mixtures. This phenomenon is explained once more using the AFM that allows separation of the different contributions to the scattered fluxes. It is then shown that, on the one hand, single scattering never induces a maximum of saturation. On the other hand, multiple scattering has a typical increasing and decreasing behavior with an increasing number of glaze layers and thus participates to the maximum of saturation, just as the scattering by the diffuse base layer. A comparison between glazes and pigment mixtures, where the proportion of colored pigments with white pigments varies instead of the number of layers, shows that this maximum of saturation is much smaller with the second technique. To the best of our knowledge, we present a new development of the AFM that allows separation of the different origins of light scattering. We also show that it is possible to determine the optical properties of the scattering centers and of the base layer to create the required visual effect of a scattering medium.

L. Simonot, M. Elias, E. Charron, *Special visual effect of art-glazes explained by the radiative transfer equation*, Appl. Opt. **43** (2004) 2580-2587.

We present the first modeling of the light scattered by a paint layer in a bidirectional configuration. The studied medium is composed of small concentrated pigments embedded in an oil binder. The color is modulated by changing the number of paint layers, called glazes. The radiative transfer equation is established for incoherent light scattered by the pigments with use of a collimated illumination. The equation is solved by use of the auxiliary function method. This new method, applied here for the first time to a practical case, allows for exact computations of the scattered flux for any incident and collected directions. Spectroscopic and goniometric measurements are implemented in bidirectional and backscattered configurations. The excellent agreement between the measurement and the simulation validates the assumptions used for the glaze model and proves the effectiveness of the auxiliary function method.

CHAPITRE 5

Du mat au brillant : un nouveau modèle de BRDF

Introduction	145
1. Définition et mesure des BRDF	146
1.1. Notations, définitions et propriétés des BRDF	146
1.2. Mesures de la BRDF	147
1.3. Représentation des BRDF	150
2. Modèle générique de BRDF de surfaces décrites par des microfacettes	151
2.1. Etat de l'art	151
Modèles empiriques	151
Modèles à base physique	152
2.2. Expression générale des modèles de microfacettes	152
Définitions photométriques à l'échelle de la microfacette	153
Flux diffusé par un ensemble de microfacettes de même orientation	153
Flux diffusé total	153
Définitions photométriques à l'échelle macroscopique.....	154
2.3. Fonction de distribution des microfacettes.....	157
Distribution de Beckmann	157
Distribution gaussienne normalisée	157
Distribution de Phong.....	157
Distribution Trowbridge-Reitz ou GGX.....	158
Distributions anisotropes	159
2.4. Fonction d'atténuation géométrique	160
Fonction de Torrance-Sparrow	160
Fonction de Smith	161
2.5. Microfacettes spéculaires / modèle de Cook-Torrance.....	166
2.6. Microfacettes Lambertiennes / modèle d'Oren-Nayar	171
3. Un modèle de microfacettes plus général	174
3.1. Microfacette Lambertienne interfacée	174
3.2. BRDF macroscopique	175
3.3. BRDF d'un spectralon et indice de réfraction effectif.....	179
Conclusion	182
Références	184
Contributions : sélection d'articles	188

Introduction

Apparue dans les années 1970, la notion de BRDF (bidirectional reflectance distribution function) est très étudiée depuis une vingtaine d'années en raison du développement de systèmes de mesure et des performances informatiques permettant l'utilisation et l'analyse des données mesurées. Il s'agit d'un sujet d'étude pour des domaines très divers : science des matériaux, simulation en éclairage, télédétection, informatique graphique, etc. La mesure de la BRDF permet de caractériser l'apparence visuelle de matériaux diffusants que ce soit en surface (rugosité aux interfaces) ou en volume (présence de centres diffusants). Le brillant est sans doute le facteur d'apparence le plus lié à la diffusion de surface – l'étude consiste alors essentiellement à caractériser le pic spéculaire. La diffusion de volume est plus liée à la coloration de l'objet. La quasi-totalité des modèles de BRDF traite la diffusion de surface et la diffusion de volume de manière indépendante. Le modèle de microfacettes, proposé par Torrance et Sparrow [Torrance67], permet par exemple de décrire le pic lié à la diffusion de surface en considérant une distribution de microfacettes strictement spéculaires. Quant à la diffusion de volume d'un matériau, elle est très souvent supposée Lambertienne. Oren et Nayar [Oren95] proposent une généralisation du modèle de microfacettes et l'appliquent à des microfacettes Lambertiennes. La diffusion de volume est alors influencée par la rugosité de la surface. Nous reprenons leur approche et proposons un nouveau modèle de BRDF en considérant pour les microfacettes individuelles un substrat Lambertien surmonté d'une interface plane. Diffusion de surface et diffusion de volume sont alors décrites de manière cohérente et dépendent des mêmes paramètres : la rugosité de l'interface et le rapport d'indices entre le matériau et le milieu extérieur.

La première partie de ce chapitre présente des généralités sur les BRDF et les moyens de la mesurer. Il nous a semblé intéressant de détailler, dans la deuxième partie, le modèle générique de microfacettes en insistant sur les cas particuliers des microfacettes spéculaires ou Lambertiennes. Il s'agit par-là de répondre à un manque : bien que ces modèles soient souvent utilisés, certains aspects sont peu abordés dans la littérature. Enfin, la troisième partie décrit les caractéristiques d'un nouveau modèle qui englobe les précédents.

1. Définition et mesure des BRDF

La BRDF est une grandeur radiométrique définie dans [Nicodemus77] et reprise dans cette partie. Si la mesure de BRDF est dans le principe assez simple, des difficultés métrologiques apparaissent que nous exposons ici. Nous discutons enfin des choix de représentation des BRDF.

1.1. Notations, définitions et propriétés des BRDF

Nous utilisons le caractère en gras \mathbf{v} pour indiquer le vecteur unitaire d'une direction. Nous définissons les directions suivantes :

\mathbf{i} : direction d'incidence

\mathbf{o} : direction d'observation

\mathbf{n} : normale « macroscopique » de l'échantillon

\mathbf{m} : normale d'une microfacette

\mathbf{h} : direction bissectrice entre les directions \mathbf{i} et \mathbf{o}

et pour chaque direction \mathbf{v} :

θ_v , angle zénithal

φ_v , angle azimutal

$d\omega_v$: angle solide élémentaire autour de la direction \mathbf{v}

$\Omega_+(\mathbf{v}) = \{\mathbf{x} | \mathbf{x} \cdot \mathbf{v} > 0\}$: hémisphère orienté selon \mathbf{v}

Les différentes directions utilisées sont représentées sur la figure 1.

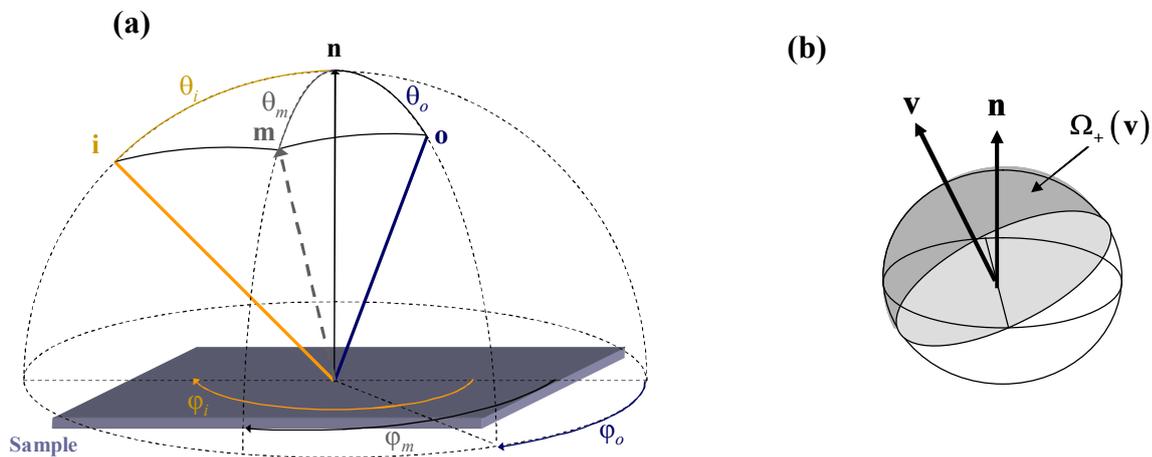


Figure 1 : Notations. (a) Schéma général. (b) Hémisphère orienté selon une direction \mathbf{v} .

La BRDF $f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ est définie comme le ratio entre la luminance $L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ diffusée en réflexion par la surface dans la direction \mathbf{o} et l'éclairement incident $E(\mathbf{i}, \mathbf{n})$ provenant de la direction \mathbf{i} :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})}{E(\mathbf{i}, \mathbf{n})} \quad (1)$$

En pratique, on mesure souvent le facteur de réflectance bidirectionnel $\rho(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$, ratio entre le flux diffusé par l'objet et celui diffusé par un blanc de référence dans les mêmes conditions. Lorsque l'angle solide $\delta\omega_o$ de collection de la lumière est très petit, le facteur de réflectance se confond avec le facteur de luminance $\beta(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$:

$$\rho(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) \xrightarrow{\delta\omega_o \rightarrow 0} \beta(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})}{L_{ref}} \quad (2)$$

où L_{ref} est la luminance du blanc de référence supposé parfait, i.e. Lambertien avec un albédo de 1 ($L_{ref} = \pi E(\mathbf{i}, \mathbf{n})$). On a alors :

$$\rho(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) \xrightarrow{\delta\omega_o \rightarrow 0} \beta(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \pi f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) \quad (3)$$

La BTDF et le facteur de transmittance bidirectionnel sont définis de manière équivalente pour la lumière diffusée en transmission. L'unité pour la BRDF et la BTDF est l'inverse d'un stéradian (sr^{-1}) tandis que les facteurs de réflectance et transmittance bidirectionnels sont sans unité.

En informatique graphique, une BRDF $f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ est dite « physiquement plausible » lorsqu'elle vérifie les deux propriétés suivantes [Lewis93] :

- la réciprocité

$$f(\mathbf{o}, \mathbf{i}, \mathbf{n}) = f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) \quad \forall \mathbf{i}, \mathbf{o} \in \Omega_+(\mathbf{n}) \quad (4)$$

- la conservation de l'énergie

$$\int_{\Omega_+(\mathbf{n})} f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})(\mathbf{i}, \mathbf{n}) d\omega_i \leq 1 \quad \forall \mathbf{o} \in \Omega_+(\mathbf{n}) \quad (5)$$

1.2. Mesures de la BRDF

Le principe de mesure d'une BRDF est relativement simple. En se référant à la définition (Eq. (1)), il s'agit de mesurer la luminance émise par un échantillon en toutes directions, et pour toutes les incidences. Beaucoup d'appareillages ont été développés indépendamment au sein de laboratoires de recherche et quelques systèmes commerciaux sont apparus il y a une quinzaine d'années. On distingue deux principes de mesure.

- Les gonioréfectomètres réalisent des déplacements séquentiels de la source et du détecteur sur des trajectoires hémisphériques relatives à l'échantillon [Serrot98, Obein05, Hünerhoff06]. A titre d'exemple, la figure 2 présente un appareil commercialisé par la société Light Tec : l'échantillon est fixe, la source de lumière peut se déplacer sur un demi-cercle vertical, le bras du détecteur peut tourner sur un axe

(modification de l'angle zénithal) et se déplacer sur un cercle vertical (modification de l'angle azimutal).

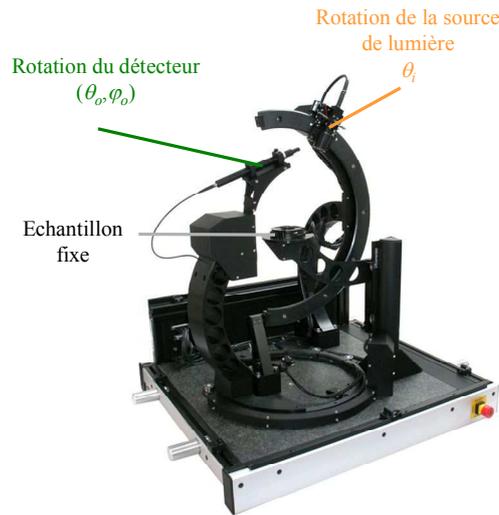


Figure 2 : Gonioreflectomètre Reflet 180 de la société Light Tec permettant la mesure de BRDF et de BTDF.

- Les instruments imageants où le détecteur est une caméra qui acquiert simultanément une multitude d'échantillons bidirectionnels. La lumière diffusée peut être capturée directement notamment en s'appuyant sur une géométrie bien définie de l'échantillon. Par exemple, Matusik *et al.* [Matusik03] utilisent des échantillons sphériques tandis que Ngan *et al.* [Ngan05] déposent des bandes d'échantillons sur un cylindre. Ces dispositifs sont rapides et peu onéreux mais limités à des matériaux soit de forme prédéfinie, soit malléables. Une autre solution est de capturer la projection de la lumière diffusée sur un écran intermédiaire, par exemple semi-elliptique [Ward92] ou sphérique [Hawkins05]. La figure 3 présente un système commercialisé par la société Eldim à capture directe utilisant une lentille grand angle. La correspondance entre les positions sur la matrice CCD collectrice et les directions de diffusion est connue et permet de restituer la BRDF.

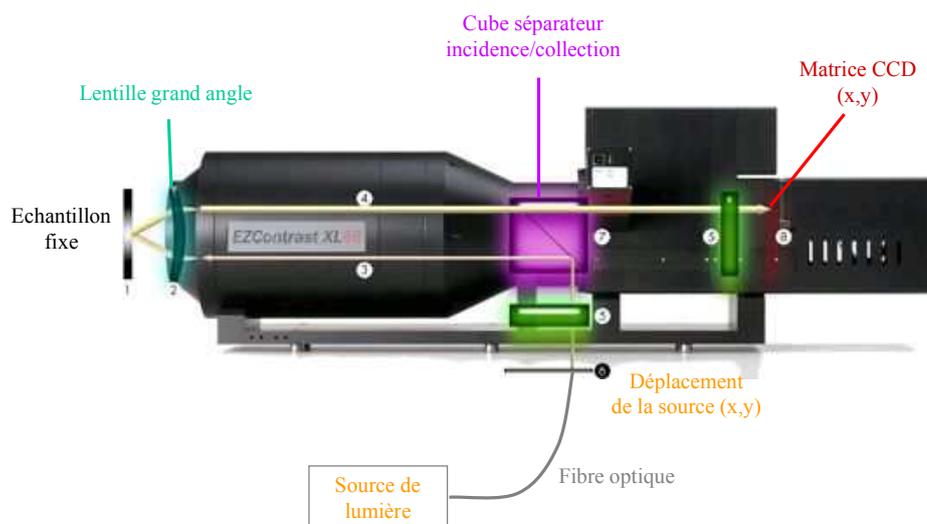


Figure 3 : Instrument imageant EZContrast XL88 de la société Eldim permettant la mesure de BRDF.

Nous discutons ci-dessous les caractéristiques et les contraintes des mesures de BRDF :

Temps de mesure

Les dispositifs imageants proposent naturellement des acquisitions plus rapides des BRDF que les gonioréfectomètres. Néanmoins, si l'on souhaite uniquement une indicatrice de diffusion, dans le plan d'incidence par exemple, les gonioréfectomètres sont plus souples à utiliser.

Limitations mécaniques

Des contraintes mécaniques empêchent les mesures pour certaines configurations. Typiquement, les gonioréfectomètres ne permettent pas des mesures en rétrodiffusion ($\mathbf{i}=\mathbf{o}$) tandis que les systèmes imageurs donnent des mesures aux angles les plus rasants avec un rapport signal à bruit souvent peu satisfaisant.

Mesures spectrales

La dispersion en longueur d'onde peut se faire au niveau de l'incidence ou au niveau de la détection. Associée à la dispersion angulaire, la dispersion spectrale réduit considérablement le flux de lumière à analyser. En outre, les quantités de données mesurées deviennent extrêmement difficiles à manipuler. Les compromis usuels consistent à mesurer des BRDF complètes pour quelques longueurs d'onde ou, au contraire, des spectres de réflectance pour quelques configurations géométriques.

Dynamique du signal

Pour les matériaux brillants, la différence entre les valeurs de BRDF dans la direction spéculaire et loin de celle-ci est telle que la mesure nécessite une grande dynamique. Celle-ci est obtenue généralement en reconstruisant la BRDF à partir de plusieurs mesures enregistrées avec des temps d'exposition différents.

Résolution angulaire

Pour discriminer les matériaux les plus brillants de manière aussi performante que l'œil humain, il faudrait une résolution angulaire de 10^{-5} sr (cône de révolution de 0.1° de demi-angle au sommet) qui est difficilement atteinte même par les appareils les plus performants.

Compromis entre portabilité et surface d'analyse

Une mesure de BRDF en un point est une mesure radiométrique en champ lointain, i.e. la dimension maximale de la surface à analyser doit être beaucoup plus petite que la distance entre cette surface et le détecteur. C'est pourquoi les systèmes commerciaux (Figs. 2 et 3), plutôt portables, sont limités à de petites surfaces d'analyse (typiquement 1 cm de diamètre). Pour des surfaces à analyser plus grandes, et éventuellement inhomogènes, les appareils, développés par exemple par les laboratoires nationaux de métrologie [Obein05, Hünerhoff06], peuvent occuper une salle entière.

Blanc de référence

A notre connaissance, les appareils de mesure de BRDF ne font jamais strictement le ratio entre la luminance et l'éclairement reçu par l'échantillon (Eq. (1)). L'éclairement est souvent déduit de manière indirecte en mesurant le flux incident (source et détecteur face à face), ou en normalisant par la luminance émise par un blanc de référence (Eq. (2)). Cette dernière solution n'est pas à retenir car les références utilisées sont loin d'être Lambertiennes [Höpe10] et il n'existe à ce jour, à notre connaissance, aucun matériau étalonné en BRDF.

1.3. Représentation des BRDF

Une BRDF dépend des directions d'incidence et d'observation, soit quatre dimensions angulaires. Il est d'usage de fixer l'incidence et de représenter la variation de la BRDF selon la direction d'observation, soit deux dimensions angulaires. La BRDF peut alors être représentée en 3D (Fig. 4-a) ou en projection bidimensionnelle (Fig. 4-b). Il existe un très grand nombre de projections similaires à celles utilisées pour la cartographie terrestre. Nous avons une préférence pour la projection azimutale équivalente de Lambert :

$$\begin{cases} x = 2 \sin(\theta_o / 2) \cos \varphi_o \\ y = 2 \sin(\theta_o / 2) \sin \varphi_o \end{cases} \quad (6)$$

Cette projection conserve l'azimut φ_o et conserve localement les angles solides, c'est-à-dire qu'une aire élémentaire en tout point de cette projection correspond au même angle solide élémentaire.

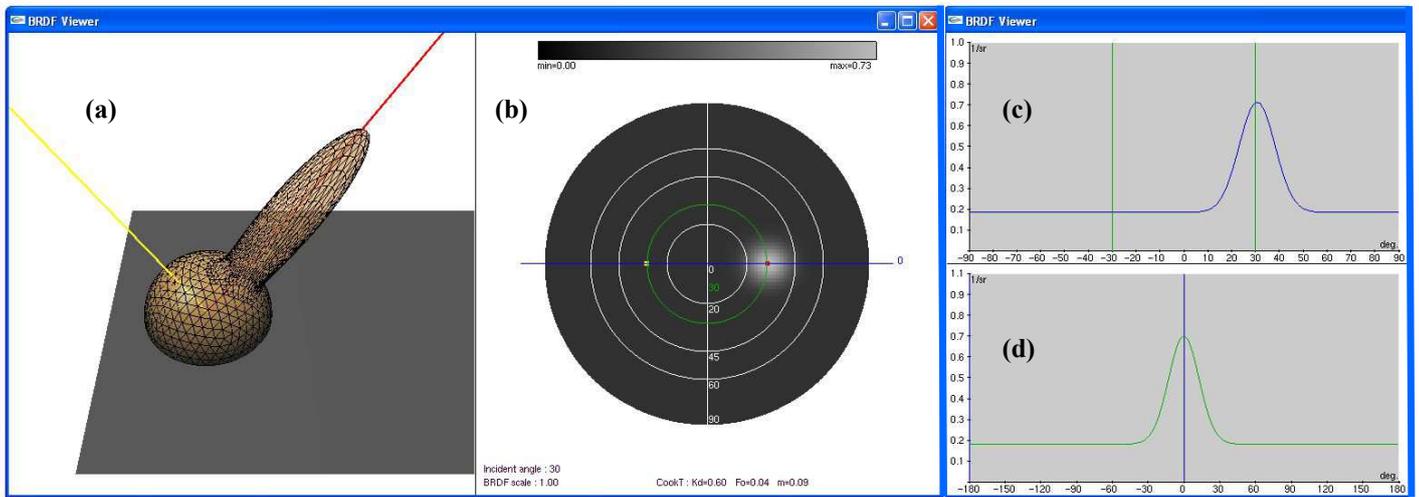


Figure 4 : Représentation de la BRDF pour une incidence donnée. **(a)** 3D, **(b)** projection azimutale équivalente de Lambert, **(c)** indicatrice dans le plan d'incidence, **(d)** indicatrice pour $\theta_o = \theta_i$ – Logiciel rview [Meneveaux11].

Il est également possible de ne représenter que des indicatrices de diffusion. Le choix le plus fréquent est l'indicatrice dans le plan d'incidence ($\varphi_o = 0$ et/ou $\varphi_o = \pi$) (Fig. 4-c). La figure 4-d illustre une autre indicatrice possible avec les variations azimutales de la BRDF pour $\theta_o = \theta_i$.

Les représentations précédentes de la BRDF sont centrées sur la normale \mathbf{n} . Mais par des changements de variables angulaires [Rusinkiewicz98, Simonot07], il est possible de centrer la représentation de la BRDF sur une autre direction, en particulier la direction spéculaire.

L'échantillonnage doit aussi être questionné aussi bien lors de la mesure, du stockage, de la représentation ou de l'exploitation d'une BRDF. Si l'échantillonnage uniforme en θ_o et φ_o est le plus utilisé, ce n'est sans doute pas le plus pertinent. Un échantillonnage adapté, beaucoup plus fin autour de la direction spéculaire, serait sans doute plus intéressant mais aussi plus difficile à mettre en place pour un dispositif de mesure.

Les contraintes expérimentales et les choix de représentation des BRDF sont des aspects à prendre en compte dans le but d'établir et de valider un modèle de BRDF.

2. Modèle générique de BRDF de surfaces décrites par des microfacettes

Cette partie présente un modèle générique de BRDF par la description d'une surface comme une succession de microfacettes (Fig. 5). J'y apporte des éléments qui, à ma connaissance, sont relativement peu abordés dans la littérature (les articles considèrent dans leur très grande majorité que les microfacettes sont strictement spéculaires). Après un court état de l'art de différents modèles de BRDF (partie 2.1), j'expose mes principales contributions :

- l'expression générale du modèle est démontrée et les limites de son applications sont discutées (partie 2.2) ;
- les choix de fonction de distribution (partie 2.3) et de fonction d'atténuation géométrique (partie 2.4) et les contraintes associées sont présentés en détail ;
- les cas particuliers de microfacettes strictement spéculaires (partie 2.5) et strictement Lambertiennes (partie 2.6) sont démontrés à partir de l'expression générale et les caractéristiques des BRDF résultantes sont mises en avant.

