

# Nouvelle formulation du modèle de Kubelka et Munk avec application aux encres fluorescentes

Patrick Emmel

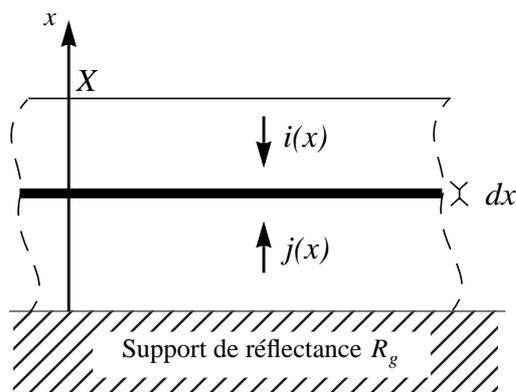
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)

Laboratoire de Systèmes Périphériques

CH-1015 Lausanne, Suisse

## Résumé

Parmi les modèles de prédiction couleur courants, celui de Kubelka et Munk occupe une position centrale. En dépit de son caractère phénoménologique et de sa simplicité, il conduit à des résultats intéressants, et est toujours employé dans les systèmes d'aide à la formulation d'encres, de peintures et de teintures. Après un bref rappel du modèle, une nouvelle formulation mathématique basée sur une écriture matricielle sera présentée. On montrera qu'elle permet une manipulation plus aisée des équations et une meilleure compréhension. Grâce à cette nouvelle écriture, on retrouve avec une grande facilité toutes des relations dérivées du modèle (formulaire de Kubelka et Munk). D'autres résultats remarquables tels que la correction de Saunderson peuvent également être traités dans le même cadre. La nouvelle formulation permet également l'extension du modèle de Kubelka et Munk aux systèmes plus complexes. On détaillera le cas des encres fluorescentes imprimées sur papier. Partant d'une analyse du phénomène de fluorescence, une extension de la loi de Beer sera présentée. Ce résultat, une fois introduit dans le modèle étendu de Kubelka et Munk, permet de prédire les spectres de réflexion observés sur des échantillons fluorescents.



**Figure 1:** Un milieu diffusant d'épaisseur  $X$  repose sur un support de réflectance  $R_g$ . Le milieu diffusant est découpé en tranches parallèles infinitésimales d'épaisseur  $dx$ . On considère alors deux flux, l'un descendant noté  $i$  et l'autre ascendant noté  $j$ .

## 1. Introduction

Plusieurs modèles phénoménologiques décrivent avec des succès divers l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux homogènes. Le plus répandu considère deux flux de lumière se propageant en sens opposés. Dans la littérature, on le rencontre sous le nom de la théorie de Kubelka et Munk [Kub31]. Historiquement, les auteurs cherchaient un moyen simple de prédire la luminance d'un revêtement blanc couvrant une surface plane ayant un coefficient de réflexion quelconque. Le raisonnement pouvant s'appliquer pour chaque longueur d'onde séparément, le résultat s'étend aisément au spectre visible et donc aux couleurs.

On considère un revêtement d'une épaisseur  $X$  sur une surface infinie afin de pouvoir négliger l'influence des bords. Soient  $i(x)$  un flux lumineux descendant et  $j(x)$  un flux lumineux ascendant à l'altitude  $x$ . On note  $K$  la fraction du flux lumineux qui est absorbée (coefficient d'absorption) et  $S$  la fraction du flux qui est diffusée (coefficient de diffusion). Le modèle suppose que les coefficients d'absorption et de diffusion ne varient pas dans la couche étudiée. En faisant le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur  $dx$  se trouvant à l'altitude  $x$ , on aboutit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants. La traversée de la couche infinitésimale s'accompagne pour le flux  $j(x)$  d'une diminution des quantités  $Kj(x)$  par absorption et  $Sj(x)$  par diffusion, mais également d'une augmentation de  $Si(x)$ , la fraction du flux  $i(x)$  diffusée lors du passage de la couche d'épaisseur  $dx$ . Le même raisonnement s'applique au flux  $i(x)$ , en faisant attention à l'orientation de l'axe des  $x$ , pour aboutir au système suivant:

$$\begin{cases} \frac{di(x)}{dx} = (K + S)i(x) - Sj(x) \\ \frac{dj(x)}{dx} = -(K + S)j(x) + Si(x) \end{cases} \quad (1)$$