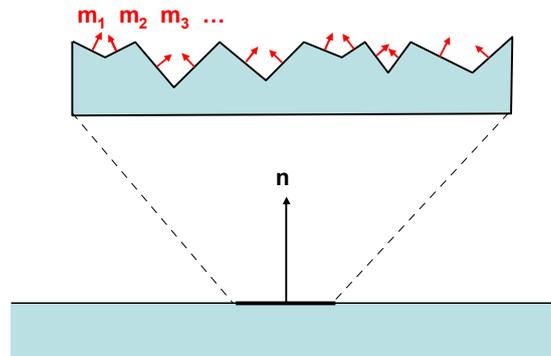


Figure 5 : Illustration de la description d'une surface par une succession de microfacettes.

2.1. Etat de l'art

Parmi les modèles de diffusion de la lumière par un matériau, celui de Lambert [Lambert1760] est très utilisé en raison de sa simplicité : la luminance que le matériau réfléchit est constante et son calcul ne nécessite donc de connaître ni la direction d'incidence, ni la direction d'observation. Contrepartie de sa simplicité, ce modèle est souvent insuffisant car il ne permet de modéliser ni les surfaces satinées ou brillantes, ni même la grande diversité des matériaux mats. Pour remédier à ces limitations, de nombreux autres modèles ont été proposés. Il n'est pas possible d'être ici exhaustif mais on peut toutefois distinguer les modèles empiriques et les modèles à base physique.

Modèles empiriques

Le modèle de Phong [Phong75] a été, sans doute jusque dans les années 1990, l'un des plus utilisés en synthèse d'images. Il consiste à ajouter à la composante Lambertienne un lobe spéculaire décrit de manière empirique. Il a été adapté afin que le modèle respecte la conservation énergétique [Lewis93] ou puisse représenter des réflexions anisotropes [Ashikhmin00a]. Le modèle de Lafortune [Lafortune97] peut également être considéré comme une généralisation du modèle de Phong avec une description de la lumière diffusée

par un ensemble de lobes. Les paramètres utilisés par ce modèle peuvent être ajustés afin de décrire des mesures de BRDF. Sur le même principe, d'autres bases de fonctions peuvent être utilisées comme des harmoniques sphériques [Westin92], des fonctions d'ondelettes [Claustre03] ou une base de données de BRDF mesurées [Matusik03].

Modèles à base physique

D'autres modèles décrivent, à l'aide de paramètres physiques, comment une surface rugueuse diffuse la lumière. Certains modèles utilisent une approche électromagnétique basée sur la résolution de l'équation de Kirchhoff [He91]. Le cas échéant, les phénomènes de diffraction peuvent être modélisés [Stam99]. Une autre approche consiste à décrire la surface du matériau en microfacettes de dimensions supposées largement supérieures aux longueurs d'onde incidentes. Il s'agit donc d'une approche radiométrique selon les lois de l'optique géométrique. Développé dès la fin des années 1960, le modèle de Cook, Torrance et Sparrow [Torrance67, Cook81] suppose des facettes strictement spéculaires. En 1995, Oren et Nayar [Oren95] développent un calcul similaire mais en considérant cette fois des facettes strictement Lambertiennes. Une généralisation des modèles de microfacettes est présentée dans la partie suivante.

2.2. Expression générale des modèles de microfacettes

Le principe des modèles de microfacettes consiste à exprimer la BRDF macroscopique $f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ d'une surface de normale \mathbf{n} , en intégrant les contributions de chaque microfacette à la lumière diffusée. Toutes les microfacettes sont supposées avoir le même comportement radiométrique. Elles sont supposées beaucoup plus grandes que la longueur d'onde afin de négliger tout effet de cohérence optique. Enfin, les effets de polarisation qui complexifient considérablement le modèle (cf. [Feng10]) ne sont pas pris en compte ici.

Le modèle s'exprime en fonction de la BRDF $f^m(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ des microfacettes individuelles de normales \mathbf{m} , de la fonction de distribution $D(\mathbf{m})$ des normales des microfacettes, et de la fonction d'atténuation géométrique $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ liée à l'auto-ombrage et l'auto-masquage de la surface.

Le principe du calcul peut se décomposer en quatre étapes :

- application des définitions photométriques à l'échelle d'une microfacette ;
- calcul de la contribution des microfacettes orientées de manière identique ;
- calcul du flux total diffusé par l'ensemble des microfacettes ;
- application des définitions photométriques à l'échelle macroscopique.

Nous insistons sur cette dernière étape qui nécessite d'étendre les définitions radiométriques (luminance, éclairement) à des surfaces finies et non infinitésimales. A notre connaissance, cet aspect n'a pas été discuté dans la littérature.

Comme intermédiaire de calcul, on introduit E_0 , l'éclairement reçu en un point par une surface (ou microfacette) éclairée en incidence normale.

Définitions photométriques à l'échelle de la microfacette

On considère une microfacette orientée selon la direction \mathbf{m} . On suppose en outre qu'il n'y a pas de phénomène d'ombrage : la microfacette est entièrement éclairée et la lumière diffusée n'est pas masquée. L'éclairement $E^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{m})$ reçu par la microfacette varie selon le cosinus de l'angle d'incidence :

$$E^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{m}) = E_0(\mathbf{i}, \mathbf{m}) \quad (7)$$

Par définition de la BRDF $f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$, la luminance diffusée par la microfacette s'écrit :

$$L^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) E^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{m}) \quad (8)$$

Par définition de la luminance, on obtient le flux $\phi^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ diffusé par la microfacette, de surface S^μ , dans un angle solide $\delta\omega_o$:

$$\phi^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = L^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})(\mathbf{o}, \mathbf{m}) S^\mu \delta\omega_o \quad (9)$$

Flux diffusé par un ensemble de microfacettes de même orientation

On suppose connue la densité de probabilité $p(\mathbf{m})$ (en sr^{-1}) d'avoir une microfacette dans la direction \mathbf{m} . Ainsi, sur un nombre total n_{tot} de microfacettes, seules $n_{tot} p(\mathbf{m}) d\omega_m$ ont leurs normales orientées dans l'angle solide élémentaire $d\omega_m$ autour de la direction \mathbf{m} . Il faut également introduire le facteur d'ombrage et de masquage $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ pour comptabiliser la portion de la microfacette visible depuis la source et depuis l'observateur. On suppose ensuite que toutes les microfacettes ont la même surface S^μ et donc qu'elles émettent le même flux $\phi^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ donné par l'équation (9) lorsqu'elles sont orientées selon la direction \mathbf{m} . Cette dernière hypothèse peut paraître restrictive mais elle a été choisie pour simplifier la démonstration. Le résultat ne change pas si l'on considère une distribution aléatoire des aires des microfacettes, non corrélée à la densité de probabilité $p(\mathbf{m})$ (cf. [Ashikhmin00b]).

On obtient l'expression du flux élémentaire $d\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ diffusé par l'ensemble des microfacettes orientées selon la direction \mathbf{m} :

$$d\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = n_{tot} \phi^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) p(\mathbf{m}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) d\omega_m \quad (10)$$

Flux diffusé total

Pour obtenir le flux total $\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$, il faut intégrer les contributions élémentaires données pour l'ensemble des directions de l'hémisphère supérieur :

$$\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \int_{\Omega_+(\mathbf{n})} d\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) \quad (11)$$

Définitions photométriques à l'échelle macroscopique

Les définitions de la luminance et de l'éclairement intervenant dans l'expression de la BRDF doivent être étendues au cas d'une surface macroscopique, non infinitésimale, S_L . En pratique, S_L correspondrait à la surface du détecteur pour la mesure d'éclairement et à la surface de l'échantillon visée pour la mesure de luminance. On peut exprimer la luminance macroscopique $L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$:

$$L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{\phi(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})}{S_L(\mathbf{o}, \mathbf{n}) \delta\omega_o} \quad (12)$$

En introduisant les relations (7)-(11) dans l'équation (12), on obtient :

$$L(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{E_0 n_{tot} S^\mu \int_{\Omega_+(\mathbf{n})} f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) p(\mathbf{m}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})(\mathbf{i}, \mathbf{m})(\mathbf{o}, \mathbf{m}) \delta\omega_o d\omega_m}{S_L(\mathbf{o}, \mathbf{n}) \delta\omega_o} \quad (13)$$

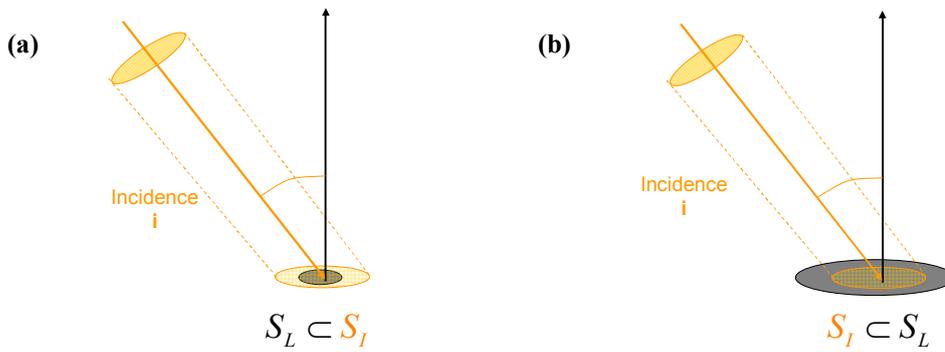


Figure 6 : Configurations typiques. **(a)** Surface observée S_L incluse dans la surface éclairée S_I . **(b)** Surface éclairée S_I incluse dans la surface observée S_L .

Pour terminer la démonstration et obtenir l'expression de la BRDF, il reste à exprimer l'éclairement macroscopique $E(\mathbf{i}, \mathbf{n})$ en fonction de E_0 et à relier le produit $n_{tot} S^\mu$ à la surface macroscopique S_L . Il est nécessaire d'introduire ici une autre surface macroscopique : la surface éclairée S_I (cf. Fig. 6). Un artifice pour la démonstration serait de considérer ces deux surfaces confondues (et donc $S_L = S_I$). C'est d'ailleurs ce qui est fait de manière plus ou moins explicite dans la littérature. Mais cette situation est quasiment impossible à réaliser en pratique. En effet, si l'on considère la configuration la plus usuelle pour une mesure bidirectionnelle :

- le faisceau incident est collimaté, et l'aire S_I augmente selon l'inverse du cosinus de l'angle d'incidence θ_i ;
- la collection de la lumière se fait également de manière collimatée, et l'aire S_L augmente selon l'inverse du cosinus de l'angle de collection θ_o .

Dans la plupart des situations, les deux surfaces S_L et S_I ne sont donc pas confondues et on définit S_0 , l'aire de l'intersection entre ces deux surfaces. Le nombre n_{tot} qui apparaît dans l'expression de la luminance (Eq. (13)) comptabilise les microfacettes à la fois éclairées et actives pour la luminance. Ces n_{tot} microfacettes sont comprises dans la surface d'aire S_0 , obtenue en sommant les aires projetées perpendiculairement des microfacettes. Pour un champ de hauteurs¹ (Fig. 7), on a :

$$S_0 = n_{tot} S^\mu \int_{\Omega_+(\mathbf{n})} p(\mathbf{m})(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n}) d\omega_m \quad (14)$$

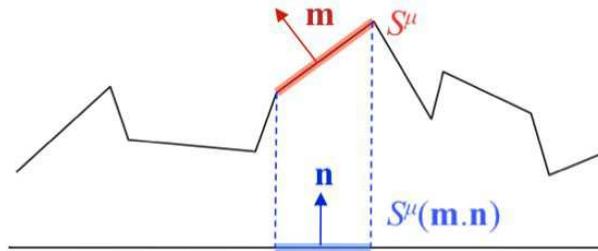


Figure 7 : Champ de hauteurs et projection de l'aire d'une microfacette.

Si certains auteurs [Ashikmin00b] conservent la densité de probabilité $p(\mathbf{m})$ et proposent une expression de la BRDF avec l'intégrale de l'équation (14), la plupart des articles introduisent la distribution des normales $D(\mathbf{m})$ définie telle que :

$$D(\mathbf{m}) = \frac{p(\mathbf{m})}{\int_{\Omega_+(\mathbf{n})} p(\mathbf{m})(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n}) d\omega_m} \quad (15)$$

On néglige tout phénomène de vignettage entre les surfaces S_I et S_L . On distingue deux situations (que l'on retrouve généralement dans les dispositifs de mesure) :

- $S_0 = S_L$: la surface S_L est incluse dans la surface éclairée S_I (Fig. 6-a)

Les microfacettes éclairées et actives sont situées dans la surface $S_L = S_0$. L'éclairement reçu par la surface S_L varie avec le cosinus de l'angle d'incidence.

$$E(\mathbf{i}, \mathbf{n}) = E_0(\mathbf{i}\cdot\mathbf{n}) \quad (16)$$

En faisant le rapport des équations (13) et (16) et en utilisant les équations (14) et (15), on obtient l'expression finale de la BRDF.

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{\int_{\Omega_+(\mathbf{n})} f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) D(\mathbf{m}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})(\mathbf{i}\cdot\mathbf{m})(\mathbf{o}\cdot\mathbf{m}) d\omega_m}{(\mathbf{i}\cdot\mathbf{n})(\mathbf{o}\cdot\mathbf{n})} \quad (17)$$

¹ Un champ de hauteur (*heightfield distribution*) représente une surface décrite par des microfacettes dont les normales sont situées dans l'hémisphère supérieure. La majorité des modèles de microfacettes se limitent à cette hypothèse d'un champ de hauteurs à l'exception notable des travaux d'Ashikhmin *et al.* [Ashikhmin00b]

- $S_0 = S_I$: la surface éclairée S_I est incluse dans la surface S_L (Fig. 6-b)

Les microfacettes éclairées et actives sont situées dans la surface $S_I = S_0$ et non dans la surface perçue S_L qui est plus grande et qui contient donc des facettes non éclairées.

On appelle S_{I0} la surface éclairée en incidence normale. On a :

$$S_I = \frac{S_{I0}}{\cos \theta_i} = S_0 \quad (18)$$

L'éclairement détecté est égal au ratio entre le flux reçu ($= E_0 S_{I0}$, indépendant de θ_i) et la surface de détection S_L :

$$E(\mathbf{i}, \mathbf{n}) = E_0 \frac{S_{I0}}{S_L} \quad (19)$$

En faisant le rapport des équations (13) et (19) et en utilisant les équations (14), (15) et (18), on obtient l'expression finale de la BRDF, identique à l'équation (17) mais pour des raisons différentes : luminance et éclairement ne varient pas de la même façon dans les deux cas. La démonstration usuelle, faisant plus ou moins implicitement l'hypothèse irréaliste $S_L = S_I = S_0$, aboutit également à la même expression. En revanche, la démonstration ne serait plus valable dans des cas plus complexes, notamment en cas de vignelage entre les surfaces S_I et S_L .

Comme les microfacettes sont la plupart du temps supposées spéculaires (cf. partie 2.5), l'expression générique intégrale (Eq.(17)) est rarement présentée dans la littérature. Elle a été probablement exploitée la première fois par Oren et Nayar [Oren95]², puis plus récemment par Ashikhmin *et al.* [Ashikhmin00b] et Walter *et al.* [Walter07].

Nous précisons les définitions et les propriétés des trois facteurs de l'intégrale de l'équation (17) : $D(\mathbf{m})$, $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ et $f^{\mu}(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$. Les choix pour ces trois facteurs offrent un très grand nombre de combinaisons, qui sont autant de modèles de BRDF. Nous détaillons les plus usuels.

² On peut retrouver l'expression de l'équation (17) dans l'article d'Oren-Nayar moyennant quelques réécritures et notamment l'utilisation de la fonction de distribution $P(\mathbf{m}) = D(\mathbf{m})(\mathbf{m}, \mathbf{n})$ appelée *slope area distribution*.

2.3. Fonction de distribution des microfacettes

La fonction $D(\mathbf{m})$ décrit la distribution statistique des normales \mathbf{m} des microfacettes sur l'ensemble de la surface. C'est une fonction positive, d'unité l'inverse d'un stéradian (sr^{-1}). La fonction $D(\mathbf{m})$ est reliée à la densité de probabilité $p(\mathbf{m})$ par l'équation (15) et vérifie, pour un champ de hauteurs, la propriété suivante :

$$D(\mathbf{m}) = 0 \text{ si } \mathbf{m} \cdot \mathbf{n} \leq 0 \quad (20)$$

Par conséquent, la somme des aires projetées des microfacettes doit être égale à la surface macroscopique. La normalisation de la fonction de distribution est alors la suivante :

$$\int_{\Omega_+(\mathbf{n})} D(\mathbf{m})(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}) d\omega_m = 1 \quad (21)$$

Un très grand nombre de fonctions de distribution vérifiant l'équation (21) peuvent être proposées. Elles sont décrites par un ou plusieurs paramètres liés à la rugosité (et de fait souvent appelés « paramètres de rugosité »). Voici une liste non exhaustive de fonctions de distribution parmi les plus communément employées :

Distribution de Beckmann

La fonction de Beckmann et Spizzichino [Beckmann63] est l'une des plus connues, proposée notamment par Cook et Torrance [Cook81]. Le paramètre de rugosité σ_B , sans unité, correspond à l'écart-type de la distribution des pentes.

$$D(\mathbf{m}) = \frac{\exp(-\tan^2 \theta_m / \sigma_B^2)}{\pi \sigma_B^2 (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})^4} \quad (22)$$

Distribution gaussienne normalisée

Cette fonction est utilisée essentiellement par Oren et Nayar [Oren95]. L'unité du paramètre de rugosité σ_G est le radian (rad).

$$D(\mathbf{m}) = \frac{\exp(-\theta_m^2 / 2\sigma_G^2)}{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}) \int_{\Omega_+(\mathbf{n})} \exp(-\theta_m^2 / 2\sigma_G^2) d\omega_m} \quad (23)$$

L'intégrale au dénominateur est liée à la normalisation (Eq. (21)) de la fonction de distribution. Contrairement à la fonction de Beckmann, cette intégrale n'a pas d'expression analytique simple et nécessite un calcul numérique. Etant donné cet inconvénient, nous ignorons pourquoi Oren et Nayar ont choisi cette fonction plutôt que celle beaucoup plus usuelle de Beckmann.

Distribution de Phong

Il est intéressant de noter que le modèle empirique de Phong [Phong75, Lewis93] peut être intégré comme fonction de distribution d'un modèle de microfacettes [Blinn77, Walter07]. Le paramètre de rugosité σ_P , sans unité, est empirique et varie en inverse de la rugosité.

$$D(\mathbf{m}) = \frac{\sigma_P + 2}{2\pi} (\cos \theta_m)^{\sigma_P} \quad (24)$$

Distribution Trowbridge-Reitz ou GGX

Proposée par Trowbridge et Reitz en 1975 [Trowbridge75] et reprise par Blinn en 1977 [Blinn77], cette distribution, proche d'une Lorentzienne, connaît un succès plus récent sous le nom de GGX [Walter07]. Par rapport aux autres distributions, elle se caractérise par une dispersion plus importante aux grands angles, plus en accord, dans certains cas, avec des données expérimentales. Le paramètre de rugosité σ_w , sans unité, correspond à l'écart-type de la distribution.

$$D(\mathbf{m}) = \frac{\sigma_w^2}{\pi (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})^4 (\sigma_w^2 + \tan^2 \theta_m)^2} \quad (25)$$

Il faut noter que les précédentes fonctions (Eqs (22)-(25)) sont toutefois très proches lorsque l'on choisit $\sigma_B = \sqrt{2}\sigma_G = (\sigma_p + 2)^2 / 4 = \sigma_w$, surtout pour de faibles valeurs des paramètres de rugosité. Une comparaison est faite sur la figure 8.

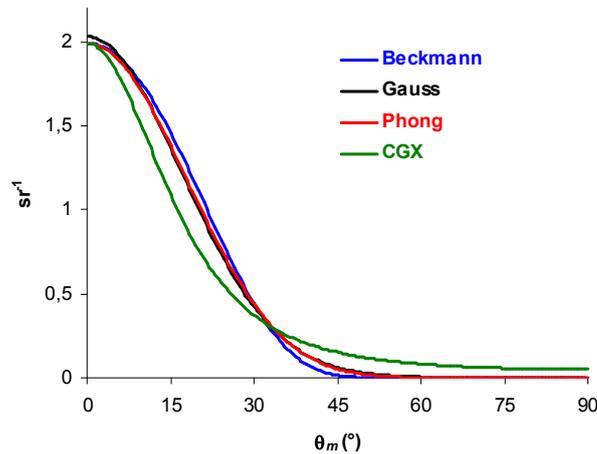


Figure 8 : Comparaison des différentes distributions (Eqs (22)-(25)) avec $\sigma_B = \sqrt{2}\sigma_G = (\sigma_p + 2)^2 / 4 = \sigma_w = 0.4$

Les fonctions de distribution présentées ci-dessus ne dépendent que d'un seul paramètre descriptif. Il est naturellement plus aisé de faire correspondre correctement le modèle de BRDF à des données expérimentales en utilisant des fonctions de distribution définies par plusieurs paramètres. A titre d'exemples : *Shifted gamma distribution* proposée par Bagher [Bagher12], *Generalized Trowbridge-Reitz distribution* introduite par Burley [Burley12]. Toutefois, comme le souligne Eric Heitz [Heitz14], les fonctions de distribution complexes avec une forte dispersion angulaire, sont aussi un moyen détourné de simuler les effets des diffusions multiples non prises en compte par les modèles de microfacettes.

Distributions anisotropes

Les modèles de BRDF décrivant des surfaces avec des rugosités anisotropes sont généralement empiriques [Ward 92, Ashikhmin00a, Geisler10]. Il est pourtant assez aisé d'étendre également les modèles de microfacettes à des distributions anisotropes. A titre d'exemple, Kurt [Kurt10] propose une fonction de distribution anisotrope dérivée de celle de Beckmann :

$$D(\mathbf{m}) = \frac{\exp\left(-\tan^2 \theta_m \left(\cos^2 \varphi_m / \sigma_x^2 + \sin^2 \varphi_m / \sigma_y^2\right)\right)}{\pi \sigma_x \sigma_y (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})^4} \quad (26)$$

avec σ_x et σ_y , deux paramètres de rugosité, définis selon deux axes perpendiculaires x et y de la surface.

Il faut souligner que la normalisation de la fonction $D(\mathbf{m})$ est bien assurée (Eq. (21)), et que l'équation (26) est équivalente à la fonction isotrope de Beckmann (Eq. (22)) pour $\sigma = \sigma_x = \sigma_y$.

Pour modéliser le comportement anisotrope observé sur les BRDF mesurées de feuilles de certaines plantes, Alexis Comar, dans une étude à laquelle nous avons participé [Comar14], a également choisi cette fonction de distribution (Eq. (26)).

2.4. Fonction d'atténuation géométrique

La fonction d'atténuation géométrique $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ – appelée aussi fonction d'ombrage et de masquage – décrit la fraction d'une microfacette de normale \mathbf{m} , visible à la fois de la direction d'incidence \mathbf{i} et de la direction d'observation \mathbf{o} . Cette fonction prend des valeurs comprises entre 0 et 1 (sans unité). Elle a peu d'effet (c'est-à-dire qu'elle est souvent égale à 1) sauf pour des angles très rasants et/ou des surfaces très rugueuses. Cette fonction a donc un impact relativement limité mais sa détermination – analytique ou numérique – a longtemps été sujet à discussion. Récemment, Eric Heitz a proposé une présentation très convaincante de la signification, de la détermination et de l'utilisation de cette fonction [Heitz14]. Nous reprenons ici quelques-uns de ses arguments et distinguant deux types de fonctions d'atténuation géométrique.