La résolution mathématique de ce système est présentée dans l'article de Kubelka et Munk ([Kub31]). Après simplification de la solution générale, on fait apparaître des grandeurs mesurables en plus des coefficients phénoménologiques  $K$  et  $S$ . La solution finale se présente alors sous la forme condensée suivante:

$$R = \frac{1 - R_g \cdot (a - b \cdot \coth(bSX))}{a - R_g + b \cdot \coth(bSX)} \quad \text{avec}$$

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

où  $R_g$  désigne la réflectance du support sur lequel le revêtement repose. D'autres relations similaires et issues du même calcul sont données dans la littérature (voir [Jud75] p. 428). On note  $R_\infty$  la réflectance limite lorsque l'épaisseur du revêtement tend vers l'infini. L'étude de l'équation (2) montre que  $R_\infty$  ne dépend que du rapport de  $K$  sur  $S$  (voir [Jud75] pp. 422-423) et on aboutit à la relation:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3)$$

Cette dernière relation est à l'origine du succès du modèle de Kubelka et Munk. Sa relative simplicité l'a rendu très populaire dans l'industrie des colorants et pigments.

Notons que l'on peut relier le coefficient d'absorption  $K$  à l'extinction spectrale  $\varepsilon(\lambda)$  de la loi de Beer. La principale différence entre les deux approches réside dans les caractéristiques de la source de lumière. Le modèle de Kubelka et Munk suppose une source parfaitement diffuse respectant la loi de Lambert, alors que dans le cas de la loi de Beer on suppose une lumière collimatée. On démontre (voir [Kub48]) par un calcul de photométrie la relation liant  $K$  et  $\varepsilon(\lambda)$ :

$$K = 2 \ln 10 \cdot c \cdot \varepsilon(\lambda) \quad (4)$$

où  $c$  est la concentration des particules absorbantes dans le milieu.

Le coefficient phénoménologique  $S$  se relie de façon analogue aux grandeurs physiques (voir [McD97] p. 297):

$$S = \ln 10 \cdot c \pi R^2 \chi_{dif}(\lambda) \quad (5)$$

où  $\pi R^2 \chi_{dif}(\lambda)$  est la section efficace de diffusion d'une particule diffusante de rayon  $R$ .

## 2. Nouvelle formulation du modèle de Kubelka et Munk

Le problème de Kubelka et Munk, que nous avons présenté au paragraphe 1, peut être traité grâce à une nouvelle formulation matricielle. En effet, le système d'équations différentielles (1) faisant intervenir le flux  $i(x)$  descendant et le flux  $j(x)$  montant peut se mettre sous forme matricielle comme le montre l'équation (6). Rappelons que  $K$  est le coefficient d'absorption et  $S$  le coefficient de diffusion. Pour mettre en évidence les avantages de la formulation matricielle, la résolution va être présentée de façon détaillée.

$$\begin{bmatrix} \frac{di(x)}{dx} \\ \frac{dj(x)}{dx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S+K & -S \\ S & -(S+K) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i(x) \\ j(x) \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\text{Posons la matrice } M = \begin{bmatrix} S+K & -S \\ S & -(S+K) \end{bmatrix}.$$

La solution de l'équation différentielle (6) est donnée par l'exponentielle de la matrice  $M$  (voir [Ave91] p. 52):

$$\begin{bmatrix} i(x) \\ j(x) \end{bmatrix} = \exp[(x - x_0)M] \begin{bmatrix} i(x_0) \\ j(x_0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t & u \\ v & w \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i(x_0) \\ j(x_0) \end{bmatrix} \quad (7)$$

où  $t, u, v$  et  $w$  sont des fonctions de l'épaisseur du revêtement  $X = (x - x_0)$ . La condition imposée à l'abscisse  $x_0 = 0$  par la réflexion du support est  $j(x_0) = R_g i(x_0)$ . En introduisant ce résultat dans l'équation (7), on arrive à exprimer  $j(X)$  en fonction de  $i(X)$ :

$$j(X) = \frac{v + wR_g}{t + uR_g} \cdot i(X) \quad (8)$$

Par définition, la réflectance  $R$  du revêtement d'épaisseur  $X$  est égale au rapport entre  $j(X)$  et  $i(X)$ , d'où:

$$R = \frac{v + wR_g}{t + uR_g} \quad (9)$$

Détaillons le calcul de l'exponentielle de la matrice afin d'exprimer  $t, u, v$  et  $w$  en fonction des constantes d'absorption  $K$  et de diffusion  $S$  ainsi que l'épaisseur  $X$  de la couche étudiée.

Calculons le polynôme caractéristique de la matrice  $M$ :

$$P(\lambda) = \det(M - \lambda \text{Id}) \quad (10)$$

$$= \begin{vmatrix} (K+S) - \lambda & -S \\ S & -(K+S) - \lambda \end{vmatrix}$$

$$= \lambda^2 - 2KS - K^2$$

Puisque par définition  $K$  et  $S$  sont deux réels positifs, le polynôme caractéristique  $P(\lambda)$  admet deux racines réelles  $\alpha_1 = \sqrt{K^2 + 2KS}$  et  $\alpha_2 = -\sqrt{K^2 + 2KS}$ . Le polynôme  $P(\lambda)$  se factorise alors de la façon suivante:  $P(\lambda) = (\lambda - \alpha_1) \cdot (\lambda - \alpha_2)$ . Les vecteurs propres associés aux valeurs propres vérifient respectivement les équations suivantes:

$$(M - \alpha_1 \text{Id})\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad (M - \alpha_2 \text{Id})\mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

On en déduit que les vecteurs propres  $\mathbf{e}_1$  associés à la valeur propre  $\alpha_1$  vérifient l'équation  $(K + S - \sqrt{K^2 + 2KS})x = Sy$ , et que les vecteurs propres  $\mathbf{e}_2$  vérifient pour leur part  $(K + S + \sqrt{K^2 + 2KS})x = Sy$ . Choisissons deux représentants de ces ensembles:

$$\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{K+S-\sqrt{K^2+2KS}}{S} \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$\mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{K+S+\sqrt{K^2+2KS}}{S} \end{bmatrix}$$

Pour alléger l'écriture, on introduit, comme dans la littérature (voir [Jud75] p. 429), les constantes  $a = (K+S)/S$  et  $b = \sqrt{a^2-1}$ . A présent, on peut construire la matrice de passage  $V$  dont les vecteurs colonnes sont les vecteurs  $\mathbf{e}_1$  et  $\mathbf{e}_2$ .  $V$  admet une matrice inverse que l'on note  $V^{-1}$ . On donne leurs expressions en fonction de  $a$  et de  $b$ :

$$V = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ (a-b) & (a+b) \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad V^{-1} = \frac{1}{2b} \begin{bmatrix} (a+b) & -1 \\ -(a-b) & 1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

A ce stade du calcul, l'expression de  $\exp[(x-x_0)M]$  se simplifie considérablement puisqu'on se ramène au cal-

cul de l'exponentielle d'une matrice diagonale avec  $x_0 = 0$  et  $x = X$ :

$$\exp[XM] = V \begin{bmatrix} \exp[\alpha_1 X] & 0 \\ 0 & \exp[\alpha_2 X] \end{bmatrix} V^{-1} \quad (14)$$

$$= V \begin{bmatrix} \exp[bSX] & 0 \\ 0 & \exp[-bSX] \end{bmatrix} V^{-1}$$

La forme donnée dans l'équation (14) est compacte et simple à manipuler. Elle montre que la formulation matricielle autorise une manipulation plus aisée de notre problème. Pour faire le lien entre cette expression et le formulaire classique lié au modèle de Kubelka et Munk, développons le produit matriciel de (14).

En substituant les coefficients de la matrice (15) dans la relation (7) et en effectuant le calcul de l'expression (9), on retrouve la solution générale du modèle de Kubelka et Munk telle qu'elle a été introduite au paragraphe 1. La mise en facteur au numérateur et au dénominateur des termes exponentiels de la relation (15) fait apparaître la fonction cotangente hyperbolique.

$$\exp[XM] = \begin{bmatrix} t & u \\ v & w \end{bmatrix} = \frac{1}{2b} \begin{bmatrix} (a+b)\exp[bSX] - (a-b)\exp[-bSX] & \exp[-bSX] - \exp[bSX] \\ \exp[bSX] - \exp[-bSX] & (a+b)\exp[-bSX] - (a-b)\exp[bSX] \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$R = \frac{\exp[bSX] - \exp[-bSX] + ((a+b)\exp[-bSX] - (a-b)\exp[bSX])R_g}{(a+b)\exp[bSX] - (a-b)\exp[-bSX] + (\exp[-bSX] - \exp[bSX])R_g} = \frac{1 - R_g(a-b \coth(bSX))}{a - R_g + b \coth(bSX)} \quad (16)$$