Fonction de Torrance-Sparrow

La fonction proposée par Torrance et Sparrow [Torrance67] suppose une surface exclusivement constituée par des cavités en V beaucoup plus longues que larges (Fig. 9). L'expression de $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ est la suivante :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \max \left[0, \min \left[1, \frac{2(\mathbf{i} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{(\mathbf{i} \cdot \mathbf{m})}, \frac{2(\mathbf{o} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{(\mathbf{o} \cdot \mathbf{m})} \right] \right] \quad (27)$$

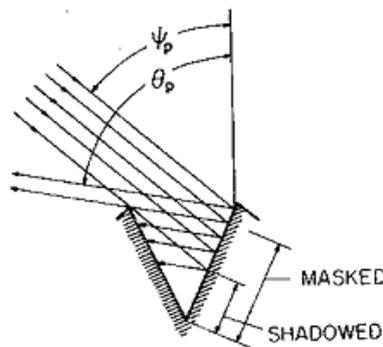


Figure 9 : Effets d'ombrage et de masquage dans une cavité en V. Illustration issue de l'article d'origine de Torrance et Sparrow [Torrance67].

Cette fonction est simple à calculer – et pour cette raison, souvent utilisée – mais les hypothèses associées sont restrictives. La BRDF obtenue avec cette fonction peut être interprétée comme la résultante d'un ensemble de surfaces indépendantes, présentant de longues cavités en V (donc a priori anisotropes), selon une distribution des pentes $D(\mathbf{m})$ donnée (qui peut être isotrope). Physiquement, la description d'une telle surface ne semble pas très réaliste. La fonction $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ produit ainsi des discontinuités de la dérivée partielle de la BRDF par rapport à la direction d'observation (ou à la direction d'incidence) qui ne se retrouvent pas dans des mesures. Toutefois, le modèle est bien posé mathématiquement et la BRDF vérifie en particulier les propriétés de conservation de l'énergie et de réciprocité.

Dans le but de simplifier le calcul de la fonction d'ombrage de Torrance et Sparrow et de faciliter l'ajustement avec des mesures expérimentales, des fonctions empiriques ont été proposées par Kurt [Kurt10] avec un paramètre α d'ajustement :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \frac{((\mathbf{i} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{o} \cdot \mathbf{n}))^{1-\alpha}}{(\mathbf{i} \cdot \mathbf{m})} \quad (28)$$

ou par Kelemen [Kelemen01] :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \frac{((\mathbf{i} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{o} \cdot \mathbf{n}))}{(\mathbf{i} \cdot \mathbf{m})^2} \quad (29)$$

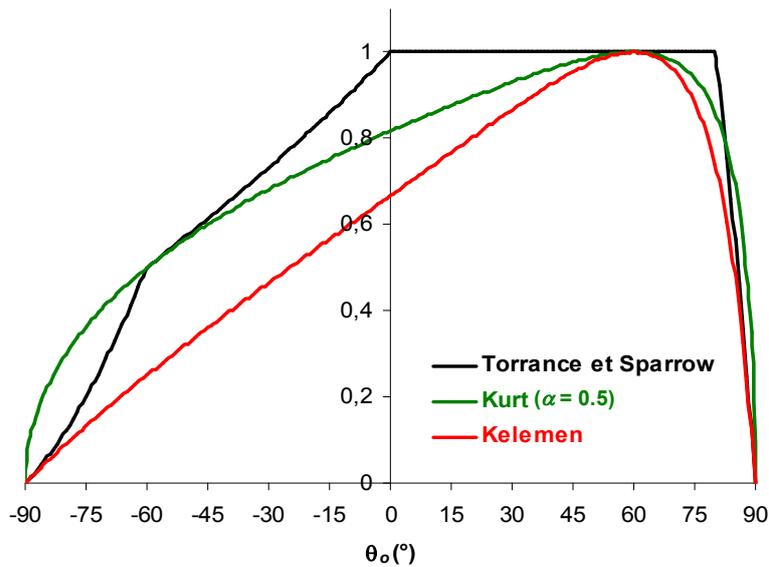


Figure 10 : Comparaison des différentes fonctions d'atténuation géométrique (Eqs (27)-(29)) dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$, pour des microfacettes spéculaires ($\mathbf{m}=\mathbf{h}$).

Bien que les fonctions empiriques (Eqs. (28) et (29)) suppriment les tests d'extremum de l'équation (27), et par conséquent les ruptures de pentes de la fonction de Torrance et Sparrow, les différences observées sur la figure 10 sont telles que cela n'incite pas à les utiliser.

Fonction de Smith

Une approche radicalement différente a été proposée par Smith [Smith67] initialement pour une surface présentant une distribution gaussienne des hauteurs, puis généralisée à d'autres distributions [Brown80, Bourlier02, Walter07].

Ombrage et masquage indépendants

Une hypothèse souvent faite consiste à considérer l'ombrage et le masquage indépendants et donc d'approcher la fonction $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ par le produit séparable de deux mêmes fonctions G_1 :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = G_1(\mathbf{i}, \mathbf{m})G_1(\mathbf{o}, \mathbf{m}) \quad (30)$$

Cette approximation n'est pas toujours satisfaisante, en particulier en rétrodiffusion ($\mathbf{i}=\mathbf{o}$), pour laquelle ombrage et masquage sont parfaitement corrélés. Des aménagements ont été proposés afin de réduire ce défaut. Par exemple, Wagner [Wagner67] propose d'adapter l'équation (30) pour les trois configurations dans le plan d'incidence, présentées sur la figure 11 :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \begin{cases} G_1(\mathbf{i}, \mathbf{m}) G_1(\mathbf{o}, \mathbf{m}) & \text{dans la situation (a)} \\ G_1(\mathbf{o}, \mathbf{m}) & \text{dans la situation (b)} \\ G_1(\mathbf{i}, \mathbf{m}) & \text{dans la situation (c)} \end{cases} \quad (31)$$

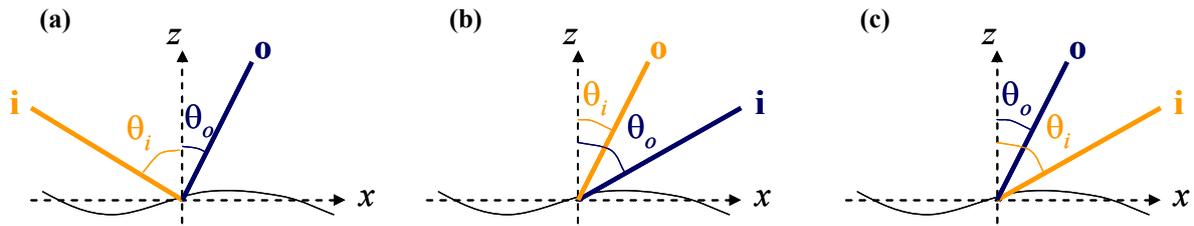


Figure 11 : Trois situations pour l'expression de la fonction d'atténuation géométrique dans le plan d'incidence (Eqs. (31)).

- (a) incidence et observation dans deux cadrans différents
- (b) incidence et observation dans un même cadran avec $\theta_i < \theta_o$
- (c) incidence et observation dans un même cadran avec $\theta_o < \theta_i$

Ashikhmin [Ashikhmin00b] suggère de tenir compte de cette corrélation essentiellement autour de la direction de rétrodiffusion par la correction empirique suivante :

$$G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = (1 - t(\phi)) G_1(\mathbf{i}, \mathbf{m}) G_1(\mathbf{o}, \mathbf{m}) + t(\phi) \min(G_1(\mathbf{i}, \mathbf{m}), G_1(\mathbf{o}, \mathbf{m})) \quad (32)$$

avec ϕ , l'angle entre les projections de \mathbf{i} et \mathbf{o} sur le plan tangent et $t(\phi)$ une fonction de corrélation (par exemple de type Gaussien).

Il est possible de s'affranchir de l'hypothèse de séparabilité en introduisant une corrélation de l'ombrage/masquage avec la hauteur des microfacettes [Ross05]. En effet, plus une microfacette est élevée par rapport aux autres, plus la probabilité d'être visible à la fois en incidence et en observation augmente. A partir de cette nouvelle formulation, une corrélation supplémentaire entre ombrage et masquage autour de la rétrodiffusion peut être introduite [Heitz13].

Fonction d'ombrage indépendante des normales des microfacettes

Si l'hypothèse de séparabilité (Eq.(28)) est souvent faite, elle n'est pas, comme nous venons de l'expliquer, toujours satisfaisante mais elle n'est pas non plus strictement indispensable pour le calcul. En revanche, l'indépendance de la fonction d'ombrage $G_1(\mathbf{v}, \mathbf{m})$ vis-à-vis de la normale \mathbf{m} de la facette considérée est une hypothèse forte, nécessaire pour la suite des calculs.

D'un point de vue formel³, cela se traduit ainsi :

$$G_1(\mathbf{v}, \mathbf{m}) = \begin{cases} G_1(\mathbf{v}) & \text{si } \mathbf{v} \cdot \mathbf{m} \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (33)$$

Cette hypothèse signifie qu'il n'y a aucune corrélation entre les normales de deux microfacettes différentes même très proches (cf. Fig. 12).

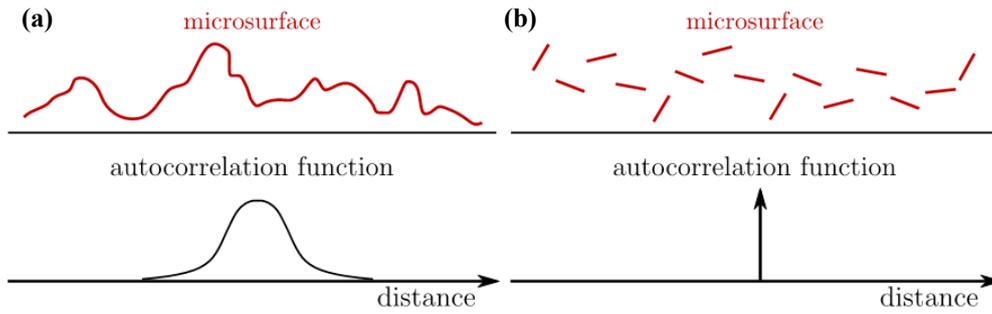


Figure 12 : Exemples de profil topographique et de la fonction d'autocorrélation correspondante [Heitz14].

(a) Surface « réaliste » avec une longueur d'autocorrélation assez grande. **(b)** Absence de corrélation entre les différentes microfacettes comme pour le modèle de Smith.

Cette hypothèse permet d'aboutir à l'expression suivante :

$$G_1(\mathbf{v}) = \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})}{\int_{\Omega_+(\mathbf{v})} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{m}') D(\mathbf{m}') d\omega_{m'}} \quad (34)$$

Cette relation a été proposée par Ashikhmin [Ashikhmin00b] qui suggère une évaluation numérique préalable de l'intégrale pour toutes les directions \mathbf{v} . A notre connaissance, Heitz [Heitz14] est le premier à avoir montré l'équivalence de l'approche d'Ashikhmin et du calcul de Smith.

³ Le cas particulier d'absence d'ombrage et de masquage s'exprime selon la même hypothèse que l'équation (33) avec $G_1(\mathbf{v}) = 1$, soit :

$$\begin{cases} G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = 1 & \text{si } \mathbf{i} \cdot \mathbf{m} \geq 0 \text{ et } \mathbf{o} \cdot \mathbf{m} \geq 0 \\ G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Connaissant l'expression de la distribution $D(\mathbf{m})$, l'intégrale peut dans certains cas avoir une expression analytique. L'exemple de la distribution de Beckmann (Eq. (22)) est le plus connu :

$$G_1(\mathbf{v}) = \frac{2}{1 + \operatorname{erf}(a_v) + \frac{1}{a_v \sqrt{\pi}} e^{-a_v^2}} \quad (35)$$

où $\mathbf{v}=\mathbf{i}$ ou \mathbf{o} , $a_v = \frac{1}{\sigma_B \tan \theta_v}$, et $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ est la fonction d'erreur.

Pour la distribution GGX (Eq. (25)), la fonction d'ombrage a également une expression analytique simple [Walter07] :

$$G_1(\mathbf{v}) = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \sigma_w^2 \tan^2 \theta_v}} \quad (36)$$

Hormis les distributions de Beckmann et GGX, l'intégration (34) n'aboutit pas à une relation analytique simple pour les autres fonctions de distribution utilisées dans la littérature (Eqs. (23) ou (24) par exemple). Une intégration numérique similaire à celle d'Ashikhmin (Eq. (34)) est alors nécessaire.

Malgré l'hypothèse très forte (Eq. (33)), l'approche de Smith est bien posée mathématiquement (la conservation de l'énergie est notamment respectée). Surtout, la BRDF résultante correspond mieux aux résultats expérimentaux qu'avec la fonction de Torrance-Sparrow. La figure 13 présente la fonction d'atténuation géométrique associée à une distribution de Beckmann (Eq. (35)) pour différentes valeurs de σ_B . Les différences avec la fonction de Torrance-Sparrow (Fig. 10) sont notables.

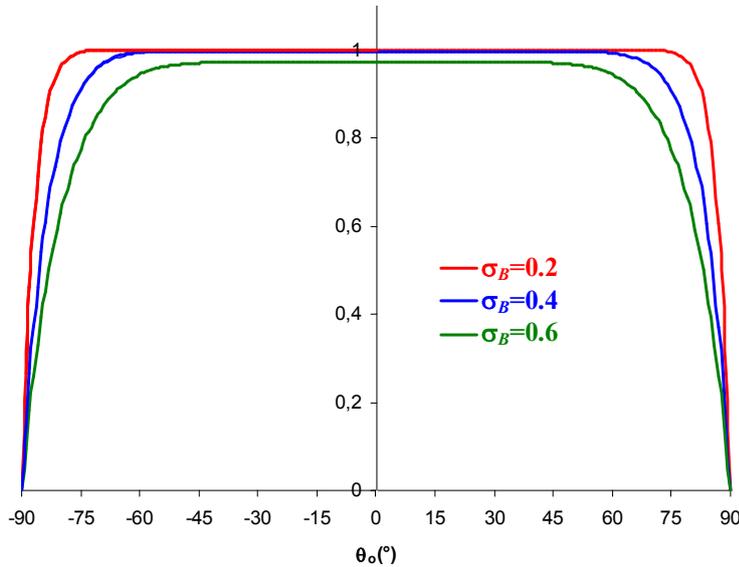


Figure 13 : Fonction d'atténuation géométrique (Eqs. (30) et (35)) associée à une distribution de Beckmann pour plusieurs valeurs de σ_B dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$, pour des microfacettes spéculaires ($\mathbf{m}=\mathbf{h}$).

Il est possible, comme l'ont proposé Bourlier *et al.* [Bourlier00], de s'affranchir de l'hypothèse formalisée par l'équation (33). Mais la formulation obtenue ne permet pas d'aboutir à une relation analytique simple.

Inter-réflexions entre microfacettes

L'expression (17) des modèles de microfacettes suppose que la lumière diffusée par une microfacette n'est pas rediffusée par une autre facette. Cette hypothèse simplificatrice de diffusion simple est très souvent faite et induit une sous-estimation du flux lumineux diffusé qui peut être importante dès que la surface devient fortement rugueuse. Il est possible d'estimer cette perte de flux et de la redistribuer de manière plus ou moins empirique pour s'assurer de la conservation de l'énergie [Kelemen01]. Pour des microfacettes Lambertiennes, le modèle d'Oren-Nayar [Oren95] considère l'influence d'une seconde réflexion avec l'hypothèse d'une surface définie par des cavités en V. Dans le cas général, la prise en compte de la diffusion multiple est un problème difficile [Bourlier04] qui nécessite de résoudre une intégrale récursive multiple et qui n'aboutit pas à une expression analytique facilement exploitable. Une méthodologie adaptée aux fonctions d'ombrage de Smith a été récemment proposée par Eric Heitz [Heitz15].

2.5. Microfacettes spéculaires / modèle de Cook-Torrance

La très grande majorité des modèles de microfacettes suppose que ces dernières agissent comme des interfaces strictement spéculaires entre le milieu extérieur d'indice n_0 et le matériau d'indice n_1 . Le plus ancien de ces modèles, celui de Torrance et Sparrow [Torrance67], est établi directement à partir de cette hypothèse. Il a été ensuite introduit dans le domaine de la synthèse d'images d'abord par Blinn [Blinn77] puis par Cook et Torrance [Cook81], noms sous lesquels le modèle a été popularisé.

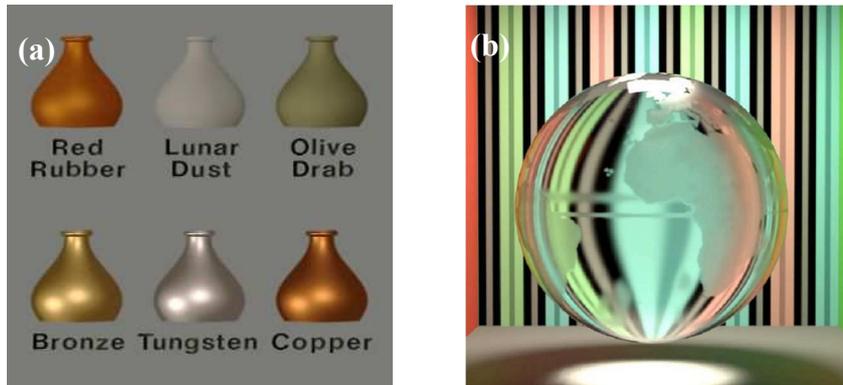


Figure 14 : Images de synthèse issues des articles d'origine (a) Cook-Torrance [Cook81], (b) Walter *et al.* [Walter07].

Walter *et al.* [Walter07] font la démonstration du modèle de Cook-Torrance en partant de l'équation générale (17). Pour cela, il faut formaliser la BRDF d'une microfacette strictement spéculaire :

$$f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = R_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{m}) \frac{\delta_{\omega_o}(\mathbf{s}, \mathbf{o})}{(\mathbf{o}, \mathbf{m})} \quad (37)$$

où $R_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{m})$ est la réflectance de Fresnel, \mathbf{s} est la direction spéculaire de la microfacette pour l'incidence \mathbf{i} et $\delta_{\omega_o}(\mathbf{s}, \mathbf{o})$ est la distribution de Dirac associée à l'angle solide élémentaire $d\omega_o$ autour de la direction \mathbf{o} telle que, pour un angle solide Ω :

$$\int_{\Omega} \delta_{\omega_o}(\mathbf{s}, \mathbf{o}) d\omega_o = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{s} \in \Omega \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (38)$$

Or l'intégrale de l'équation (17) fait intervenir l'angle solide élémentaire $d\omega_m$ autour de la normale \mathbf{m} . Un changement de variable dans l'équation (37) est nécessaire. On introduit en outre la direction \mathbf{h} bissectrice entre les directions \mathbf{i} et \mathbf{o} (Fig. 15-a).

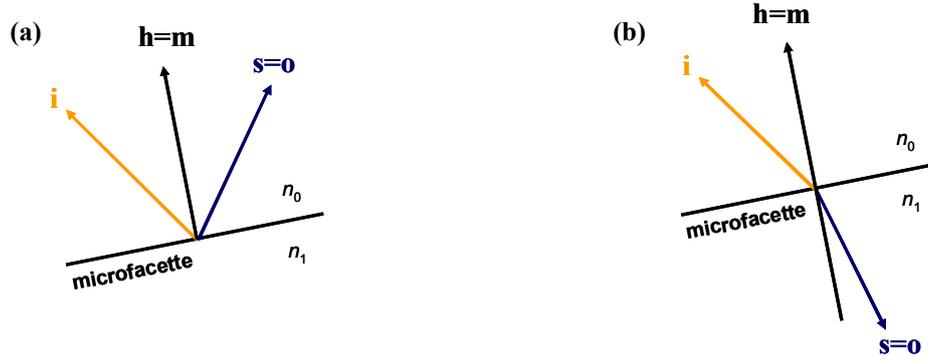


Figure 15 : Direction \mathbf{h} définie comme la normale de la microfacette telle que la direction \mathbf{o} corresponde à la direction régulière \mathbf{s} selon les lois de Descartes, pour une incidence \mathbf{i} donnée.

(a) Réflexion avec $\mathbf{h} = (\mathbf{i} + \mathbf{o}) / \|\mathbf{i} + \mathbf{o}\|$ ou $\mathbf{s} = -\mathbf{i} + 2(\mathbf{i}\cdot\mathbf{h})\mathbf{h}$

(b) Réfraction avec $\mathbf{h} = -(n_0\mathbf{i} + n_1\mathbf{o}) / \|n_0\mathbf{i} + n_1\mathbf{o}\|$ ou $n_1\mathbf{s} = -\left(n_0\mathbf{i} + \left(\sqrt{n_1^2 - n_0^2(1 - (\mathbf{i}\cdot\mathbf{h})^2)} - n_0(\mathbf{i}\cdot\mathbf{h})\right)\mathbf{h}\right)$

Par construction géométrique [Rense50, Nayar91], on montre que, pour un comportement spéculaire ($\mathbf{m}=\mathbf{h}$), on a :

$$d\omega_o = 4(\mathbf{i}\cdot\mathbf{h})d\omega_h \quad (39)$$

Comme $(\mathbf{i}\cdot\mathbf{h}) = (\mathbf{o}\cdot\mathbf{h})$, l'équation (37) devient :

$$f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = R_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{h}) \frac{\delta_{\omega_m}(\mathbf{h}, \mathbf{m})}{4(\mathbf{i}\cdot\mathbf{h})^2} \quad (40)$$

En insérant l'expression (40) dans l'intégrale de l'équation (17), on obtient la BRDF macroscopique $f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$:

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{R_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{h})D(\mathbf{h})G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{h})}{4(\mathbf{i}\cdot\mathbf{n})(\mathbf{o}\cdot\mathbf{n})} \quad (41)$$

L'équation (41) est la relation générale du modèle pour des microfacettes spéculaires. Le modèle de Cook-Torrance⁴ constitue finalement un cas particulier avec la distribution de Beckmann pour $D(\mathbf{h})$ (Eq. (22)) et la fonction d'atténuation géométrique définie par Torrance et Sparrow pour $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{h})$ (Eq. (27)).

La figure 16 présente l'influence de l'angle d'incidence et du paramètre de rugosité sur la BRDF en considérant un matériau diélectrique d'indice réel ($n_1/n_0=1.5$).

⁴ Il faut signaler que, dans l'article de Cook et Torrance [Cook81], le facteur 4 au dénominateur de l'équation (41), pourtant présent dans l'article initial de Torrance et Sparrow [Torrance67], a été « oublié ».