A présent, nous sommes en mesure de reconstruire l'ensemble du formulaire lié au problème de Kubelka et Munk sur la base de l'écriture matricielle. Il suffit de considérer dans chaque cas la forme particulière que prend la relation (15). Un cas intéressant est celui de la couche d'épaisseur infinie. Lorsque  $X$  devient très grand, les termes  $\exp[-bSX]$  vont tendre vers 0 puisque  $b$  et  $S$  sont des quantités positives. La relation (15) s'écrit alors:

$$\exp[XM] = \frac{1}{2b} \begin{bmatrix} (a+b)\exp[bSX] & -\exp[bSX] \\ \exp[bSX] & -(a-b)\exp[bSX] \end{bmatrix} \quad (17)$$

Pratiquement, une couche est considérée d'épaisseur infinie si le flux descendant de lumière est nulle en  $x = 0$ , d'où la condition  $i(0) = 0$  ( $j(0) \neq 0$ ). En introduisant ceci et l'expression (17) dans l'équation (7), on aboutit à:

$$R_\infty = \frac{w}{u} = \frac{-(a-b)\exp[bSX]}{-\exp[bSX]} = a-b \quad (18)$$

$$= 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}}$$

qui est l'expression de la réflectance d'une couche infinie (voir [Jud75] p. 423), plus connue sous la forme donnant  $K/S$  en fonction de  $R_\infty$ :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (19)$$

Notons encore deux autres cas importants dans le cadre de la théorie de Kubelka et Munk. Dans le premier, la réflectance du support est nulle  $R_g = 0$ . L'équation (16) se simplifie et donne la réflectance notée  $R_0$ :

$$R_0 = \frac{\exp[bSX] - \exp[-bSX]}{(a+b)\exp[bSX] - (a-b)\exp[-bSX]} \quad (20)$$

$$= \frac{1}{a + b \coth(bSX)}$$

Dans le second cas, on désire connaître la réflectance notée  $R_1$  lorsque le support est un réflecteur diffus parfait ( $R_g = 1$ ):

$$R_1 = \frac{1 - a - b \coth(bSX)}{a + b \coth(bSX)} \quad (21)$$

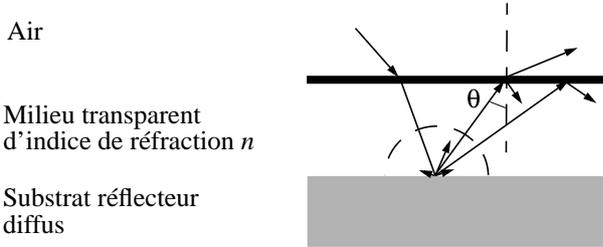
La formulation matricielle a permis de recalculer les équations de Kubelka et Munk en faisant appel à des techniques algébriques simples et bien connues dans la littérature. En particulier, on s'est affranchi de lourdes manipulations d'analyse mathématique. Retenons de ce paragraphe la méthodologie en quatre étapes: la mise des équations sous forme matricielle, la diagonalisation de la matrice, le calcul de l'exponentielle de matrice et le regroupement des termes conduisant au résultat final. Nous l'avons appliquée à un cas simple afin de bien saisir toutes les articulations du raisonnement.

### 3. Les réflexions multiples

Le passage d'un dioptre (discontinuité de l'indice de réfraction) s'accompagne toujours d'une réflexion partielle de la lumière incidente. Dans un milieu matériel, ce phénomène est la cause de l'apparition de réflexions multiples internes qui augmentent le trajet de la lumière dans le milieu. Ces réflexions multiples introduisent ainsi une déviation entre le coefficient de réflexion  $R$  observé et le facteur de réflexion diffuse  $R_d$  qui serait observé s'il n'y avait pas de discontinuité de l'indice de réfraction. C'est en particulier le cas des échantillons recouverts d'un vernis comme sur la figure 2. Afin de tenir compte de ce phénomène, Saunderson a proposé la correction suivante (voir [Sau42] et [Gru80] pp. 307-308):

$$R = r_s + \frac{(1 - r_s)(1 - r_i)R_d}{1 - r_i R_d} \quad (22)$$

où  $r_s$  désigne le coefficient de réflexion spéculaire moyen de la lumière diffuse incidente et  $r_i$  le coefficient de réflexion moyen de la lumière diffuse sur la face interne du dioptre.



**Figure 2:** Réflexions multiples dans la couche transparente.

Judd a calculé les facteurs de réflexion interne  $r_i$  et de surface  $r_s$  pour toute une gamme d'indices de réfraction du milieu matériel (voir [Jud42]). Le facteur de réflexion interne correspond en fait à la moyenne des facteurs de réflexion  $r_{n_1, n_2}(\theta)$  donnés par les relations de Fresnel pour une incidence d'angle  $\theta$  sur un dioptre séparant le milieu amont d'indice de réfraction  $n_1$  du milieu aval d'indice de réfraction  $n_2$  (voir [Cal98] pp. 45-50). Sous l'hypothèse d'un éclairage diffus respectant la loi de Lambert, les  $r_{n_1, n_2}(\theta)$  doivent être pondérés par l'intensité relative de la lumière diffuse dans la direction  $\theta$  (voir [Kor69] p. 108). Lorsque la lumière passe d'un milieu d'indice de réfraction  $n$  à l'air d'indice de réfraction 1, le coefficient de réflexion interne moyen  $r_i$  est donné alors par:

$$r_i = \frac{\int_0^{\pi/2} \left( r_{n,1}(\theta) \cdot \frac{1}{I_0} \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) d\theta}{\int_0^{\pi/2} \left( \frac{1}{I_0} \frac{\partial I}{\partial \theta} \right) d\theta} \quad (23)$$

$$= \int_0^{\pi/2} r_{n,1}(\theta) \cdot \sin 2\theta d\theta$$

Rappelons que les rayons ayant une incidence supérieure à un angle limite  $\beta$  sont soumis à une réflexion

totale. La valeur de  $\beta$  est calculé par la loi de Descartes:  $n \sin \beta = n_{air} \sin(\pi/2) = 1$ . Ainsi une grande partie de la lumière est reflétée sur la surface interne du milieu matériel: pour  $n = 1.5$  on a  $r_i = 0.6$ .

Le calcul de la réflexion de surface  $r_s$  en éclairage diffus se fait de façon similaire en remplaçant  $r_{n,1}(\theta)$  par  $r_{1,n}(\theta)$  dans la relation (23).

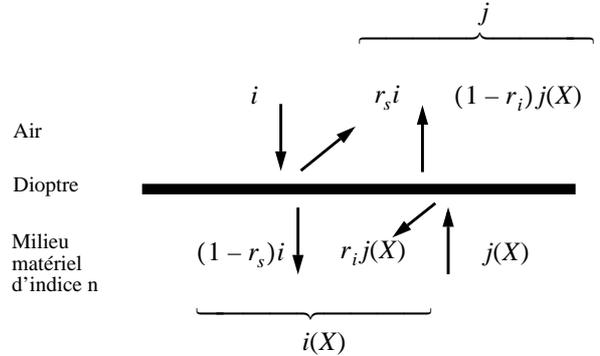
Afin de modéliser le phénomène des réflexions multiples, on procède à un bilan des flux au niveau du dioptre (voir figure 3). On écrit les relations existant entre les flux incident  $i$  et émergent  $j$  au-dessus du dioptre et les flux incident  $i(X)$  et émergent  $j(X)$  sous la surface du dioptre. Le bilan conduit au système d'équation suivant:

$$\begin{cases} i(X) = (1 - r_s)i + r_i j(X) \\ j = r_s i + (1 - r_i)j(X) \end{cases} \quad (24)$$

où  $r_s$  est le coefficient de réflexion en surface et  $r_i$  le coefficient de réflexion interne du milieu pour un éclairage diffus. Si l'on met le système (24) sous forme matricielle, on obtient:

$$\begin{bmatrix} i \\ j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1 - r_s} & \frac{-r_i}{1 - r_s} \\ \frac{r_s}{1 - r_s} & \left( 1 - r_i - \frac{r_i r_s}{1 - r_s} \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i(X) \\ j(X) \end{bmatrix} \quad (25)$$

La matrice carrée de l'équation (25) caractérise le passage du dioptre et introduit dans notre modélisation l'influence des réflexions multiples.