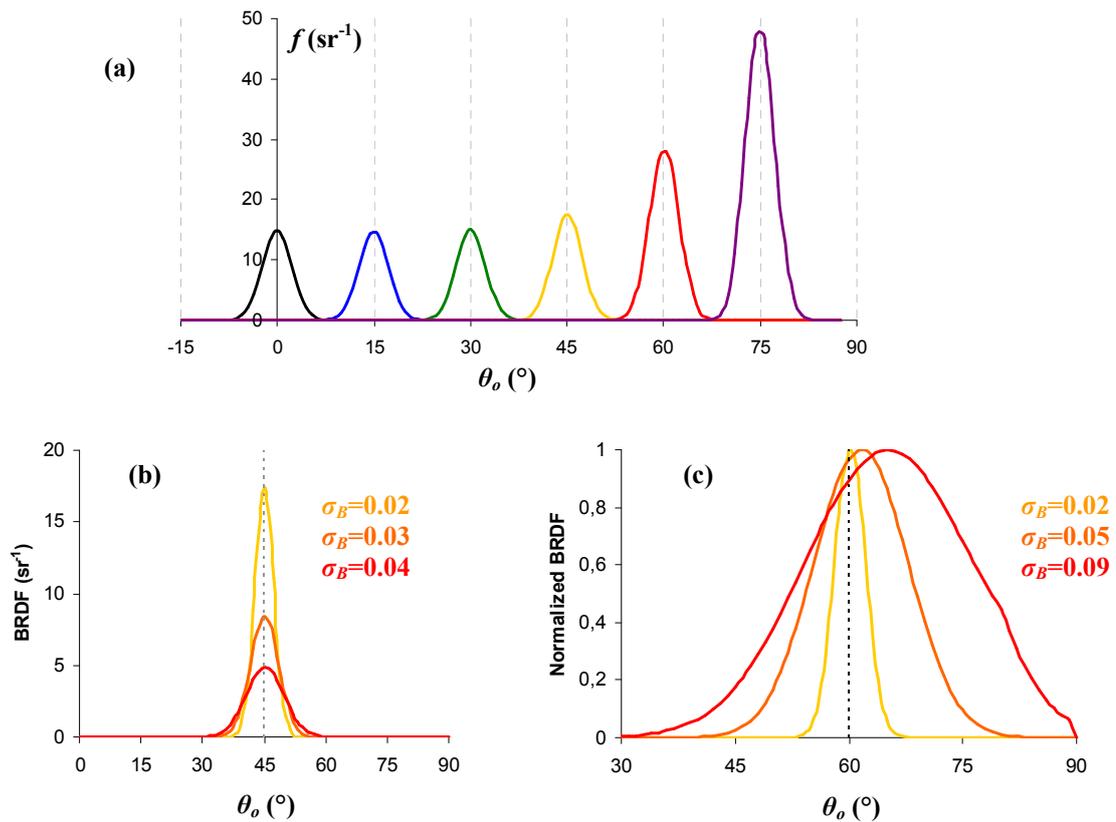


Figure 16 : Modèle de Cook-Torrance avec $n_1/n_0=1.5$. Variations dans le plan d'incidence.

- (a) Influence de l'angle d'incidence pour une rugosité donnée $\sigma_B=0.02$.
- (b) Influence de la rugosité à $\theta_i=45^\circ$.
- (c) Influence de la rugosité à $\theta_i=60^\circ$ (BRDF normalisée). Décalage du maximum par rapport à la direction spéculaire.

Voici quelques propriétés physiques que le modèle de Cook-Torrance permet de décrire à la différence des modèles empiriques (tel le modèle de Phong) :

- conséquence de Fresnel, lorsque l'angle d'incidence augmente, le pic augmente en amplitude surtout pour les angles rasants à partir de 50° (Fig. 16-a) ;
- quand la rugosité augmente, le pic est moins haut mais plus large (Fig. 16-b) ;
- pour de fortes rugosités et/ou une incidence rasante, le pic devient asymétrique et peut être décalé au-delà de la direction spéculaire (*off-specular peak*) – les angles les plus rasants ayant, en quelque sorte, plus de poids sur la BRDF (Fig. 16-c) ;
- la construction géométrique montre que, lorsque l'angle d'incidence augmente, la largeur du pic spéculaire est constante dans le plan d'incidence mais diminue (en cosinus de l'angle d'incidence) dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence (cf. Eq. (39), [Simonot07] et Fig. 17).

Modèle de Phong
($K_s=0.08, \sigma_p=70$)

Modèle de Cook-Torrance
($n_1/n_0=1.5$ et $\sigma_B=0.07$)

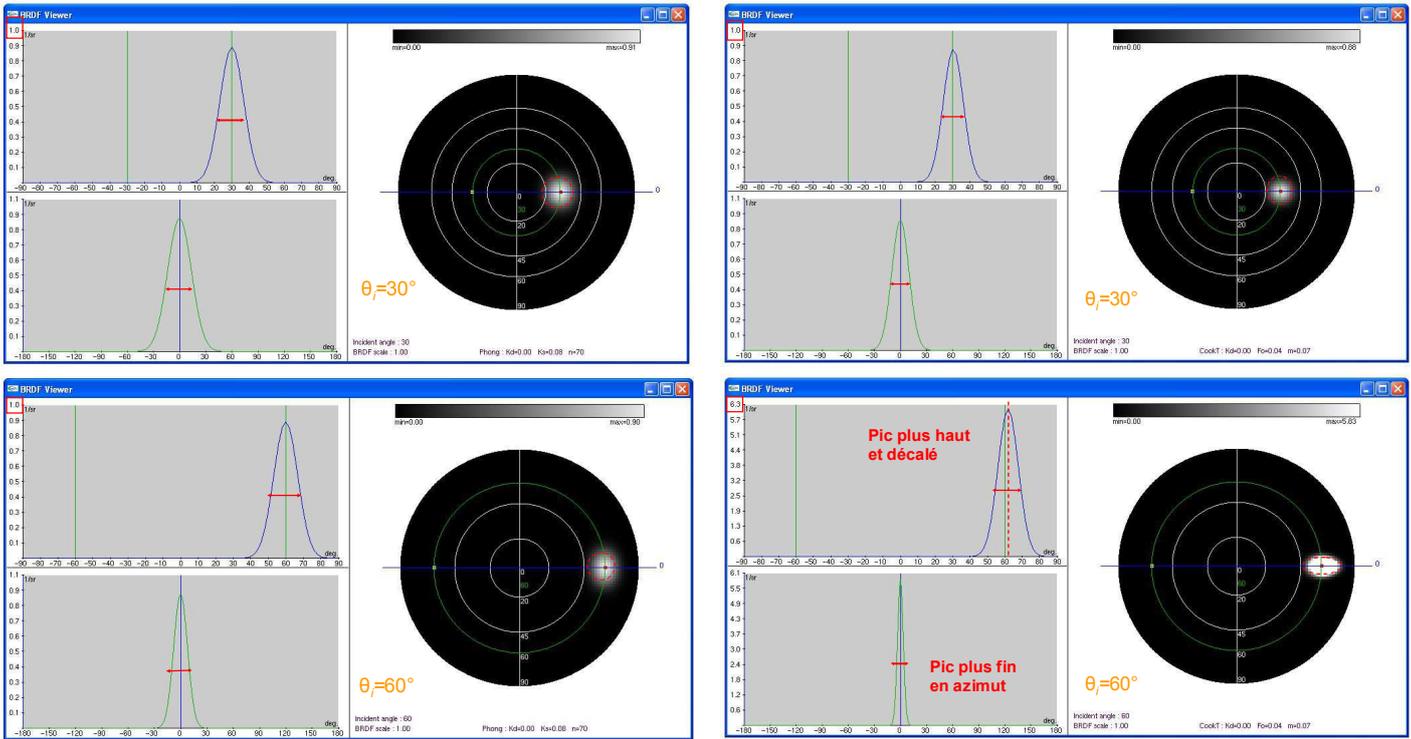


Figure 17 : Comparaison entre le modèle empirique de Phong $f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = (K_s / 2\pi)(\sigma_p + 2)(\mathbf{s} \cdot \mathbf{o})^{\sigma_p}$ avec $K_s=0.08$ et $\sigma_p=70$ et le modèle à microfacettes spéculaires de Cook-Torrance avec $n_1/n_0=1.5$ et $\sigma_B=0.07$ pour les angles d'incidence 30° et 60° . Représentation avec le logiciel rviv.

La relation (41) s'applique à tout type de matériau et notamment aux métaux. Il suffit pour cela de connaître ou de mesurer les variations spectrales des indices de réfraction complexes [Callet10]. Bien que cette généralisation du modèle ne pose aucune difficulté aujourd'hui, elle n'est que très peu employée en informatique graphique. Une des raisons provient sans doute de l'article original de Cook et Torrance [Cook81]. En 1981, un modèle spectral n'était pas envisageable. Pour s'affranchir de cette difficulté, la solution proposée par Cook et Torrance pour simuler l'aspect métallique (Fig. 14-a pour la représentation des vases en bronze, tungstène et cuivre) est malheureusement peu satisfaisante d'un point de vue physique : les auteurs attribuent aux métaux le comportement angulaire de la réflectance de Fresnel d'un diélectrique (à indice de réfraction réel).

La figure 18 présente l'influence de la fonction d'atténuation géométrique sur la BRDF. La discontinuité de la dérivée première de la fonction de Torrance et Sparrow se retrouve sur la BRDF. Ce défaut est gommé avec la fonction de Smith. Cette différence est surtout visible pour les angles rasants (ici $\theta_i=60^\circ$) et une rugosité assez importante (ici $\sigma_B=0.2$).

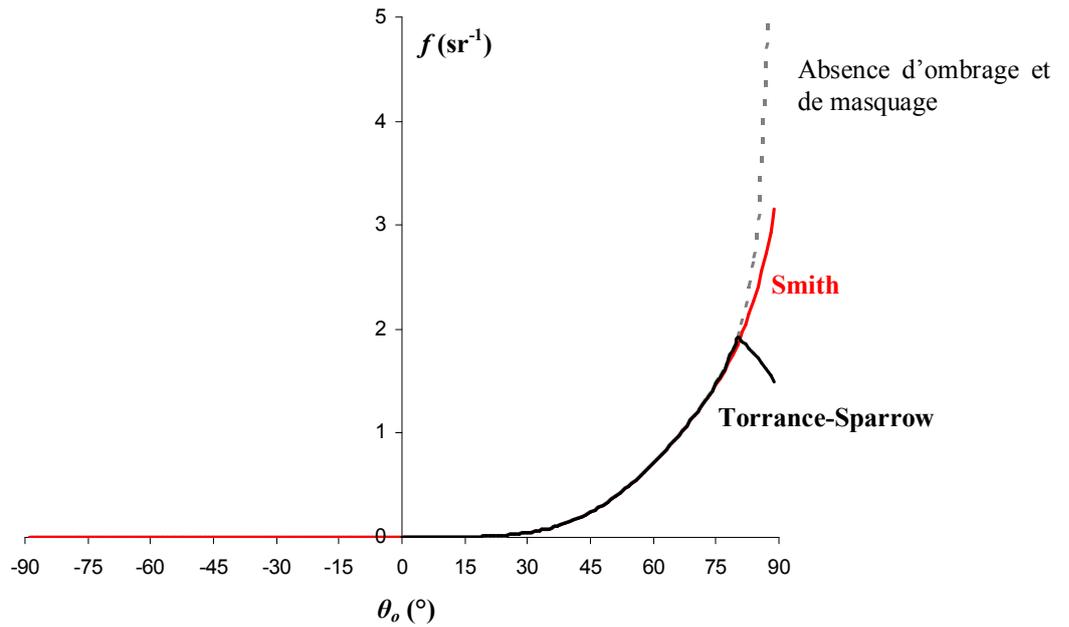


Figure 18 : Modèle de microfacettes spéculaires avec $n_1/n_0=1.5$ et une distribution de Beckmann ($\sigma_B=0.2$). Influence de la fonction d'atténuation géométrique dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$.

Remarque : microfacettes réfractantes / BTDF d'une interface rugueuse

Il est intéressant de signaler que Walter *et al.* [Walter07] ont adapté le modèle de microfacettes afin de déterminer la BTDF d'une interface rugueuse (cf. Fig. 14-b). La BTDF $f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ d'une microfacette réfractante s'écrit :

$$f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = T_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{h}) \frac{n_0^2 \delta_{\omega_m}(\mathbf{h}, \mathbf{m})}{(n_0(\mathbf{i}, \mathbf{h}) + n_0(\mathbf{o}, \mathbf{h}))^2} \quad (42)$$

où la direction \mathbf{h} est définie telle que la relation de Descartes en réfraction soit vérifiée (Fig. 15-b).

En insérant l'équation (42) dans l'intégrale de l'équation (17), on obtient la BTDF macroscopique d'une interface rugueuse :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{(\mathbf{i}, \mathbf{h})(\mathbf{o}, \mathbf{h}) n_0^2 T_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{h}) D(\mathbf{h}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{h})}{(\mathbf{i}, \mathbf{n})(\mathbf{o}, \mathbf{n}) (n_0(\mathbf{i}, \mathbf{h}) + n_0(\mathbf{o}, \mathbf{h}))^2} \quad (43)$$

2.6. Microfacettes Lambertiennes / modèle d'Oren-Nayar

Le modèle proposé en 1995 par Oren et Nayar [Oren95] est sans doute le premier modèle considérant des microfacettes non spéculaires (cf. Fig. 19).



Figure 19 : Illustration de l'article d'origine d'Oren et Nayar [Oren95].

Leur article traite tout particulièrement des microfacettes strictement Lambertiennes de réflectance K_d :

$$f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \frac{K_d}{\pi} \quad (44)$$

Avec cette hypothèse, l'équation (17) devient :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{1}{(\mathbf{i}, \mathbf{n})(\mathbf{o}, \mathbf{n})} \frac{K_d}{\pi} \int_{\Omega^+} D(\mathbf{m}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})(\mathbf{i}, \mathbf{m})(\mathbf{o}, \mathbf{m}) d\omega_m \quad (45)$$

Oren et Nayar ont choisi en outre la distribution Gaussienne normalisée pour $D(\mathbf{m})$ (Eq. (23)) et la fonction de Torrance et Sparrow pour la fonction d'atténuation géométrique $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ (Eq. (27)). L'intégrale de l'équation (45) peut alors être calculée numériquement mais est très coûteuse en temps de calcul. Pour cette raison, les auteurs ont également proposé une expression approchée qui, qualitativement, rend compte des principales caractéristiques du modèle formel⁵ :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{K_d}{\pi} \left(C_1 + C_2 \cos(\varphi_o - \varphi_i) \tan \beta + C_3 (1 - |\cos(\varphi_o - \varphi_i)|) \tan \frac{\alpha + \beta}{2} \right) \quad (46)$$

avec $\alpha = \max(\theta_i, \theta_o)$, $\beta = \min(\theta_i, \theta_o)$, $A = 1 - 0.5 \frac{\sigma_G^2}{\sigma_G^2 + 0.33}$, $B = 0.45 \frac{\sigma_G^2}{\sigma_G^2 + 0.09}$,

$$C_1 = A, \quad C_2 = B \sin \alpha \text{ si } \cos(\varphi_o - \varphi_i) \geq 0 \text{ ou } C_2 = B \left(\sin \alpha - \left(\frac{2\beta}{\pi} \right)^3 \right) \text{ sinon et } C_3 = 0.125 B \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2} \right)^2$$

⁵ Présenté ici pour la diffusion simple, le modèle d'Oren-Nayar permet de tenir compte de la lumière diffusée après une deuxième réflexion sur les microfacettes par le biais d'un terme additionnel que ce soit dans l'expression générale (Eq. (45)) ou dans l'expression approchée (Eq. (46)).

Par construction, le modèle d'Oren-Nayar tend vers le modèle de Lambert lorsque le paramètre σ_G tend vers 0 (absence de rugosité). La rugosité modifie la distribution de la lumière diffusée privilégiant les directions proches de l'incidence au détriment des directions proches du spéculaire (Fig. 20). Le modèle d'Oren-Nayar permet donc de représenter des matériaux mats avec une plus grande finesse que le modèle de Lambert. L'illustration donnée par Oren et Nayar (Fig. 19) montre que le modelé d'un objet éclairé de face est beaucoup moins marqué en tenant compte de la rugosité qu'avec le modèle de Lambert. Cet effet permet notamment d'expliquer l'aspect plat (et non sphérique) d'une pleine lune. Plus généralement, le modèle d'Oren-Nayar rend les formes d'un objet, soulignées par les ombres, moins visibles (Fig. 21) que le modèle de Lambert mais ces différences ne sont sensibles que pour de grandes valeurs de rugosité (ici $\sigma_G=0.25$ rad).

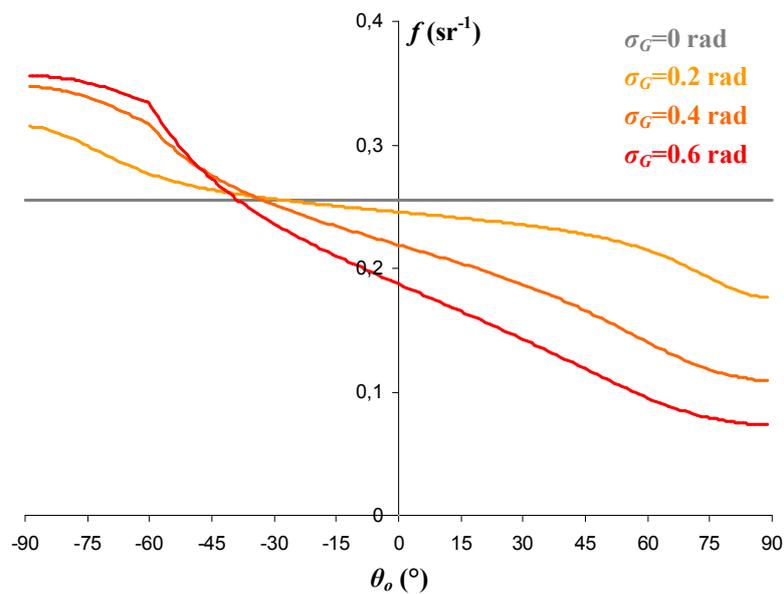


Figure 20 : Modèle d'Oren-Nayar ($K_d=0.8$). Influence de la rugosité dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$.

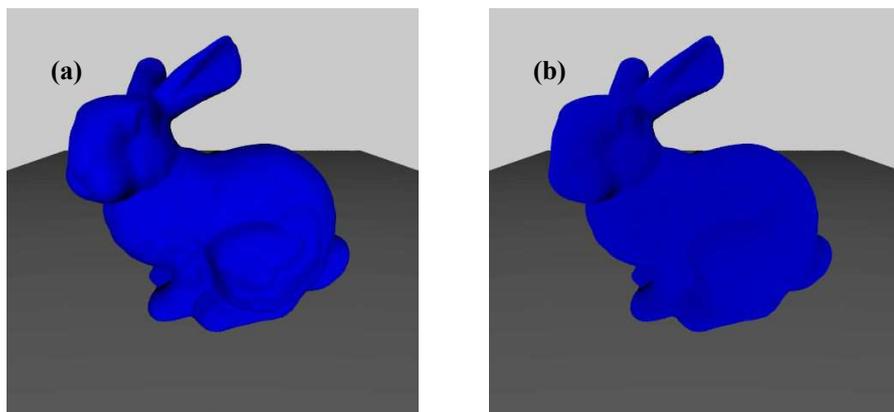


Figure 21 : Modèle géométrique *Stanford Bunny* éclairé de face par une source ponctuelle. (a) Modèle de Lambert. (b) Modèle d'Oren-Nayar ($\sigma_G=0.25$ rad).

L'article d'Oren-Nayar se limite à la distribution Gaussienne normalisée et à la fonction d'atténuation géométrique de Torrance et Sparrow. Une de nos contributions a été d'appliquer le modèle de microfacettes Lambertiennes à d'autres distributions et fonctions d'ombrage.

Ainsi, la figure 22 montre l'influence de la fonction d'atténuation géométrique sur la BRDF en appliquant la relation générale (Eq. (45)) avec une distribution de Beckmann (Eq. (22)). Nous pouvons alors comparer les BRDF obtenues avec la fonction de Torrance-Sparrow (Eq. (27)) et avec celle de Smith pour une distribution de Beckmann (Eq. (35)). Les différences sont surtout visibles pour une rugosité importante (ici $\sigma_B=0.6$) et aux angles rasants en incidence (ici $\theta_i=60^\circ$) ou en observation. La fonction de Smith supprime les plateaux observés avec la fonction de Torrance et Sparrow et accentue l'écart par rapport au modèle Lambertien.

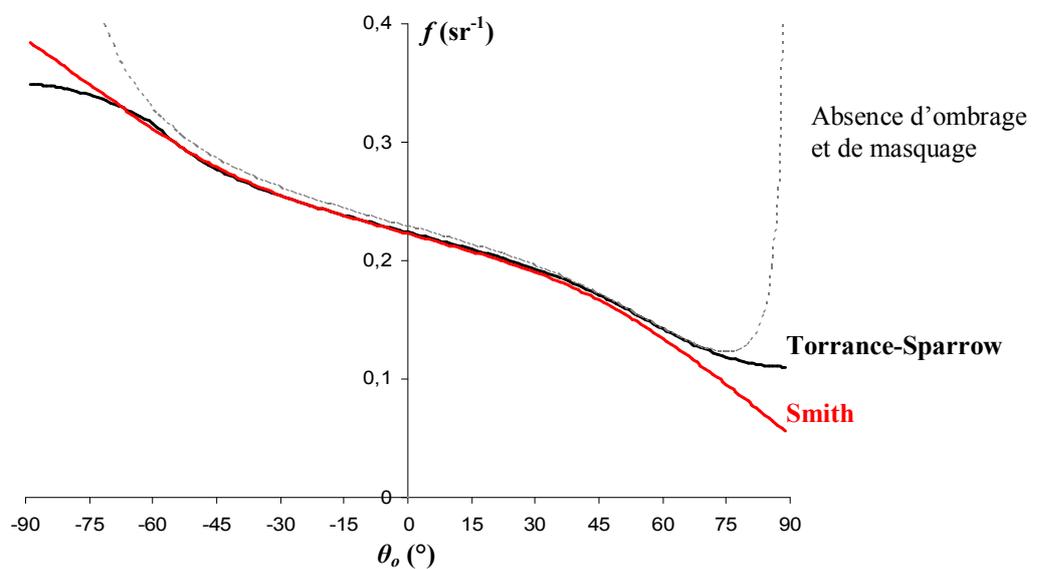


Figure 22 : Modèle de microfacettes Lambertiennes avec $K_d=0.8$ et une distribution de Beckmann ($\sigma_B=0.6$). Influence de la fonction d'atténuation géométrique dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$.

3. Un modèle de microfacettes plus général

Les modèles de microfacettes permettent donc à la fois de modéliser la diffusion de surface et la diffusion de volume en associant les modèles respectivement de Cook-Torrance et d'Oren-Nayar (en choisissant toutefois la même distribution $D(\mathbf{m})$ et même fonction d'atténuation $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ pour les deux modèles). La principale limitation de cette association est que le modèle d'Oren-Nayar ne dépend pas de l'indice de réfraction du matériau. Ainsi si ce dernier croît, l'augmentation de la diffusion surfacique prévue par le modèle de Cook-Torrance n'est pas compensée par une diminution de la diffusion de volume. Il n'y a pas conservation de l'énergie sauf à appliquer une pondération empirique entre diffusion de surface et diffusion de volume. Pour surmonter cette difficulté, nous proposons un modèle plus général qui inclut les modèles précédents comme cas particuliers. La partie 3.1 présente la BRDF d'une microfacette Lambertienne interfacée ; la partie 3.2 décrit la BRDF macroscopique pour une distribution de microfacettes Lambertiennes interfacées ; la partie 3.3 compare la mesure de BRDF sur un blanc de référence et le modèle proposé.

3.1. Microfacette Lambertienne interfacée

Chaque microfacette est décrite comme un matériau Lambertien surmonté d'une interface plane entre le milieu extérieur d'indice n_0 et le matériau d'indice n_1 (Fig. 23).

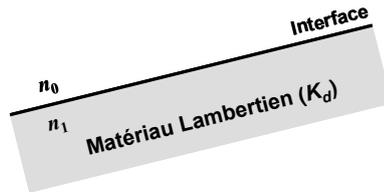


Figure 23 : Schéma d'une microfacette constituée d'un matériau Lambertien surmonté d'une interface entre le milieu extérieur d'indice n_0 et le matériau d'indice n_1

La BRDF de la microfacette est définie comme la superposition d'une partie $f_s^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ liée à la réflexion sur l'interface plane et d'une partie $f_v^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ liée à la diffusion dans le volume du matériau :

$$f^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = f_v^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) + f_s^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) \quad (47)$$

L'interface étant parfaitement plane, $f_s^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ se formalise par l'équation (40). La partie volumique $f_v^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ tient compte d'une première traversée de l'interface (transmittance $T_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{m})$), de la diffusion par le fond Lambertien (réflectance K_d), des réflexions multiples entre l'interface et le fond diffusant (facteur $1/(1 - K_d \overline{R_{10}})$), et enfin de la traversée finale de l'interface (transmittance $T_{01}(\mathbf{o}, \mathbf{m})$) :

$$f_v^\mu(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) = \frac{1}{\pi} (n_0/n_1)^2 T_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{m}) T_{01}(\mathbf{o}, \mathbf{m}) \frac{K_d}{1 - K_d \overline{R_{10}}} \quad (48)$$

La détermination de cette BRDF est détaillée dans les articles [Simonot06] et [Simonot09]. Rappelons que \overline{R}_{10} est la réflectance de l'interface plane éclairée par une lumière incidente Lambertienne provenant du milieu d'indice n_1 . Le facteur $(n_0/n_1)^2$ s'explique par le fait que la luminance (densité de flux par unité d'étendue géométrique) – qui intervient dans la définition de la BRDF (Eq. (1)) – diminue à la traversée du milieu d'indice n_1 vers un milieu moins réfringent d'indice $n_0 < n_1$.

Ce modèle de BRDF (Eqs. (47), (40) et (48)), défini pour une microfacette, vérifie bien les propriétés de réciprocity (Eq. (4)) et de conservation d'énergie (Eq. (5)). Ainsi, lorsque l'indice de réfraction augmente, la réflexion spéculaire (Eq. (40)) croît tandis que la diffusion de volume diminue (Fig. 24). Le matériau paraît plus sombre et plus brillant. Conséquence des transmittances de Fresnel, cet assombrissement est davantage marqué pour les angles rasants en incidence ou en observation.

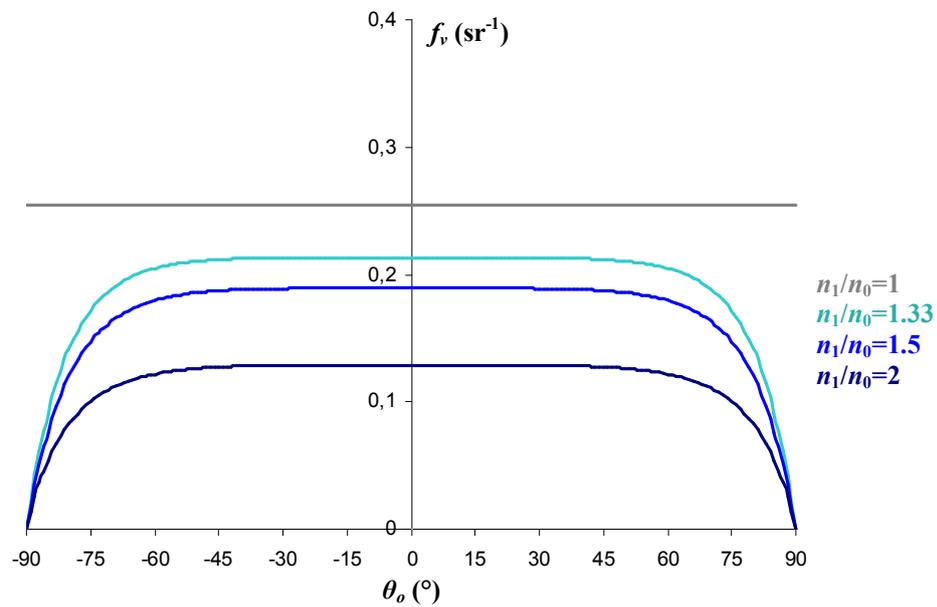


Figure 24 : Partie volumique du modèle Lambertien interfacé (Eq. (48) avec $K_d=0.8$). Influence de l'indice de réfraction dans le plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$.

3.2. BRDF macroscopique

L'équation (48) peut être insérée dans l'intégrale de l'équation (17). Par linéarité de l'intégrale, on peut écrire pour la BRDF macroscopique :

$$f(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = f_v(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) + f_s(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) \quad (49)$$

La contribution surfacique $f_s(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ se simplifie au cas d'une distribution de microfacettes spéculaires (Eq. (41)) et la contribution volumique $f_v(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n})$ s'écrit :

$$f_v(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{n}) = \frac{1}{(\mathbf{i}, \mathbf{n})(\mathbf{o}, \mathbf{n})} \frac{1}{\pi} \left(\frac{n_0}{n_1} \right)^2 \frac{K_d}{1 - K_d \overline{R}_{10}} \int_{\Omega^+} T_{01}(\mathbf{i}, \mathbf{m}) T_{01}(\mathbf{o}, \mathbf{m}) D(\mathbf{m}) G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m}) (\mathbf{i}, \mathbf{m})(\mathbf{o}, \mathbf{m}) d\omega_m \quad (50)$$

La figure 25 illustre les résultats obtenus en synthèse d'images en utilisant ce modèle. Cette nouvelle approche permet de traiter de nombreuses situations non prises en compte jusqu'à présent et englobe les modèles précédents, i.e. le modèle de Cook-Torrance lorsque le fond n'est pas diffusant ($K_d = 0$), le modèle d'Oren-Nayar lorsqu'il n'y a pas d'interface ($n_1 = n_0$), le modèle « Lambertien interfacé » en l'absence de rugosité ($\sigma = 0$) et à plus forte raison le modèle Lambertien ($n_1 = n_0$ et $\sigma = 0$).

L'intégrale présente dans l'équation (50) nécessite une évaluation numérique de manière à obtenir des résultats fiables avec des temps de calculs acceptables. Alors que peu d'auteurs détaillent cet aspect, nous avons développé un processus d'estimation de l'intégrale par méthode de Monte-Carlo en utilisant un échantillonnage d'importance. Cette approche est explicitée dans l'article de Tauzia *et al.* [Tauzia14].

Nous avons également développé un modèle approché pour le rendre compatible avec des applications interactives en synthèse d'images et pour permettre une correspondance beaucoup plus efficace avec des mesures à l'instar de ce qu'ont proposé Oren et Nayar (Eq. (46)). Néanmoins, une formulation approchée différente doit être proposée pour chaque choix de $D(\mathbf{m})$ et $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$.

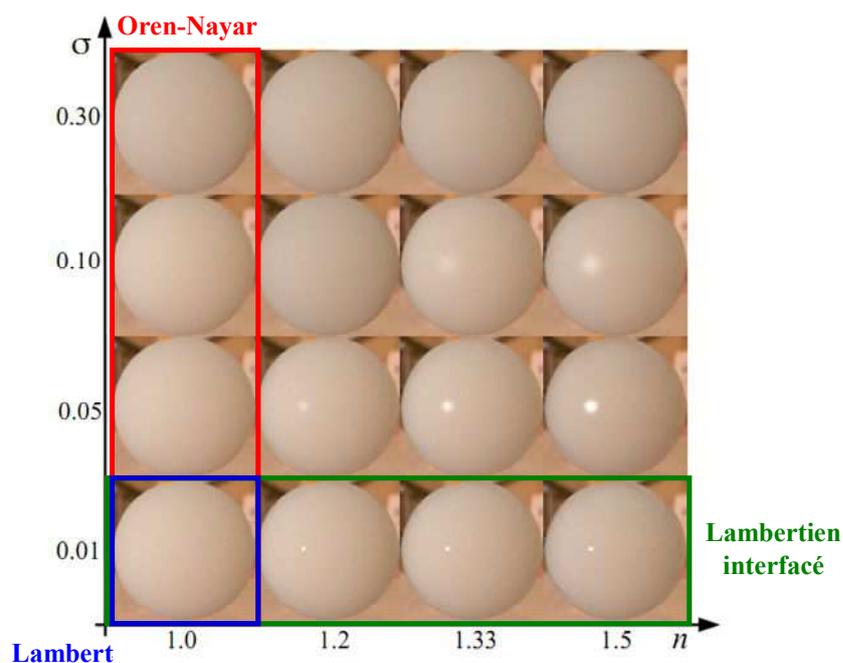


Figure 25 : Utilisations du modèle en synthèse d'image pour une sphère (haut) et pour le maillage 3D *Stanford Buddha* (bas) éclairés par une carte d'environnement et une source ponctuelle. Variations pour différents paramètres de rugosité et indices de réfraction (*in* [Tauzia14]).

Comme pour tous les modèles de microfacettes, il n'y a *a priori* aucune restriction dans le choix de la distribution $D(\mathbf{m})$ et la fonction $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$ associée. Pour les illustrations suivantes, nous choisissons la distribution de Beckmann (Eq. (22)) pour $D(\mathbf{m})$ et la fonction de Smith correspondante (Eq. (35)) pour $G(\mathbf{i}, \mathbf{o}, \mathbf{m})$.

La figure 26-a montre combien il est difficile de prédire l'évolution de la partie volumique avec la rugosité : la BRDF f_v a tendance à diminuer avec la rugosité sauf pour des angles plutôt rasants vers la direction de rétrodiffusion. La variation avec l'indice de réfraction (Fig. 26-b) est plus simple : la BRDF f_v diminue de manière monotone avec l'indice, le matériau devenant plus sombre. Pour rappel, l'évolution de la partie surfacique f_s a déjà été présentée dans la partie 2.5 : le pic spéculaire est moins grand en amplitude mais plus large lorsque la rugosité augmente ; il est plus haut lorsque l'indice de réfraction augmente.

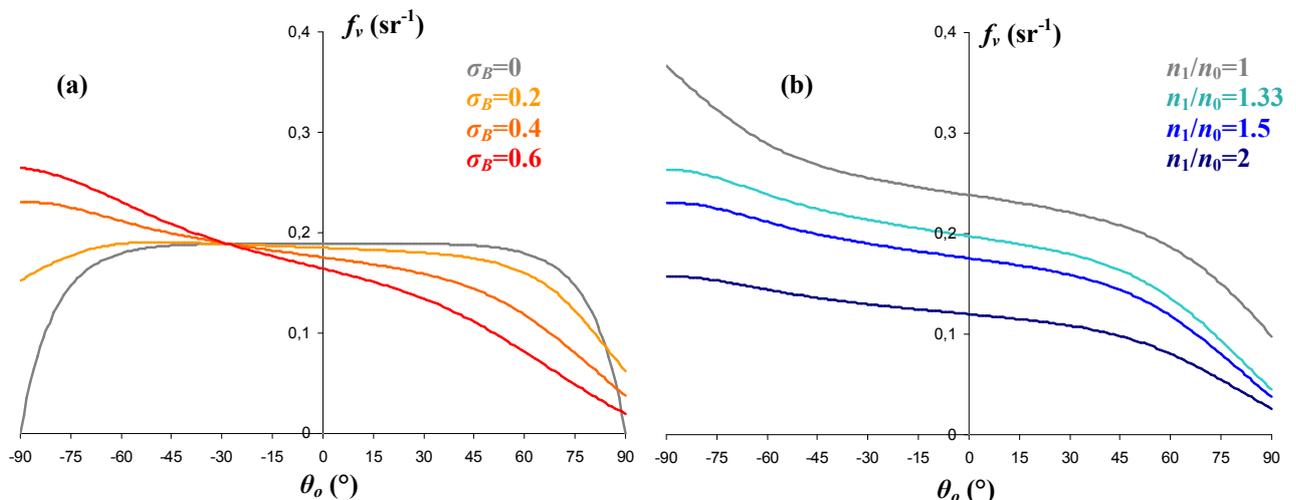


Figure 26 : Partie volumique du modèle général (Eq. (50) avec $K_d=0.8$). Plan d'incidence avec $\theta_i=60^\circ$.
(a) Influence de la rugosité ($n_1/n_0=1.5$). **(b)** Influence de l'indice de réfraction ($\sigma_B=0.4$).

Pour étudier la contribution relative des parties volumique f_v et surfacique f_s , on choisit pour la figure 27 la configuration $45^\circ/0^\circ$. Loin de la direction spéculaire, cette configuration est recommandée par la CIE pour des mesures spectrales ou colorimétriques en réflexion. La contribution surfacique étant supposée généralement indépendante de la longueur d'onde, son augmentation entraîne un éclaircissement et une désaturation de la couleur perçue.

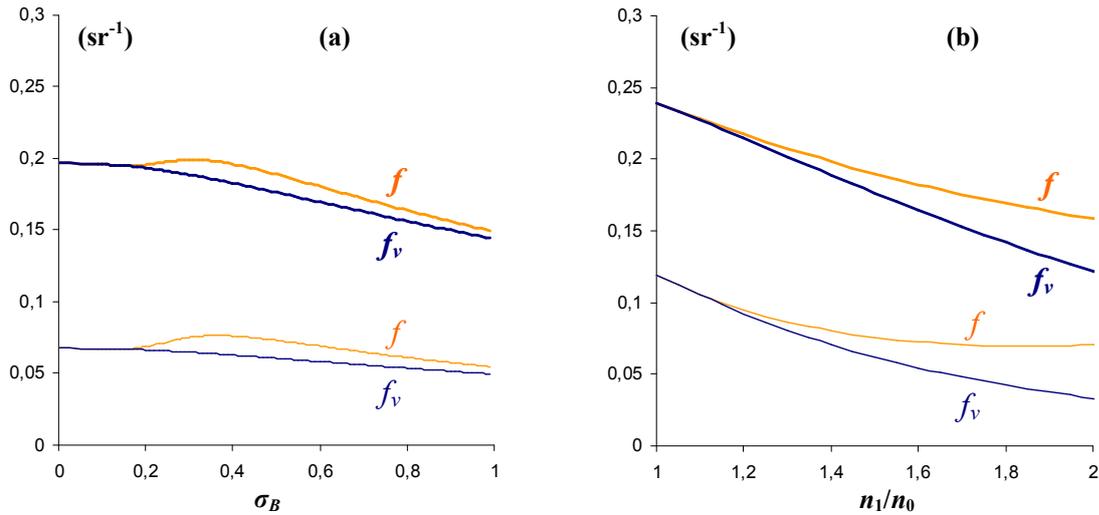


Figure 27 : Evolution de la BRDF (Eqs. (49), (50) et (41) avec $K_d=0.4$ et 0.8) pour la configuration $\theta_i=45^\circ$ et $\theta_o=0^\circ$. **(a)** Influence de la rugosité ($n_1/n_0=1.5$). **(b)** Influence de l'indice de réfraction ($\sigma_B=0.4$).

Pour un indice donné (Fig. 27-a), la partie volumique f_v diminue légèrement (attention, cette propriété n'est pas valable pour toutes les configurations comme discuté précédemment). La partie surfacique f_s , insignifiante pour les faibles rugosités ($\sigma_B < 0.2$), passe par un maximum autour de $\sigma_B \approx 0.35$ puis diminue très faiblement pour les surfaces plus rugueuses. Par conséquent, la BRDF totale peut être plus forte pour une surface rugueuse que pour une surface plane ($\sigma_B=0$). Cet effet est visible par exemple lorsqu'une surface colorée est lustrée : la rugosité diminue et la couleur perçue dans une direction hors spéculaire est plus profonde, i.e. plus sombre et plus saturée. Ce même effet peut être observé lorsqu'un vernis ou une laque incolore est appliqué sur une surface rugueuse. La couche de vernis offre en effet généralement une interface supérieure plus lisse.

Pour une rugosité fixée (Fig. 27-b), la BRDF totale décroît avec l'indice de réfraction bien que la partie surfacique augmente. Toutes choses égales par ailleurs, une peinture à l'huile ($n_1 \approx 1.5$) paraîtrait plus sombre qu'une peinture acrylique ($n_1 \approx 1.33$).

3.3. BRDF d'un spectralon et indice de réfraction effectif

Sur la figure 28, nous illustrons l'utilisation du modèle en comparant celui-ci à des mesures de BRDF d'un spectralon. Commercialisé sous ce nom par la société Labsphère, ce matériau est constitué de teflon, et est utilisé comme blanc de référence pour des mesures de facteurs de réflectance diffuse. Le système utilisé pour mesurer les BRDF est l'EZ-contrast (cf. Fig. 3) appartenant au Centre de recherche et de conservation des collections à Paris. Cet appareil ne permet pas l'accès aux angles les plus rasants ($>80^\circ$). Les mesures présentées sur la figure 28 confirment qu'un blanc de référence n'a pas un comportement Lambertien.

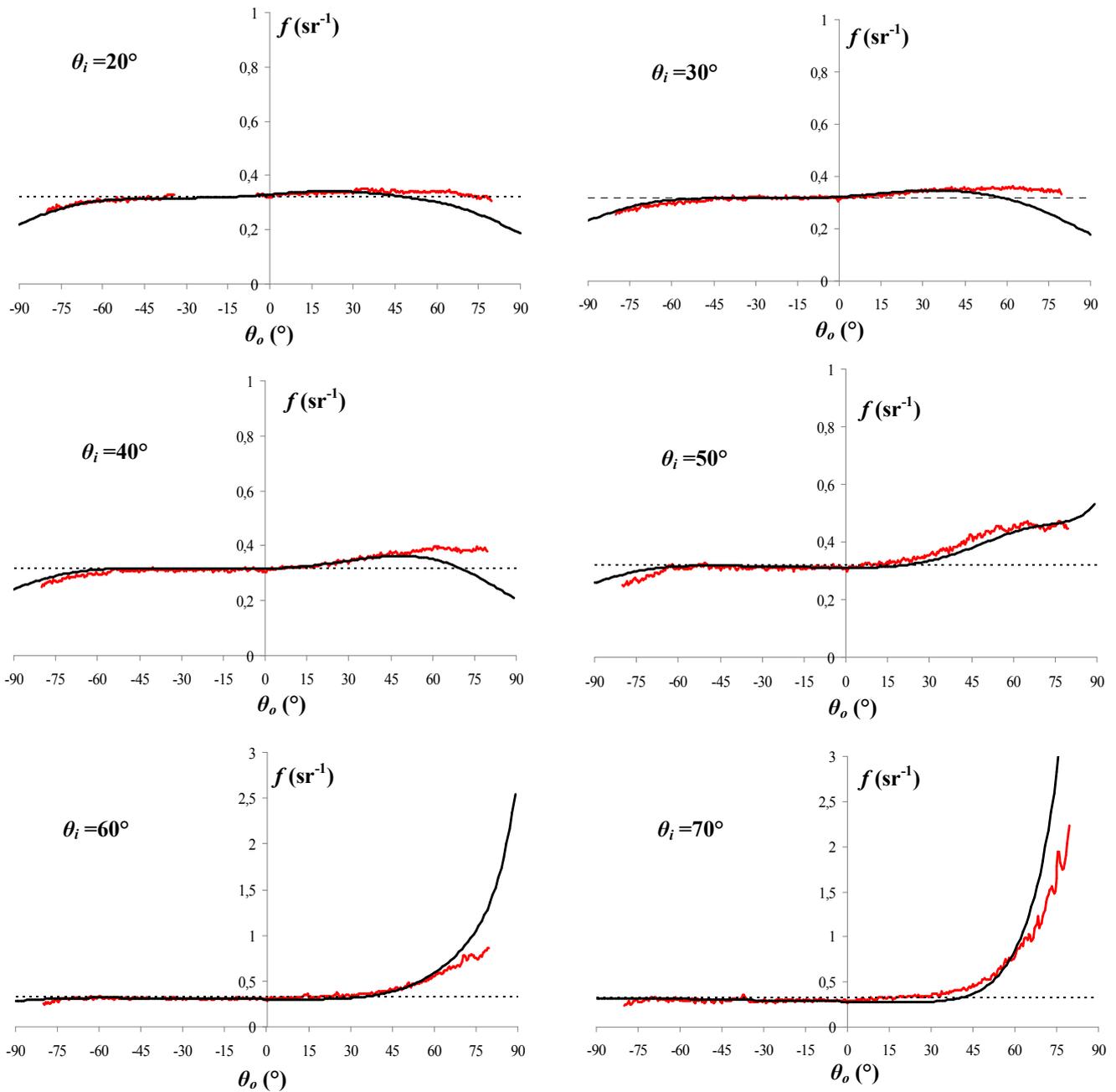


Figure 28 : Comparaison mesures expérimentales (en rouge) et simulations (en noir) (Eqs. (49), (50) et (41) avec $K_d=0.99$, $\sigma_B=0.22$ et $n_1/n_0=1.28$) pour différents angles d'incidence. Représentations dans le plan d'incidence.

Pour les simulations, nous utilisons le modèle décrit par les équations (49), (50) et (41) avec $K_d=0.99$, $\sigma_B=0.22$ et $n_1/n_0=1.28$. Bien que la correspondance entre les mesures et les simulations ne soient pas parfaites, le modèle utilisé donne des résultats bien plus satisfaisants que le modèle de Lambert. Les écarts observés se situent davantage au-delà de la direction spéculaire et donc sont plus liés à la modélisation de la diffusion de surface pour laquelle le choix d'une distribution de Beckmann n'est peut-être pas le plus adapté.

Rappelons que l'indice de réfraction est un paramètre clé du modèle, qui le distingue notamment du modèle d'Oren-Nayar. Or, dans l'exemple présenté, l'indice de réfraction utilisé pour la simulation ($n_1=1.28$) ne correspond pas à l'indice tabulé du matériau massif ($n_{\text{teflon}}=1.35$). Pour expliquer ce décalage, il faut faire intervenir la notion d'indice de réfraction effectif. Le modèle décrit la rugosité de la surface mais chaque facette ne présente pas forcément une interface nette entre l'air et le matériau. A une échelle *sub*-longueur d'onde, le matériau peut se présenter comme un milieu hétérogène. Celui-ci peut être modélisé comme un milieu effectif homogène dont l'indice n_{eff} dépend des d'indices des matériaux constitutifs n_i et de leurs concentrations volumiques p_i . Plusieurs lois de mélange existent. Elton *et al.* [Elton06] se réfèrent à Meeten [Meeten86] et proposent une combinaison linéaire des indices de réfraction :

$$n_{\text{eff}} = \sum_i p_i n_i \quad (51)$$

Dans une approche électromagnétique, une combinaison linéaire des fonctions diélectriques semble plus appropriée :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \sum_i p_i \varepsilon_i \quad (52)$$

On peut également citer le modèle de Looyenga [Looyenga65] :

$$\left(\varepsilon_{\text{eff}}\right)^{1/3} = \sum_i p_i \left(\varepsilon_i\right)^{1/3} \quad (53)$$

et celui de Maxwell-Garnett [M-G1903] pour des inclusions sphériques baignant dans une matrice de fonction diélectrique ε_m :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_m} = \sum_i p_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (54)$$

Il est très difficile de savoir quelle est la loi de mélange la plus pertinente, d'autant que ces lois dépendent également de la morphologie (taille et forme) des hétérogénéités. C'est explicitement le cas pour le modèle de Maxwell-Garnett (l'équation (54) a été écrite pour le cas spécifique de particules sphériques). Or, on n'a que rarement accès aux morphologies, les formes des inclusions peuvent être très complexes et les distributions en taille et forme sont souvent très dispersées.

Néanmoins, pour de nombreux cas usuels (papier, surface revêtue d'une peinture ou d'une encre...), le « mélange » à l'interface se fait entre le matériau constitutif (indice réel $n_1 > 1$) et l'air ($n_0=1$). Les résultats entre les différentes lois de mélange sont alors très proches. Sur la figure 29 par exemple, on considère un matériau massif d'indice $n_1=1.5$ avec une concentration volumique p d'air ($n_0=1$). L'écart entre les indices prédits par les modèles est souvent trop faible (< 0.03) pour induire une modification vraiment importante sur les BRDF simulées.

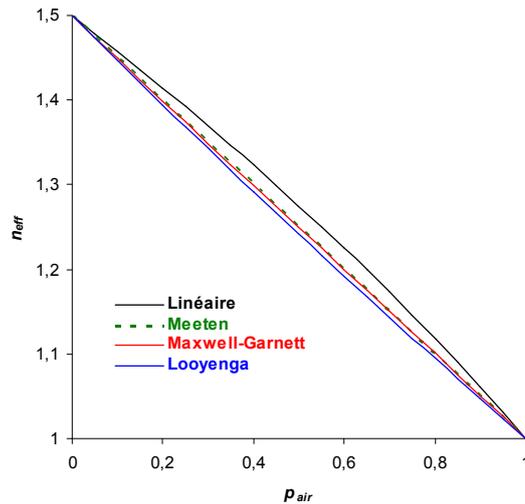


Figure 29 : Evolution de l'indice de réfraction effective pour les différentes lois de mélanges (Eqs (51)-(54)), en fonction de la concentration volumique p d'air.

Cette notion d'indice de réfraction effectif est utilisée pour exploiter des mesures de diffusion. Par exemple, Elton *et al.* montrent comment l'indice de réfraction effectif diminue lorsque la porosité du matériau augmente, ou lorsque la concentration volumique pigmentaire d'une couche de peinture augmente, ou encore lorsque une peinture sèche sur une surface rugueuse [Elton06]. Dans tous les cas, la rugosité *sub*-longueur d'onde augmente, c'est-à-dire que l'interface des facettes « contient » plus d'air.

Une fois déterminé l'indice de réfraction effectif, il existe plusieurs solutions pour prendre en compte le milieu effectif dans le modèle de microfacettes. Il s'agit de modifier très légèrement le schéma de la figure 23 et plus précisément de reconsidérer l'interface plane de la microfacette entre le matériau (n_1) et l'extérieur (n_0). Nous exposons trois variantes :

- on considère l'interface entre le milieu effectif (n_{eff}) et l'extérieur (n_0) (Fig. 30-a) ;
- l'atténuation de la lumière réfléchi due à la rugosité *sub*-longueur d'onde h est prise en compte [Elton06] (Fig. 30-b) ;
- l'interface est substituée par une couche comprise entre les milieux semi-infini d'indices n_0 et n_1 . Cette couche est d'indice n_{eff} et d'épaisseur h , correspondant à la rugosité *sub*-longueur d'onde [Aspnes79] (Fig. 30-c).

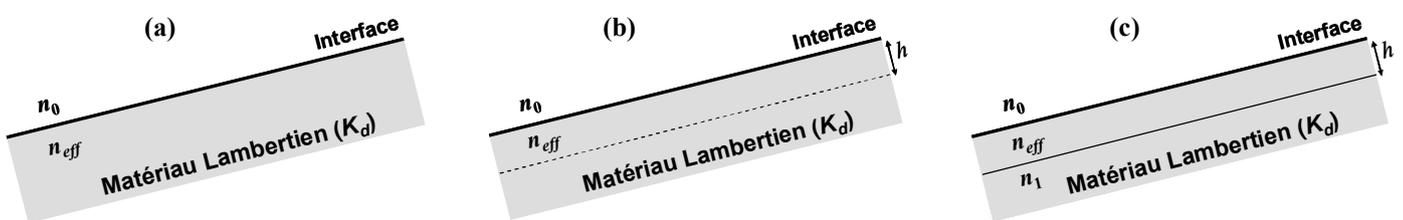


Figure 30 : Modifications de la microfacette pour prendre en compte la rugosité ou porosité *sub*-longueur d'onde (cf. texte pour le descriptif des trois variantes).

Les simulations présentées sur la figure 28 ont été obtenues avec le modèle de microfacette de la figure 30-a. L'indice effectif déterminé $n_{eff}=1.28$ correspondrait à une concentration volumique d'air d'environ 20 %.

Conclusion

Les réponses optiques des objets étant tellement variées, nous pourrions être tentés de proposer un modèle spécifique pour chaque matériau étudié. Il est néanmoins intéressant d'avoir un modèle, comme celui présenté dans ce chapitre, qui permet de décrire une très large gamme de matériaux parmi les plus communs, des plus mats aux plus brillants, à l'aide de seulement trois paramètres physiques : la réflectance volumique du matériau, la rugosité de l'interface supérieure et le rapport d'indices de réfraction entre le matériau et le milieu extérieur. Il faut souligner l'aspect générique du modèle et le fait qu'il inclut les modèles « classiques » de Cook-Torrance et d'Oren-Nayar comme cas particuliers. Pour que ce modèle permette d'analyser des données mesurées, il est indispensable d'en proposer une formule approchée. Ce travail est mené en collaboration avec le laboratoire SIC-XLIM (Daniel Meneveaux, Benjamin Bringier, Mickaël Ribardière, Emmanuelle Tauzia). Pour l'aspect théorique, une grande avancée a été faite dans la compréhension et l'utilisation de la fonction d'atténuation géométrique et le calcul des inter-réflexions entre microfacettes par Eric Heitz [Heitz14, Heitz15]. Notons enfin que le modèle peut être décliné en de nombreuses variantes. Parmi celles-ci, le choix d'une distribution anisotrope ne pose pas de problème particulier, mais est rarement appliqué pour des microfacettes non strictement spéculaires.

Plus globalement concernant la mesure et l'analyse des BRDF, plusieurs perspectives se dessinent :

- Les performances des appareils de mesure augmentent. Par exemple, le laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM a couplé un gonioréfectomètre pour des mesures spectrales à un système imageur pour des mesures à très grande résolution angulaire. Obein *et al.* [Obein14] sont ainsi parvenus à mesurer la BRDF de matériaux très brillants présentant des pics spéculaires de largeur à mi-hauteur jusqu'à 0.1° . Il serait intéressant que ces améliorations ne soient pas réservées aux laboratoires de métrologie. Pour les systèmes commerciaux ou développés dans des laboratoires, le protocole de normalisation des mesures afin d'obtenir une BRDF reste un point crucial.
- Un autre aspect, actuellement très peu exploré, est la création et la caractérisation d'étalons de BRDF, par exemple la synthèse d'une surface qui, par ses microstructures, aurait un comportement Lambertien. Par défaut, l'accès à des mesures de référence de matériaux standards (métal, plastique, céramique, papier, peinture...) permettrait de valider et comparer différents modèles. En informatique graphique, la base de données développée par les laboratoires de recherche de Mitsubishi [Matusik03, Ngan05] référencie des mesures de BRDF de 100 matériaux. Toutefois, ces mesures datant de plus de 10 ans seraient à renouveler car la résolution angulaire est moyenne, et les angles les plus rasants ne sont pas accessibles.

- Enfin, un dernier point à approfondir concerne l'étude de la perception visuelle de matériaux associée à des mesures ou des modèles de BRDF. Le lien entre la mesure de BRDF et le brillant a par exemple permis d'établir une échelle perceptuelle du brillant [Obein04]. Cette démarche, élargie au goniochromatisme et à la fluorescence, fait l'objet d'un consortium européen de laboratoires nationaux de métrologie [Höpe14]. Si les études précédentes mettent l'accent sur l'analyse du pic spéculaire pour discriminer les matériaux les plus brillants, le modèle développé pourrait être utilisé pour étudier la perception des différences de matité. Dans tous les cas, la nature de l'éclairage – collimaté, comme pour une mesure de BRDF, ou diffus, configuration beaucoup plus habituelle – est essentielle : des différences très importantes sur les BRDF peuvent être pratiquement imperceptibles sous un éclairage diffus.

Références

- [Ashikhmin00a] M. Ashikhmin, P. Shirley, *An anisotropic phong brdf Model*, J. Graph. Tools **5** (2000) 25-32.
- [Ashikhmin00b] M. Ashikhmin, S. Premoze, P. Shirley, *A microfacet-based BRDF generator*, SIGGRAPH'00 (2000) 65-74.
- [Aspnes79] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B **20** (1979), 3292-3302.
- [Bagher12] M. Bagher, C. Soler, N. Holzschuch, *Accurate fitting of measured reflectances using a Shifted Gamma micro-facet distribution*, Computer Graphics Forum **31** (2012) 1509-1518.
- [Beckmann63] P. Beckmann, A. Spizzichino, *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*, MacMillan, New York (1963), pp.1-33, 70-98.
- [Blinn77] J.F. Blinn, *Models of light reflection for computer synthesized pictures*, SIGGRAPH'77 Proc. 4th annual conference on computer graphics and interactive techniques (1977) 192-198.
- [Bourlier00] C. Bourlier, J. Saillard, G. Berginc, *Effect of correlation between shadowing and shadowed points on the Wagner and Smith monostatic one-dimensional shadowing functions*, IEEE Trans. Ant. Prop. **48** (2000) 437-446.
- [Bourlier02] C. Bourlier, G. Berginc, J. Saillard, *One and two-dimensional shadowing functions for any height and slope stationary uncorrelated surface in the monostatic and bistatic configurations*, IEEE Trans. Ant. Prop. **50** (2002) 312-324.
- [Bourlier04] C. Bourlier, G. Berginc, *Multiple scattering in the high-frequency limit with second-order shadowing function from 2d anisotropic rough dielectric surfaces*, Waves in Random Media **14** (2004) 253–276.
- [Brown80] G.S. Brown, *Shadowing by non-Gaussian random surfaces*, IEEE Trans. Ant. Prop. **28** (1980) 788-790.
- [Burley12] B. Burley, *Physically-Based Shading at Disney*, part of « Practical Physically-Based Shading in Film and Game Production », SIGGRAPH'12 Walt Disney Animation Studios (2012) 26pp.
- [Callet10] P. Callet, F.X. de Contencin, A. Zymla, P. Denizet, T. Hilpert, H. Miyazawa, B. Robin, *An Emblematic Bronze from Cyprus: The Idalion Project*, LNCS 6436, ed. Springer (2010) 206–224.
- [Claustres03] L. Claustres, M. Paulin, Y. Boucher, Y. Oucher, *BRDF measurement modeling using wavelets for efficient path tracing*, Computer Graphics Forum **22** (2003) 701–716.
- [Comar14] A. Comar, F. Baret, G. Obein, L. Simonot, D. Meneveaux, F. Viénot, B. de Solan, *ACT: A leaf BRDF model taking into account the azimuthal anisotropy of monocotyledonous leaf surface*, Remote Sensing Environment **143** (2014) 112-121.

- [Cook81] R. Cook, K. Torrance, *A reflectance model for computer graphics*, Computer Graphics (SIGGRAPH '81 Proceedings) **15** (1981) 301–316.
- [Elton06] N.J. Elton, J.S. Preston, *Polarised light reflectometry for studies of paper coating structure II: Application to coating structure, gloss and porosity*, Tappi Journal **5** (2006), 10-16.
- [Feng10] W. Feng, J. Li, Q. Wei, L. Chen, *A hybrid model of polarized BRDF for rough surfaces*, Infrared Physics and Technology **53** (2010) 336-341.
- [Geisler10] D. Geisler-Moroder and A. Dür, *A new Ward BRDF model with bounded albedo*, Computer graphics forum **29** (2010) 1391-1398.
- [Hawkins05] T. Hawkins, P. Einarsson, P. Debevec, *A dual light stage*, *Rendering Techniques '05*, Proceeding of the Eurographics Workshop on Rendering (2005) 91-98.
- [He91] X. He, K. Torrance, F. Sillion, and D. Greenberg, *A comprehensive physical model for light reflection*, ACM SIGGRAPH Comput. Graph. **25** (1991) 175–186.
- [Heitz13] E. Heitz, C. Bourlier, N. Pinel, *Correlation effect between transmitter and receiver azimuthal directions on the illumination function from a random rough surface*, Waves in Random and Complex Media **23** (2013) 318–335.
- [Heitz14] E. Heitz, *Understanding the Masking-Shadowing Function in Microfacet-Based BRDFs*, Journal of Computer Graphics Techniques **3** (2014) 32-91.
- [Heitz15] E. Heitz, J. Hanika, E. d'Eon, C. Dashbascher, *Multiple-scattering microfacet BRDFs with the Smith model*, INRIA Tech. Rep. (2015).
- [Höpe10] A. Höpe, K.O. Hauer, *Three-dimensional appearance characterization of diffuse standard reflection materials*, Metrologia **47** (2010) 295–304.
- [Höpe14] A. Höpe, A. Koo, F. Verdu, F.B. Leloup, G. Obein, G. Wübbeler, J. Campos, P. Iacomussi, P. Jaanson, S. Kallberg, M. Smid, *"Multidimensional Reflectometry for Industry" (xD-Reflect) an European research project*, Proceedings of SPIE **9018** (2014) 901804.
- [Hünerhoff06] D. Hünerhoff, U. Grusemann, A. Höpe, *New robot-based gonioreflectometer for measuring spectral diffuse reflection*, Metrologia **43** (2006) 11-16.
- [Kelemen01] C. Kelemen, L. Szirmay-Kalos, *A microfacet based coupled specular-matte brdf model with importance sampling*. Eurographics Short presentations (2001).
- [Kurt10] M. Kurt, L. Szirmay-Kalos, J. Krivanek, *An Anisotropic BRDF Model for Fitting and Monte Carlo Rendering*, ACM SIGGRAPH Computer Graphics **44** (2010) 9pp.
- [Lafortune97] E.P.F. Lafortune, S.-C. Foo, K.E. Torrance, D.P. Greenberg, *Non-linear approximation of reflectance functions*, SIGGRAPH'97 (1997) 117–126.
- [Lambert1760] J.H. Lambert, *Photometria sive de mensura de gratibus luminis, colorum umbrae*. (Eberhard Klett, 1760).

- [Lewis93] R.R. Lewis, *Making shaders more physically plausible*, In 4th Eurographics Workshop on Rendering, (1993) 47-62.
- [Looyenga65] H. Looyenga, *Dielectric constants of heterogeneous mixtures*, *Physica* **31** (1965) 401–6.
- [M-G1903] J.C. Maxwell-Garnett, *Colours in metal glasses and in metallic films*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* **206** (1904) 385–420.
- [Matusik03] W. Matusik, H. Pfister, M. Brand, L. McMillan, *A data-driven reflectance model*, *CM Transactions on Graphics* **22** (2003) 759–769.
- [Meeten86] G.H. Meeten (1986) *Refraction and extinction of polymers in Meeten*, G.H. (Ed) *Optical Properties of Polymers* (Elsevier, London)
- [Meneveaux11] D. Meneveaux, B. Bringier, L. Simonot, Dépôt du logiciel *rview* permettant la visualisation de BRDF à l'Agence pour la Protection des Programmes (DL 04596-01), France, 2011. <http://xlim-sic.labo.univ-poitiers.fr/rView/>
- [Nayar91] S.K. Nayar, K. Ikeuchi, T. Kanade, *Surface reflection: physical and geometrical perspectives*, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell.* **13** (1991) 611–634.
- [Ngan05] A. Ngan, F. Durand, W. Matsumik, *Experimental analysis of brdf models*, *Proceeding of the Eurographics Symposium on Rendering* (2005) 117-226.
- [Nicodemus77] F.E. Nicodemus, J.C. Richmond, J.J. Hsia, I.W. Ginsber, T. Limperis, *Geometrical consideration and nomenclature for reflectance*, Final Report National Bureau of Standards, Washington, DC. Inst. For Basic Standards, 1977.
- [Obein04] G. Obein, K. Knoblauch, F. Viénot, *Difference scaling of gloss: Nonlinearity, binocularity, and constancy*, *Journal of Vision* **4** (2004) 711-720.
- [Obein05] G. Obein, G. Bousquet, M. Nadal, *New NIST Reference Goniospectrometer*, *Proceedings of SPIE* **5880** (2005) 10pp.
- [Obein14] G. Obein, S. Ouarets, G. Ged, *Evaluation of the shape of the specular peak of high glossy surfaces*, *Proceedings of SPIE* **9018** (2014) 901805.
- [Oren95] M. Oren, S.K. Nayar, *Generalization of the Lambertian model and implications for machine vision*, *Int. J. Comput. Vision* **14** (1995) 227-251.
- [Phong75] B. T. Phong, *Illumination for computer generated pictures*, *Communications of ACM* **18** (1975) 311–317.
- [Rense50] W.A. Rense, *Polarization studies of light dimely reflected from ground and etched glass surfaces*, *J. Opt. Soc. Am.* **40** (1950) 55-59.
- [Rusinkiewicz98] S.M. Rusinkiewicz, *New change of variables foe efficient BRDF representation*, *Eurographics'98 Proceedings* **7** (1998) 11-22.

- [Ross05] V. Ross, D. Dion, G. Potvin, *Detailed analytical approach to the gaussian surface bidirectional reflectance distribution function specular component applied to the sea surface*, J. Opt. Soc. Am. A **22** (2005) 2442–2453.
- [Serrot98] G. Serrot, M. Bodilis, X. Briottet, H. Cosnefroy, *Presentation of a new BRDF measurement device*, Proceedings of SPIE **3494** (1998) 34-40.
- [Simonot06] L. Simonot, M. Hébert, R. Hersch, *Extension of the Williams-Clapper model to stacked nondiffusing colored layers with different refractive indices*, J. Opt. Soc. Am. A **23** (2006) 1432-1441.
- [Simonot07] L. Simonot, G. Obein, *Geometrical considerations in analyzing isotropic or anisotropic surface reflections*, Appl. Opt. **46** (2007) 2615-2623.
- [Simonot09] L. Simonot, *A photometric model of diffuse surfaces described as a distribution of interfaced Lambertian facets*, Appl. Opt. **48** (2009) 5793-5801.
- [Smith67] B.G. Smith, *Geometrical shadowing of a random rough surface*, IEEE Trans. Ant. Prop. **15** (1967) 668-671.
- [Stam99] J. Stam, *Diffraction shaders*, SIGGRAPH '99 Proceedings (1999) 101-110.
- [Tauzia14] E. Tauzia, L. Simonot, B. Bringier, M. Ribardière, D. Meneveaux, *BRDF   base de micro-facettes diffusantes : de la physique   la synthèse d'images*, to be published in REFIG 14pp.
- [Torrance67] K.E. Torrance, E.M. Sparrow, *Theory for Off-Specular Reflection from Roughened Surfaces*, J. Opt. Soc. Am. A **57** (1967) 1105-1114.
- [Trowbridge75] S. Trowbridge, K. P. Reitz, *Average irregularity representation of a rough ray reflection*, J. Opt. Soc. Am. **65** (1975) 531-536.
- [Wagner67] R. J. Wagner, *Shadowing of randomly rough surfaces*, J. Acoust. Soc. Am. **41** (1967) 138-147.
- [Walter07] B. Walter, S.R. Marschner, H. Li, K.E. Torrance, *Microfacet models for refraction through rough surfaces*, Eurographics Symposium on Rendering (2007) 195-206.
- [Ward92] G.J. Ward, *Measuring and Modeling Anisotropic Reflection*, Computer Graphics **26** (1992) 265–272.
- [Westin92] S. Westin, J. Arvo, K.E. Torrance, *Predicting reflectance functions from complex surfaces*. ACM SIGGRAPH/TOG (1992) 255–264.

Contributions : sélection d'articles

A. Comar, F. Baret, G. Obein, L. Simonot, D. Meneveaux, F. Viénot, B. de Solan, *ACT: A leaf BRDF model taking into account the azimuthal anisotropy of monocotyledonous leaf surface*, *Remote Sensing Environment* **143** (2014) 112-121.

Leaf reflectance of monocotyledons generally displays a strong azimuthal anisotropy due to the longitudinal orientation of the veins. The Cook and Torrance (CT) bidirectional reflectance distribution function model was adapted to account for this distinctive feature. The resulting ACT (Anisotropic Cook and Torrance) model is based on the decomposition of the roughness parameter into two perpendicular components. It is evaluated on sorghum (*Sorghum halepense*) and wheat (*Triticum durum*) leaf BRF (Bidirectional Reflectance Factor) measurements acquired using a conoscope system. Results show that the ACT model fits the measurements better than azimuthally isotropic surface models: the root mean square error computed over all the BRF measurements for both leaves decreases from ≈ 0.06 for the Lambertian model to ≈ 0.04 for the CT model and down to ≈ 0.03 for the ACT model. The adjusted value of the refraction index is plausible ($n \approx 1.32$) for both leaves while the retrieved roughness values perpendicular to the veins (sorghum = 0.56; wheat = 0.46) is about two times larger than that parallel to the veins (sorghum = 0.27; wheat = 0.18). Nonetheless, the observed residual discrepancies between the ACT model simulations and the measurements may be explained mainly by the Lambertian assumption of the volume scattering.

E. Tauzia, L. Simonot, B. Bringier, M. Ribardière, D. Meneveaux, *BRDF à base de micro-facettes diffusantes : de la physique à la synthèse d'images*, *REFIG* **8** (2014) 25-38.

Les modèles de réflectance à base de micro-facettes permettent de représenter une large gamme de matériaux. Ils sont physiquement plausibles et peuvent être manipulés de manière intuitive par les utilisateurs à partir de paramètres tels que la rugosité de la surface et ses propriétés optiques. Certains sont dédiés à des micro-facettes spéculaires, mais leur extension à des réflectances quelconques nécessite de résoudre une double intégrale qui n'admet aucune solution analytique dans le cas général. À notre connaissance, le modèle d'Oren-Nayar est le seul à proposer une solution analytique approchée avec des micro-facettes Lambertiennes, exploitable en informatique graphique. Simonot a proposé en 2009 un modèle théorique basé sur des micro-facettes composées d'un substrat Lambertien surmonté d'une interface spéculaire. Son intérêt est de généraliser les modèles existants dans la littérature, incluant ceux de Lambert, de Cook-Torrance et d'Oren-Nayar, mais il n'est pas utilisable directement en informatique graphique. L'objectif de cet article est de proposer une mise en œuvre du modèle de Simonot, basée sur des méthodes de Monte-Carlo, avec un échantillonnage d'importance pour obtenir une estimation numérique. Chaque partie de la méthodologie employée est discutée, de manière à montrer les aspects importants du développement. Les valeurs de réflectance obtenues sont stockées sous forme de tableau pour être utilisées de manière efficace lors de la visualisation.

L. Simonot, *A photometric model of diffuse surfaces described as a distribution of interfaced Lambertian facets*, *Appl. Opt.* **48** (2009) 5793-5801.

The Lambertian model for diffuse reflection is widely used for the sake of its simplicity. Nevertheless, this model is known to be inaccurate in describing a lot of real-world objects, including those that present a matte surface. To overcome this difficulty, we propose a photometric model where the surfaces are described as a distribution of facets where each facet consists of a flat interface on a Lambertian background. Compared to the Lambertian model, it includes two additional physical parameters: an interface roughness parameter and the ratio between the refractive indices of the background binder and of the upper medium. The Torrance-Sparrow model – distribution of strictly specular facets – and the Oren-Nayar model – distribution of strictly Lambertian facets – appear as special cases.

L. Simonot, G. Obein, *Geometrical considerations in analysing isotropic or anisotropic surface reflections*, Appl. Opt. **46** (2007) 2615-2623.

The bidirectional reflectance distribution function (BRDF) represents the evolution of the reflectance with the directions of incidence and observation. Today BRDF measurements are increasingly applied and have become important to the study of the appearance of surfaces. The representation and the analysis of BRDF data are discussed, and the distortions caused by the traditional representation of the BRDF in a Fourier plane are pointed out and illustrated for two theoretical cases: an isotropic surface and a brushed surface. These considerations will help characterize either the specular peak width of an isotropic rough surface or the main directions of the light scattered by an anisotropic rough surface without misinterpretations. Finally, what is believed to be a new space is suggested for the representation of the BRDF, which avoids the geometrical deformations and in numerous cases is more convenient for BRDF analysis.

M. Elias, L. Simonot, *Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 1: Influence of the refractive indices without using the approximations of Saunderson correction- exact computation*, Opt. Commun. **231** (2004) 17-24.

An absorbing and non-scattering varnish layer applied on a diffuse painting modifies the color appearance. The different refractive indices of air, varnish and painting are taken into account to express the diffuse reflectances of two systems: the three-layer system air/varnish/paint and the double-layer system air/paint. An exact relationship between the reflectance of the unvarnished and varnished painting is then deduced, for any bi-directional configuration. It is no more necessary to use the Saunderson correction, as implicitly done in a previous paper of the authors. The result is compared with Kubelka–Munk two-flux theory and Saunderson correction applied at each interface air/varnish and varnish/painting. The comparison points out the insufficiency of the two-flux approach even in the case of a diffuse incident lighting and a scattered light collected in all directions.

M. Elias, L. Simonot, M. Thoury, J.M. Frigerio JM, *Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices of the surface states and of the absorption of the varnish-Experiments and simulations*, Opt. Commun. **231** (2004) 25-33.

This study, based on diffuse reflectance spectrometry compared with simulations, shows that three parameters influence the visual aspect of a painting when a varnish is applied on it. The difference between the refractive indices of air, varnish and painting induces a negligible effect. The levelling of the painted surface by a varnish is more consequent. It induces a vertical downwards translation of the reflectance spectrum of the painting. Absorption by the varnish occurs for small wavelengths, under 450 nm. It induces a second decrease of the spectrum in this range. The refractive indices, the surface state modification due to levelling and the absorption law as a function of the wavelength have been evaluated. These results lead to a successful agreement between simulated and measured spectra. Different paintings and varnishes have been investigated and an example of application is given for an old painting.

M. Elias, L. Simonot, M. Menu, *Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer*, Opt. Commun. **191** (2001) 1-7.

The reflectance factor of a diffuse plane background covered by a non-diffuse but partly absorbing layer is computed as a function of the incident and observer angles, and of the background reflectance factor. The particular case of back-scattering configuration is then studied. Numerical simulations are presented and discussed for a Lambertian background and a transparent layer. Measurements with a gonio-spectrophotometer using optical fibers are implemented on paintings without and with varnish. The experimental results are found to be in good agreement with the predictions. The study is intended to provide a better knowledge of pictorial layers and help for restoration of works of art.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce mémoire donne un aperçu de mes travaux de recherche et permet de délimiter un domaine d'étude, « l'optique de l'apparence visuelle ». Il s'agit, pour un objet donné, de mesurer la lumière réfléchié ou transmise par cet objet, d'associer ces mesures radiométriques à l'apparence visuelle de l'objet, et enfin de développer des modèles de prédiction de l'apparence visuelle en connaissant (ou en estimant) les propriétés optiques et les structures à l'échelle nano ou micrométrique des constituants de l'objet. Ce champ de recherche est amené à se développer tant le besoin de quantifier l'aspect visuel devient essentiel pour la vente de n'importe quel produit manufacturé : voiture, ordinateur, vêtement, nourriture, packaging, etc. Pour cela, plusieurs challenges sont à relever : développer des collaborations entre chercheurs de disciplines différentes, définir une nouvelle métrologie de l'apparence visuelle et créer des outils pour exploiter les données mesurées, et adapter les systèmes de mesure et les modèles de prédiction de l'apparence aux nouveaux matériaux.

Dans cet esprit, nous présentons ci-dessous quelques pistes que nous souhaitons développer dans le cadre d'études actuellement en cours, ou d'autres à visées prospectives à plus long terme.

Interdisciplinarité

Développer « l'optique de l'apparence visuelle » nécessite de réunir des chercheurs de champs disciplinaires divers. C'est ce que nous faisons depuis 2016 en portant le projet Aldim (pour *Acquisition, Lumière Diffusée, Image*), financé par la mission interdisciplinaire du CNRS. Nous avons créé un consortium (institut Pprime, institut Xlim, laboratoire commun de métrologie CNAM-LNE, CSTB) dont le but est de traiter dans sa globalité la caractérisation de la lumière diffusée par un matériau. Le développement de nouveaux moyens de mesure et des possibilités de stockage induisent une quantité très importante de données à analyser. Des outils doivent être développés afin de faciliter le traitement de ces données : gérer les extrapolations et les interpolations des données manquantes ou au contraire redondantes, permettre l'extraction des données les plus significatives, leur compression ou leur simplification à l'aide de modèles paramétriques, etc. A l'heure actuelle, ces outils sont rares ce qui limite l'exploitation complète des données. En particulier, le lien entre ces données radiométriques et l'apparence visuelle est peu questionné. Le développement de tels outils ne prendra sens qu'en réunissant les compétences et en confrontant les approches d'experts de divers domaines tels que la métrologie, l'optique, la synthèse d'images, etc.

Une nouvelle métrologie

Caractériser complètement la lumière diffusée par un matériau est un véritable challenge car cela nécessite de subdiviser le flux lumineux diffusé en fonction des différents paramètres (longueurs d'onde, directions, positions, etc.). Des compromis métrologiques sont nécessaires en termes de résolution associée à chaque paramètre, de sensibilité pour pouvoir détecter des flux lumineux parfois très faibles, de dynamique pour pouvoir mesurer de fortes variations. A cela s'ajoute parfois des contraintes de temps de mesure ou de taille des surfaces à analyser.

Parmi les innovations métrologiques, l'imagerie hyperspectrale permet d'obtenir le spectre pour chaque pixel de l'image. Les richesses d'analyse offertes par cette technique restent à explorer. Nous en avons dessiné quelques-unes dans le chapitre 3. Récemment, en collaboration avec le département recherche de la National Gallery à Washington, nous avons proposé des allègements de vernis « virtuels » sur des œuvres d'art à partir d'images hyperspectrales. Cette opération virtuelle a été comparée, et quantifiée d'un point de vue colorimétrique, avec le travail effectivement réalisé par un restaurateur¹.

La BRDF (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*) est une grandeur radiométrique qui dépend de la direction d'incidence et de la direction de diffusion. Beaucoup d'appareillages ont été développés indépendamment au sein de laboratoires de recherche et quelques systèmes commerciaux sont apparus depuis une quinzaine d'années. Nous avons exposé dans le chapitre 5 les principes et les caractéristiques de ces dispositifs de mesures. Pour le projet Aldim, précédemment cité, la complémentarité de trois systèmes d'acquisition très différents en termes de résolution, temps de mesure, domaines spectral et angulaire accessibles, sera étudiée. Parmi les performances les plus intéressantes, nous pouvons citer la résolution angulaire exceptionnelle obtenue par l'équipe de Gaël Obein (LNE-CNAM)² : couplé à un gonioréfectomètre, un système imageur permet de mesurer les pics de réflexion présentant une largeur à mi-hauteur inférieure à 0.1° . Cette performance n'est pas seulement une prouesse métrologique, elle est indispensable pour discriminer quantitativement les objets les plus brillants de manière au moins aussi performante que l'œil humain.

Une description plus générale de la lumière diffusée par un matériau est donnée par la BSSRDF (*Bidirectional Surface Scattering Reflectance Distribution Function*) qui prend en compte l'écart de positions entre le point d'impact et le point de sortie de la lumière à la surface d'un matériau. Cette grandeur permet de modéliser les objets translucides et est très utilisée en particulier en synthèse d'images. En revanche, d'un point de vue métrologique, les variations angulaires et les variations spatiales dues à la diffusion sous-surfacique sont traitées de manière indépendante. La métrologie de la BSSRDF reste à définir.

¹ G. Trumpy, D. Conover, L. Simonot, M. Thoury, M. Picollo, J.K. Delaney, *Experimental study on merits of virtual cleaning of paintings with aged varnish*, Opt. Express **23** (2015) 33836-33848.

² G. Obein, S. Ouarets, G. Ged, *Evaluation of the shape of the specular peak of high glossy surfaces*, Proceedings of SPIE **9018** (2014) 901805.

Coupler des mesures in situ

Pour les mesures spectrales temporelles – comme celles présentées dans le chapitre 2 pour le suivi optique lors de dépôt de films minces – il nous semble intéressant de les coupler avec d'autres mesures. Dans certains cas, cela permet d'établir des corrélations entre la couleur d'un objet et d'autres propriétés physiques. En couplant la mesure de réflectance simultanément avec une mesure de courbure également *in situ*, nous avons montré que l'épaisseur nécessaire pour l'obtention de la continuité optique du film correspond à celle pour laquelle le film présente un pic de tension³. Bien que non simultanées, des mesures *in situ* de résistivité électrique peuvent compléter l'analyse⁴. Pour les dépôts métalliques, elles permettent en particulier de déterminer assez précisément le seuil de percolation à partir de laquelle la résistivité de la couche métallique chute.

Le système optique que nous avons développé est en outre transportable et nous avons pu l'adapter pour réaliser des mesures optiques simultanément à des mesures GISAXS (*Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering*) dans des synchrotrons. Nous avons ainsi suivi la croissance par évaporation de nanoparticules d'or sur des surfaces d'alumine nanoridées (collaboration DESY, ligne MINAXS-PETRA III, Hambourg). Nous avons aussi couplé le GISAXS à des mesures en transmission régulière lors d'insolations laser visible et UV de films photochromes, et ainsi quantifier les variations de couleur de ces films (ESRF, ligne BM02, Grenoble).

De nouveaux matériaux nanocomposites

Nous souhaitons aussi synthétiser et étudier des matériaux offrant de nouveaux effets d'apparence.

Une possibilité est d'explorer de nouvelles voies de synthèse de matériaux nanostructurés. L'institut Pprime développe en effet l'enceinte DIVA (*Dépôt sous Incidence VAriable*) combinant la nanostructuration de surfaces par bombardement ionique et la croissance de couches minces par GLAD (*GLancing Angle Deposition*). Il s'agit d'une voie originale permettant de fabriquer des films minces nanoporeux dont les propriétés fonctionnelles, notamment plasmoniques, peuvent être pilotées précisément.

Selon ce procédé (mais avec une machine de dépôt non dédiée), nous avons pu obtenir des rides nanométriques régulières avec une période ajustable entre 15 et 50 nm, par pulvérisation ionique de films diélectriques. En déposant une vapeur atomique (Ag ou Au) en incidence faible sur de telles surfaces, il est possible d'exploiter des effets d'ombrage pour guider la croissance et contrôler l'organisation de nanostructures plasmoniques telles que des chaînes de nanoparticules périodiques⁵. Ces arrangements conduisent à des réponses optiques particulières caractérisées par une forte dépendance de la couleur du film à la polarisation de la lumière incidente.

³ G. Abadias, L. Simonot, J.J. Colin, A. Michel, S. Camelio, D. Babonneau, *Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics*, Appl. Phys. Letters **107** (2015) 183105 1-5.

⁴ J.J. Colin, Y. Diot, P. Guérin, G. Abadias, *A load-lock compatible system for in situ electrical resistivity measurements during thin film growth*, Review of scientific instruments **87** (2016) 023902.

⁵ D. Babonneau, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, P. Guerin, B. Lamongie, O. Lyon, *Tunable plasmonic dichroism of Au nanoparticles self-aligned on rippled Al₂O₃ thin films*, Europhysics Letters **93** (2011) 26005 1-5.

Dans le cadre d'un projet interne entre plusieurs équipes de Pprime, nous souhaitons également étudier la chromo-élasticité de ces réseaux de nanoparticules déposées sur des substrats élastomères transparents, souples et étirables. Une déformation de l'échantillon peut entraîner une modification de la distance entre nanoparticules et par conséquent un changement de couleur (ou de transmission spectrale). Ces échantillons pourront ainsi être exploités pour la réalisation de capteurs de déformation.

Les matériaux X-chromes, qui changent de couleur sous l'effet d'une excitation extérieure, constituent une autre gamme de matériaux particulièrement intéressants à étudier. Nous cherchons notamment à les synthétiser sous forme de films minces nanocomposites. A titre d'exemple, le VO₂ est un matériau thermochrome. L'effet est provoqué par le changement de phase accompagné d'un changement de comportement semi-conducteur/métal rendant le matériau transparent à basse température et absorbant à température plus élevée. L'effet est réversible et se produit à relativement faible température (68°C). Inclure des nanoparticules d'argent ou d'or dans une matrice de VO₂ permettrait de pouvoir piloter la résonance plasmon de surface et donc la couleur du film par la température.

Dans le cadre du projet ANR Photoflex et de la thèse de Daouda Keita Diop, nous étudions des films photochromes constitués de nanoparticules d'Ag dans une matrice nanoporeuse de TiO₂ sur des supports souples (PET, papier)⁶. Les films sont synthétisés par pulvérisation magnétron sous forme de tricouches TiO₂:Ag:TiO₂. Le TiO₂ est en particulier obtenu par pulvérisation d'une cible de Ti en mode réactif. Selon le régime de pulvérisation, élémentaire ou composite, le film TiO₂:Ag:TiO₂ est respectivement initialement coloré ou incolore. Les effets photochromes sont ensuite provoqués par des réactions d'oxydo-réduction pilotées par insolation laser. L'exposition du film incolore par un laser ultraviolet réduit l'argent oxydé grâce à l'effet photocatalytique de la matrice de TiO₂. Les nanoparticules ainsi formées rendent le film coloré. Une exposition par un laser dans le visible d'un film coloré provoque l'oxydation et par conséquent une diminution de taille des nanoparticules métalliques et un changement de coloration de l'échantillon. Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour des systèmes d'impression couleur sécurisés, par exemple pour l'authentification et la traçabilité de produits manufacturés.

Les promesses de l'impression 3D

A l'échelle micrométrique, le développement des imprimantes 3D et 2.5D (création de relief à partir d'impressions 2D), avec l'enjeu de reproduire l'apparence globale de surfaces et non plus seulement leur couleur, ouvre des perspectives enthousiasmantes. Les procédés permettent en effet de générer des gammes plus ou moins étendues de couleurs, brillants et transparences en jouant sur l'agencement des matériaux d'impression et sur la micro-topologie de la surface⁷. Nous souhaitons adapter les modèles prédictifs de l'apparence à ces nouveaux objets en poursuivant notre collaboration avec Mathieu Hébert du laboratoire Hubert Curien sur les modèles de prédiction en réflectance et transmittance pour des imprimés

⁶ D.K. Diop, L. Simonot, N. Destouches, G. Abadias, F. Pailloux, P. Guérin, D. Babonneau, *Magnetron sputtering deposition of Ag/TiO₂ nanocomposite thin films for repeatable and multicolor photochromic applications on flexible substrates*, Adv. Mater. Interfaces **2** (2015) 1500134 1-9.

⁷ A. Brunton, C.A. Arikian, P. Urban, *Pushing the Limits of 3D Color Printing: Error Diffusion with Translucent Materials*, ACM Transactions on Graphics **35** (2015) 4:1-13.

en demi-tons recto-verso⁸, et avec Roger Hersch de l'EPFL⁹ sur le développement de modèles de BRDF/BTDF multicouches.

Il est aussi possible de piloter les propriétés optiques d'un objet aux deux échelles – nanométrique et micrométrique – présentées dans ce mémoire. Il s'agit par exemple de transférer les propriétés d'absorption de films minces nanocomposites à des objets diffusants. Nous souhaitons ainsi poursuivre l'étude réalisée avec succès dans le cadre du projet Photoflex pour lequel des films photochromes nanocomposites ont été déposés sur du papier opaque diffusant.

De la radiométrie à l'apparence visuelle

Un dernier aspect pour définir « l'optique de l'apparence visuelle » va être de réussir à relier les grandeurs radiométriques à l'apparence visuelle.

En ce qui concerne la colorimétrie, le lien entre caractérisation spectrale et couleur a été formalisé depuis longtemps par la CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Toutefois, des développements sont toujours en cours pour définir un modèle d'apparence colorée plus élaboré, tenant mieux compte de l'adaptation chromatique, de la perception en vision mésoscopique, etc.

En revanche, le lien entre des mesures radiométriques et les autres facteurs d'apparence, brillant et translucidité, est beaucoup moins standardisé. Cela provient d'une part des systèmes métrologiques qui ne sont pas toujours suffisamment performants pour être au moins aussi discriminant que l'œil humain. D'autre part, les expériences psycho-visuelles nécessaires pour établir ce lien entre grandeurs radiométriques et perception sont complexes, et finalement menées de manière pertinente par un nombre restreint d'équipes de recherche. Des collaborations avec des laboratoires de disciplines différentes ouvriraient sans doute la quantification de l'apparence visuelle à un champ très large d'applications : impression, cosmétique, synthèse d'images, arts graphiques, etc.

⁸ S. Mazauric, L. Simonot, M. Hébert, *Two-flux transfer matrix model for predicting the reflectance and transmittance of duplex halftone prints*, JOSA A **31** (2014) 2775-2788.

⁹ L. Simonot, R.D. Hersch, M. Hébert, and S. Mazauric, *Multilayer four-flux matrix model accounting for directional-diffuse light transfers*, Appl. Opt. **55** (2016) 27-37.

ANNEXES

1. Espaces colorimétriques CIEXYZ et CIELAB.....	199
1.1. Espace CIEXYZ	199
1.2. Espace CIELab	200
2. Modèle de Kubelka-Munk.....	202
2.1. Réflectance d'une couche opaque	202
2.2. Réflectance d'une couche translucide.....	203
2.3. Réflectance d'un mélange de pigments	203
Références	204

1. Espaces colorimétriques CIEXYZ et CIELAB

La colorimétrie, métrologie de la couleur, repose sur la trivariance visuelle suggérée dès le début du XIXe siècle notamment par Thomas Young [Young1807]. La trivariance visuelle est liée à la présence de trois types de détecteurs rétiniens, appelés cônes, responsables de la vision photopique. Cette idée est reprise et exploitée de manière quantitative par le physicien écossais James Clerck Maxwell [Maxwell1855, Maxwell1860] puis formalisée au début du XXe siècle par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) [CIE04, Wyszecki82, Sève09].

1.1. Espace CIEXYZ

La couleur d'un objet peut ainsi être représentée par trois valeurs X , Y et Z obtenues en multipliant le spectre de luminance $S(\lambda)$ d'un illuminant standard, le spectre de réflectance $R(\lambda)$ de l'objet et les trois fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ liées à la sensibilité spectrale des trois types de cônes, puis en intégrant les spectres résultant sur tout le domaine spectral du visible :

$$\begin{cases} X = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \\ Y = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \\ Z = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \end{cases} \quad (\text{A1})$$

où k est un facteur de normalisation tel que $Y=100$ pour un blanc diffuseur parfait ($R(\lambda)=1 \forall \lambda$), i.e.

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda)} \quad (\text{A2})$$

Les fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ ont été déterminées pour une observation fixe selon un angle solide de 2° de demi-angle pour l'observateur standard CIE1931 ou de 10° de demi-angle pour l'observateur standard CIE1964.

1.2. Espace CIELab

Dans l'espace CIEXYZ, des distances égales ne correspondent pas à des différences perceptives égales entre des stimuli de couleurs. C'est pourquoi la CIE a défini en 1976 l'espace colorimétrique CIELab, relativement uniforme d'un point de vue perceptif, et dont les coordonnées sont des fonctions de X , Y et Z .

$$\begin{cases} L^* = 116f(Y/Y_{ref}) - 16 \\ a^* = 500[f(X/X_{ref}) - f(Y/Y_{ref})] \\ b^* = 200[f(Y/Y_{ref}) - f(Z/Z_{ref})] \end{cases} \quad (A3)$$

où $f(A) = A^{1/3}$ pour $A > \left(\frac{24}{116}\right)^3$, ou $f(A) = \frac{841}{108}A + \frac{16}{116}$ pour $A \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$ (correction de Pauli)

et où X_{ref} , Y_{ref} et Z_{ref} sont les valeurs CIEXYZ pour la référence choisie, habituellement le blanc diffuseur parfait ($R(\lambda) = 1 \quad \forall \lambda$).

L'expression (A3) permet de souligner quelques caractéristiques de l'espace CIELab :

- la normalisation par rapport aux coordonnées X_{ref} , Y_{ref} et Z_{ref} d'une référence permet de prendre en compte l'adaptation chromatique (le système visuel humain adapte son interprétation des couleurs en fonction de l'environnement lumineux) ;
- la non linéarité de la fonction f traduit le lien entre la perception visuelle et la grandeur physique associée au stimuli lumineux (adaptation de la loi en logarithme de Fechner [Fechner1860]) ;
- les coordonnées cartésiennes L^* , a^* et b^* correspondent aux paires antagonistes noir/blanc pour L^* , vert/rouge pour a^* et bleu/jaune pour b^* , reprenant ainsi l'interprétation des couleurs au niveau cérébral définie par l'ophtalmologiste du XIX^e siècle, Ewald Hering [Hering1878] ;
- les coordonnées cylindriques permettent un lien direct avec les facteurs d'apparence colorés : la clarté (*lightness* L^*), le chroma (*chroma* $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$) et l'angle de teinte (*hue angle* $h^* = \text{atan}(b^* / a^*)$).

Enfin, l'espace CIELab est relativement uniforme d'un point de vue perceptif, c'est-à-dire qu'il est possible de quantifier un écart perceptif ΔE entre deux couleurs de coordonnées (L_1^*, a_1^*, b_1^*) et (L_2^*, a_2^*, b_2^*) , à l'aide de la norme euclidienne :

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (A4)$$

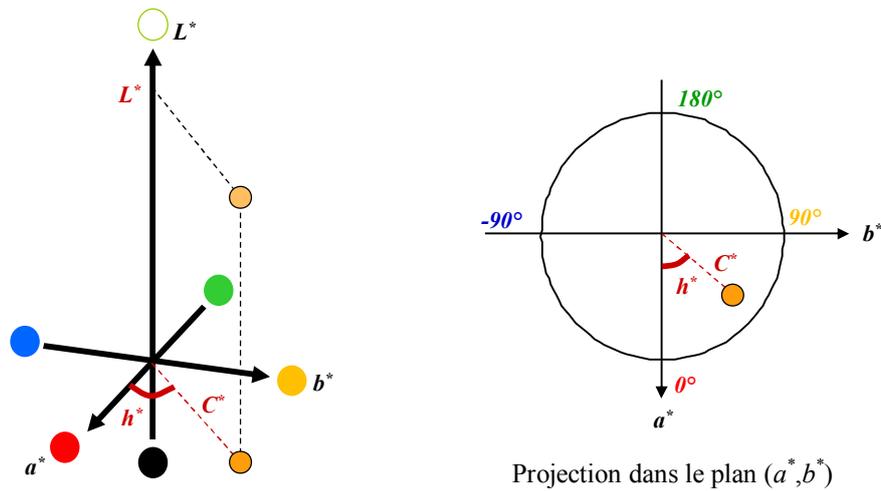


Figure 1 : Représentation de l'espace CIELab (coordonnées cartésiennes L^* , a^* et b^* et cylindriques L^* , C^* et h^*)

L'espace CIELab est sans doute le plus employé des espaces colorimétriques. Toutefois, la colorimétrie n'est pas une science morte ! Par exemple, le système CIECAM02 [Fairchild05] proposé par la CIE en 2002, apporte des améliorations importantes. L'espace colorimétrique est plus uniforme d'un point de vue perceptif que CIELab et la notion de saturation des couleurs y est explicitement définie. Il rend compte en outre des phénomènes d'adaptation de luminance et de contrastes simultanés. C'est actuellement le modèle colorimétrique le plus évolué mais aussi le plus complexe, notamment parce qu'il faut préciser le contexte (luminance de l'environnement, luminance du fond) dans lequel est perçue la couleur.

2. Modèle de Kubelka-Munk

Le modèle de Kubelka-Munk [Kubelka31] relie la réflectance d'une couche aux propriétés optiques de celle-ci, soit les coefficients d'absorption K et de rétrodiffusion S . Ce modèle considère deux flux diffus I et J se propageant perpendiculairement à la couche dans des sens opposés.

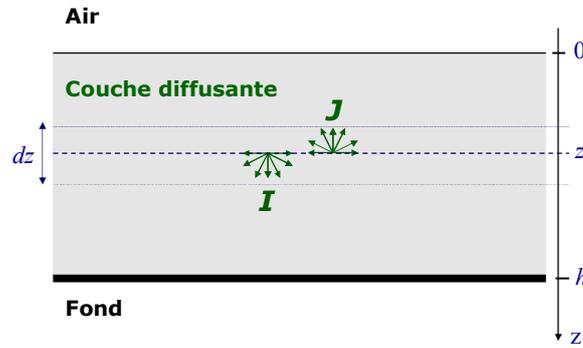


Figure 2 : Schéma de principe pour le modèle de Kubelka-Munk. Prise en compte de deux flux diffus I et J se propageant perpendiculairement à la couche dans des sens opposés.

Le bilan de flux sur une épaisseur infinitésimale dz de la couche permet d'aboutir à un système de deux équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} \frac{dI}{dz} = -(K + S)I + SJ \\ -\frac{dJ}{dz} = -(K + S)J + SI \end{cases} \quad (\text{A5})$$

La résolution de ce système donne les équations dites de Kubelka-Munk dont nous présentons ici les expressions utilisées dans le mémoire.

2.1. Réflectance d'une couche opaque

Pour une couche opaque, ou de manière plus explicite pour un milieu semi-infini, la réflectance R_∞ est directement reliée au ratio K/S :

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\frac{K}{S}} \quad (\text{A6})$$

C'est davantage la fonction inverse qui est connue sous le nom de relation de Kubelka-Munk :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{A7})$$

2.2. Réflectance d'une couche translucide

Le modèle de Kubelka-Munk permet de prédire la réflectance R d'une couche translucide déposée sur un fond de réflectance R_g quelle que soit l'épaisseur h de la couche :

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \coth(bSh))}{a - R_g + b \coth(bSh)} \quad (\text{A8})$$

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

Cette relation montre que la réflectance R de la couche translucide varie de manière monotone avec l'épaisseur h , de R_g à $R_\infty = a - b$.

L'équation (A8) peut être ré-écrite en remplaçant a et b par R_∞ :

$$R = \frac{\frac{1}{R_\infty} (R_g - R_\infty) - R_\infty \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) e^{\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) Sh}}{\left(R_g - R_\infty \right) - \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) e^{\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) Sh}} \quad (\text{A9})$$

2.3. Réflectance d'un mélange de pigments

Quand N_c pigments ou peintures sont mélangés, on suppose généralement l'additivité des coefficients K_i et S_i de chaque composante [Duncan49, Grum80] :

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum_i^{N_c} c_i K_i}{\sum_i^{N_c} c_i S_i} \quad (\text{A10})$$

où c_i est la concentration du pigment correspondant.

La réflectance d'une couche opaque de ce mélange peut être calculée en utilisant la relation (A6).

Dans la « méthode à une seule constante », le coefficient de rétrodiffusion du mélange est supposé être dominé par celui d'un seul composant (le plus diffusant, en général un pigment blanc). L'équation (A10) se simplifie alors à l'expression suivante :

$$\frac{K}{S} = \sum_i^{N_c} c_i \frac{K_i}{S_i} \quad (\text{A11})$$

Il suffit de calculer le ratio K_i/S_i de chaque composant à partir de leur réflectance R_i selon l'équation (A7) ; le ratio K/S du mélange est déduit de la relation simplifiée (A11) pour n'importe quelles concentrations ; enfin, la réflectance du mélange est calculée par la relation (A6).

Références

- [CIE04] *Colorimetry*, 3rd edition, Technical Report CIE 15:2004.
- [Fairchild05] M.D. Fairchild, *Color Appearance Models*, (2nd Ed., Wiley-IS&T, Chichester, UK 2005).
- [Duncan49] D. Duncan, *The colour of pigment mixtures*, Journal of Oil Colour Chemistry Association **32** (1949) 296-321.
- [Fechner1860] G.T. Fechner, *Element der Psychophysik*, (Breitskopf and Härtel, Leipzig 1860).
- [Grum80] F. Grum, C. J. Bartleson, *Optical Radiation Measurement*, Vol. 2 (Academic Press, New York, 1980).
- [Hering1878] E. Hering, *Zur Lehre vom Lichtsinn*, (Vienna 1878).
- [Kubelka31] P. Kubelka, F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*, Zeitschrift für technische Physik **12** (1931) 593-601.
- [Maxwell1855] J.C. Maxwell, *Experiments on colour, as perceived by the eye, with remarks on colour-blindness*, Transactions of the Royal Society of Edinburgh **21** (1855) 275-297.
- [Maxwell1860] J.C. Maxwell, *On the theory of compound colours, and the relations of the colours of the Spectrum*, Proceedings of the Royal Society **10** (London, 1860) 57-84.
- [Sève09] R. Sève, *Science de la couleur – Aspects physiques et perceptifs*, (Chalagam edition 2009).
- [Wyszecki82] G. Wyszecki, W.S. Stiles, *Color science: Concepts and methods, quantitative Data and Formulae*, (2nd ed. New York: Wiley Interscience Publication 1982).
- [Young1807] T. Young, *A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts*, (J. Johnson ed., London 1807).

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Revues internationales avec comité de lecture

1. L. Simonot, R.D. Hersch, M. Hébert, and S. Mazauric, *Multilayer four-flux matrix model accounting for directional-diffuse light transfers*, Appl. Opt. **55** (2016) 27-37. Highlighted article from OSA journals:
<https://www.osapublishing.org/spotlight/summary.cfm?id=333808>
2. M. Soltani, A.A.Rohani, O. Ramazani, H.R. Naji, A-H. Hazandy, L. Simonot, E.S. Bakar, *UV-Curable Coating Process on CMYK-Printed Duplex Paperboard, Part II: Effects of Nano-TiO₂ Modification*, BioRes. **11** (2016) 1930-1940.
3. G. Trumpy, D. Conover, L. Simonot, M. Thoury, M. Picollo, J.K. Delaney, *Experimental study on merits of virtual cleaning of paintings with aged varnish*, Opt. Express **23** (2015) 33836-33848.
4. G. Abadias, L. Simonot, J.J. Colin, A. Michel, S. Camelio, D. Babonneau, *Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics*, Appl. Phys. Letters **107** (2015) 183105 1-5.
5. D.K. Diop, L. Simonot, N. Destouches, G. Abadias, F. Pailloux, P. Guérin, D. Babonneau, *Magnetron sputtering deposition of Ag/TiO₂ nanocomposite thin films for repeatable and multicolor photochromic applications on flexible substrates*, Adv. Mater. Interfaces **2** (2015) 1500134 1-9.
6. S. Mazauric, L. Simonot, M. Hébert, *Two-flux transfer matrix model for predicting the reflectance and transmittance of duplex halftone prints*, JOSA A **31** (2014) 2775-2788.
7. V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Influence of low-energy plasma annealing on structural and optical properties of silver nanoclusters grown by magnetron sputtering deposition*, J. Nanopart. Res. **16** (2014) 2328 1-13.
8. A. Comar, F. Baret, G. Obein, L. Simonot, D. Meneveaux, F. Viénot, B. de Solan, *ACT: A leaf BRDF model taking into account the azimuthal anisotropy of monocotyledonous leaf surface*, Remote Sensing Environment **143** (2014) 112-121.
9. L. Simonot, M. Hébert, *Between additive and subtractive color mixings: intermediate mixing models*, JOSA A **31** (2014) 58-66. Selected by the editors for publication in the [Virtual Journal for Biomedical Optics](#) 9 (2014)
10. L. Simonot, P. Boulenguez, *Generalization of the geometric description of a light beam in radiometry and photometry*, JOSA A **30** (2013) 589-595.
11. V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, *Tuning the surface plasmon resonance of silver nanoclusters by oxygen exposure and low-energy plasma annealing*, Nanotechnology **24** (2013) 045606 1-7.
12. J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, *Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances*, Phys. Rev. B. **86** (2012) 045415 1-15.
13. V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *Monitoring the reactivity of Ag nanoparticles in oxygen atmosphere by using in-situ and real-time optical spectroscopy*, J. of Nanophotonics **6** (2012) 0618502 1-13.

14. L. Simonot, M. Thoury, J. Delaney, *Extension of the Kubelka-Munk theory for luminescent turbid media to a non opaque layer on a background*, JOSA A **28** (2011) 1349-1357.
15. D. Babonneau, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, P. Guerin, B. Lamongie, O. Lyon, *Tunable plasmonic dichroism of Au nanoparticles self-aligned on rippled Al₂O₃ thin films*, Europhysics Letters **93** (2011) 26005 1-5.
16. L. Simonot, M. Hébert, D. Dupraz, *Goniocolorimetry: from measurement to representation in the CIELAB color space*, Col. Res. and Appl. **36** (2011) 169-178.
17. J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, *Comments on "Surface plasmon resonance of metal nanoparticles sandwiched between dielectric layers: theoretical modelling" [Appl. Opt. 48, 778 (2009)]*, Appl. Opt. **49** (2010) 3630-3633.
18. L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, P. Guérin, B. Lamongie, V. Antad, *In-situ optical spectroscopy during deposition of Ag:Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518** (2010) 2637-2643.
19. L. Simonot, *A photometric model of diffuse surfaces described as a distribution of interfaced Lambertian facets*, Appl. Opt. **48** (2009) 5793-5801.
20. D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, L. Simonot, A. Michel, *Waveguiding and correlated roughness effects in layered nanocomposite thin films studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering*, Phys. Rev. B. **80** (2009) 155446 1-12.
21. S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, F. Pailloux, *Anisotropic optical properties of silver nanoparticle arrays on rippled dielectric surfaces produced by low-energy ion erosion*, Phys. Rev. B. **80** (2009) 155434 1-10.
22. M. Hébert, R.D. Hersch, L. Simonot, *Spectral prediction model for piles of nonscattering sheets*, JOSA A **25** (2008) 2066-2077.
23. L. Simonot, M. Hébert, R.D. Hersch, H. Garay, *Ray scattering model for spherical transparent particles*, JOSA A **25** (2008) 1521-1534.
24. J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, *Quantitative modelling of the surface plasmon resonances of metal nanoclusters sandwiched between dielectric layers: Influence of the nanoclusters size, shape and organization*, Nanotechnology **19** (2008) 125709 1-10.
25. S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, *Self-organized growth and optical properties of silver-nanoparticle chains and stripes*, Europhysics Letters **79** (2007) 47002 1-6.
26. L. Simonot, G. Obein, *Geometrical considerations in analyzing isotropic or anisotropic surface reflections*, Appl. Opt. **46** (2007) 2615-2623.
27. L. Simonot, M. Hébert, R. Hersch, *Extension of the Williams-Clapper model to stacked nondiffusing colored layers with different refractive indices*, JOSA A **23** (2006) 1432-1441.
28. M. Elias, L. Simonot, *Separation between the different fluxes scattered by art glazes: Explanation of the special color saturation*, Appl. Opt. **45** (2006) 3163-3172.
29. L. Simonot, M. Elias, E. Charron, *Special visual effect of art-glazes explained by the radiative transfer equation*, Appl. Opt. **43** (2004) 2580-2587.

30. M. Elias, L. Simonot, *Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 1: Influence of the refractive indices without using the approximations of Saunderson correction- exact computation*, Opt. Commun. **231** (2004) 17-24.
31. M. Elias, L. Simonot, M. Thoury, J.M. Frigerio JM, *Bi-directional reflectance of a varnished painting Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices of the surface states and of the absorption of the varnish-Experiments and simulations*, Opt. Commun. **231** (2004) 25-33.
32. L. Simonot, M. Elias, *Color change due to a varnish layer*, Col. Res. and Appl. **29** (2004) 196-204.
33. L. Simonot, M. Elias: *Color change due to surface state modification*, Col. Res. and Appl. **28** (2003) 45-49.
34. L. Simonot, A. Zobelli, M. Elias, J. Salomon, J.C. Dran, *Pigment distribution in art glazes*, Journal of Trace and Microprobe Techniques **21**(2003) 35-48.
35. G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot, *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*, Appl. Spectrosc. **56** (2002) 1329-1336.
36. M. Elias, L. Simonot, M. Menu, *Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer*, Opt. Commun. **191** (2001) 1-7.

Conférences internationales à comité de lecture et actes publiées

37. A. Le Priol, L. Simonot, G. Abadias, P. Guerin, P.O. Renault, E. Le Bourhis, *Real-time curvature and optical spectroscopy monitoring of magnetron-sputtered WTi alloy thin films*, Proc. of the 40th ICMCTF, Surf. Coat. Technol. **217** (2013) 112-117.
38. A. Le Priol, E. Le Bourhis, P.O. Renault, L. Simonot, G. Abadias, P. Muller, H. Sik, *Growth, structure and properties of magnetron sputtered ultra-thin WTi films*, Proc. of 2013 MRS spring meeting 1580 (2013) 6pp.
39. V. Antad, L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *Monitoring the reactivity of Ag nanoparticles for different atmospheres by using in-situ and real-time optical spectroscopy*, SPIE Optics + Photonics, San Diego (USA), 21-25 août 2011. Proc. SPIE 8104 (2011) 810407 1-13.
40. D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, MF. Denanot, T. Girardeau, *Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **44** (2008) 3-9.
41. D. Lantiat, J. Toudert, D. Babonneau, S. Camelio, C. Tromas, L. Simonot, *Self-organisation and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix*, E-MRS Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4-8 septembre 2006, Rev. Adv. Mater. Sci. **15** (2007) 150-157.

Revue française à comité de lecture

42. L. Simonot, F. Carmelet-Rescan, *Rendu visuel : entre réalisme et séduction*, Lux **281** (2015), 18-19.
43. E. Tauzia, L. Simonot, B. Bringier, M. Ribardièrre, D. Meneveaux, *BRDF à base de micro-facettes diffusantes : de la physique à la synthèse d'images*, REFIG **8** (2014) 25-38.
44. L. Simonot, *L'électricité pas toujours maîtrisée*, revue 3EI **69** (2012) 62-68.
45. L. Simonot, *Georges Claude, l'inventeur oublié du tube néon*, revue 3EI **68** (2012) 67-70.
46. L. Simonot, S. Camélio, *Efficacité lumineuse d'un rayonnement : un compromis avec l'IRC et la température de couleur*, Lux **253** (2009), 52-58.
47. L. Simonot, *Divines lumières du Nord*, Pour la science **328** (2005), 94-95.
48. L. Simonot, S. Camélio, *De l'uniformité en éclairage*, Lux **229** (2004), 45-50.
49. L. Simonot, *La peinture est bleue comme une orange*, Techne **15** "La vision des œuvres" (2002), 93-99.
50. G. Dupuis, M. Elias, M. Menu, L. Simonot, *Mesure de la couleur. Couleurs, surfaces et pigments au C2RMF*, Techne **13-14** "Découvrir, transmettre" (2001), 49-55.

Publications sans comité de lecture

51. L. Simonot, L. Signac, D. Meneveaux, M. Hébert, *Modélisation de la diffusion multiple de la lumière dans un réseau cubique selon une approche discrète*, rapport de recherche en archive ouverte (2014) <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01077439>
52. L. Simonot, *Initiation à la colorimétrie et Combien de couleurs voit-on ?* (2010) http://www.ensmp.fr/ingenieurcivil/SitesIC/CAI/index.php?page=3-enseignements_/3-couleur-colorimetrie
53. L. Simonot, *Colours with achromatic materials* (2008) http://e-materials.ensiacet.fr/domains/d11/files/colours_with_achromatic_materials.pdf
54. L. Simonot, *Comment éclairer sa lanterne*, polycopié pour les formations proposées par l'Association française de l'éclairage (à partir de 2008), 20p.
55. L. Simonot, *La rugosité des surfaces trop souvent négligée !*, Microscop (CNRS – Poitou-Charente) Hors-Série **16**, octobre 2007, 34-35.
56. L. Simonot, *L'art et la science en lumière*, Microscop (CNRS – Poitou-Charente) **53**, juin 2007, 19.
57. L. Simonot, *Les chemins de la couleur* (2006) <http://cea4p.free.fr/spip.php?article6>
58. L. Simonot, *Simulation de transformations colorimétriques...sans passer par les spectres* (2006) <http://cea4p.free.fr/spip.php?article3>
59. L. Simonot, *La Renaissance de la Couleur : les glaciés flamands expliqués par l'optique*, Catalogue de l'exposition "Lumière-Couleur – Dialogues entre art et science" (Cloître des Cordeliers à Paris du 15 juin au 15 juillet 2005), 70-73.
60. L. Simonot, G. Ayats, *La couleur entre lumière et ombre*, Catalogue de l'exposition "Lumière-Couleur – Dialogues entre art et science" (Cloître des Cordeliers à Paris du 15 juin au 15 juillet 2005), 88-91.

Logiciels

61. D.Meneveaux, B. Bringier, L. Simonot, logiciel *rview* permettant la visualisation de BRDF. Dépôt à l'Agence pour la Protection des Programmes (DL 04596-01), France, 2011. <http://xlim-sic.labo.univ-poitiers.fr/rView/>
62. L. Simonot, M. Hébert, A. Poudret, logiciel *Interactive RGB Transparency* permettant des effets de transparence sur des images. Dépôt à l'Agence pour la Protection des Programmes (DL 7182-01), France 2015. <http://rgbtransparency.edel.univ-poitiers.fr/>

Conférences et séminaires

Présentations à des conférences internationales

63. L. Simonot, D. K. Diop, D. Babonneau, N. Destouches, G. Abadias, F. Pailloux, P. Guérin, *Ag:TiO₂ nanocomposite films synthesized by magnetron sputtering for photochromic applications*, 3rd European Conference on NanoFilms, Séville 7-11 july 2014.
64. L. Simonot, V. Antad, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *In situ optical monitoring during silver oxidation or/and reshaping*, Metallic Nano-objects, Saint-Etienne, 15-16 novembre 2012.
65. L. Simonot, V. Antad, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *In situ optical monitoring of the plasmon resonance of Ag nanoparticles submitted to oxidation or/and etching*, SPIE Photonics Europe Bruxelles (Belgique), 16-19 avril 2012.
66. L. Simonot, M. Elias, M. Menu, *Pigment recognition in works of art thanks to a spectrophotometric database*. Color Image Science Conference CVS 2000. University of Derby (GB), 10-12 avril 2000, 4p.

+ 51 contributions à des conférences internationales sous forme de communications orales (31) ou par affiches (20).

Séminaires de recherche

67. L. Simonot, *Magnetron sputtering elaboration of Ag:TiO₂ nanocomposite films on flexible substrate*, séminaire à l'université de Linköping, Suède, 18 décembre 2014.
68. L. Simonot, *BRDF microfacet models*, Summer Research Institute at the School of Computer and Communication Sciences at EPFL in Lausanne, Switzerland, 20 juin 2014.
69. L. Simonot, *Activités matériaux et optique à l'institut Pprime*, Rennes, Journée thématique de la fédération Lab-O-Mat, Rennes, 12 septembre 2012.
70. L. Simonot, V. Antad, D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, P. Guérin, *Contrôle in situ de nanoparticules d'or ou d'argent*, Réunion plénière Gdr or-nano, Dijon, 3-5 novembre 2009.
71. L. Simonot, *Mesure de la BRDF et caractérisation du brillant*, cours d'une école du GdR "Couleur et matériaux à effets visuels" intitulée "Méthodes et techniques de caractérisation de la couleur et des effets sur les matériaux : années 1998-2018" à Paris, 9-10 décembre 2008.

72. L. Simonot, *Dispositifs d'extraction de topographie sur le site du Futuroscope – Synthèse des méthodes et complémentarité*, workshop « rugosité », site du Futuroscope, 11 octobre 2007
73. L. Simonot, *Apparence et transparence*. Séminaire dans le cadre du GdR "Couleur et matériaux à effets visuels", atelier "Perception visuelle et métrique de l'apparence", Paris, 28 avril 2004.
74. L. Simonot, *Grandeur et décadence de Kubelka et Munk*. Séminaire dans le cadre du GdR "Couleur et matériaux à effets visuels", atelier "Production des couleurs et visualisation", Nantes, 28 novembre 2003.
75. L. Simonot, *Mesures spectrales et colorimétriques en rétrodiffusion appliquées aux tissus changeants*. Colloque "Jouer la lumière : le textile, la lumière et l'œil" - Paris, 12-13 novembre 2001, 9p.

Séminaires de vulgarisation scientifique

76. L. Simonot, *Des lampes !*, dans le cadre de la fête de la science, lycée Guy Chauvet à Loudun, 8 octobre 2015.
77. L. Simonot, *Choisir sa source de lumière*, dans le cadre des rencontres Photoshop d'Arles 2007, 6 juillet 2007.
78. L. Simonot, G. Ayats, *Invitation à la couleur*, musée Sainte-Croix à Poitiers, 27 mars 2007.
79. L. Simonot, JJ. Ezrati, *Ce que les spectres disent*, Démonstration : éclairage-scénographie dans le cadre de l'école de printemps 2006 "Lumière et couleur des matériaux" à Roussillon, 27-31 mars 2006.
80. L. Simonot, *La couleur entre lumière et ombre*, au cloître des Cordeliers à Paris, 23 juin 2005.
81. L. Simonot, *De la lumière à la couleur*. Séminaire dans le cadre de l'opération "La science se livre", Poitiers, 30 septembre 2004 et intervention à la bibliothèque municipale de Cognac, 29 avril 2005.
82. L. Simonot, *La couleur des œuvres d'art : la face cachée du visible*. Conférence pour Sciences en fêtes à Amiens, 16 octobre 2001.