**Figure 3:** Bilan des flux incident et émergent du dioptre.

Dans le cas particulier d'un milieu purement absorbant en contact optique avec un réflecteur diffus parfait de réflectance  $R_g$ , la solution du problème de Kubelka et Munk est donnée par:

$$\begin{bmatrix} i(X) \\ j(X) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp[KX] & 0 \\ 0 & \exp[-KX] \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} i(0) \\ j(0) \end{bmatrix} \quad (26)$$

En remplaçant l'expression (26) dans la relation (25), on est en mesure de calculer la réflectance du système:

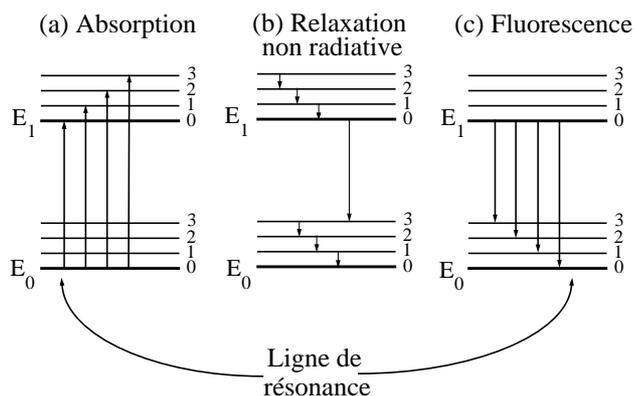
$$R = \frac{j}{i} = r_s + \frac{(1 - r_i)(1 - r_s)R_g \exp[-2KX]}{1 - r_i R_g \exp[-2KX]} \quad (27)$$

La relation (27) ainsi obtenue correspond à la correction de Saunderson appliquée à un milieu pour lequel  $R_d = R_g \exp[-2KX]$  (voir équation (22)).

Rappelons que l'équation (25) n'est valide sous cette forme que pour un éclairage diffus et un dispositif de mesure opérant une intégration sur l'ensemble de la lumière réfléctée. Lorsque la mesure s'opère avec une géométrie  $45^\circ/0^\circ$ , il faut introduire des termes de correction dans la matrice de l'équation (25) (voir [Em98a] p. 77).

#### 4. La fluorescence

La fluorescence est une forme très particulière de diffusion de la lumière qui s'accompagne d'un changement de fréquence (voir [Sko92] pp. 604-613 et [McQ97] pp. 592-595). Pour introduire les notions de base, considérons une population de molécules théoriques ayant deux niveaux électroniques  $E_0$  (état fondamental) et  $E_1$  (état excité). Chaque niveau électronique possède plusieurs niveaux vibrationnels (voir figure 4). Les photons d'une lumière polychromatique incidente vont exciter nos molécules théoriques qui sont dans l'état fondamental  $E_0$  et qui vont peupler temporairement les niveaux vibrationnels de l'état excité  $E_1$  (voir figure 4 (a)).



**Figure 4:** Diagramme énergétique de (a) l'absorption, (b) la relaxation non radiative et (c) l'émission fluorescente. Notons que pour la ligne de résonance, les photons absorbés et émis ont la même énergie.

L'état vibrationnel excité a un temps de vie très court de l'ordre de  $10^{-15}$  seconde. Ainsi, les molécules perdent rapidement leur énergie vibrationnelle et se retrouvent à l'état électronique  $E_1$ . Ce processus de désexcitation (ou relaxation) se fait sans émission de photons, par collision avec les molécules voisines auxquelles l'excès d'énergie est transféré. Cela induit une légère augmentation de la température du milieu. Le temps de vie de l'état d'excitation  $E_1$  varie entre  $10^{-9}$  et  $10^{-6}$  seconde. Il y a deux processus par lesquels les molécules peuvent retourner à l'état fondamental. L'un est appelé *conversion interne*, il s'agit d'une relaxation non radiative (sans émission de photons) dont les mécanismes ne sont pas bien connus. La transition énergétique se fait alors entre l'état  $E_1$  et le plus énergétique des niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $E_0$  (voir figure 4 (b)); l'énergie ainsi perdue contribue à augmenter la température du milieu. L'autre processus de relaxation est la fluorescence. Il se produit par émission d'un photon dont l'énergie correspond à la

transition entre  $E_1$  et l'un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $E_0$  (voir figure 4 (c)). L'excès d'énergie vibrationnel par rapport à  $E_0$  est à nouveau perdu par un processus de relaxation vibrationnelle. Pour quantifier l'énergie émise par fluorescence, on introduit le *rendement quantique* qui est la fraction d'énergie restituée par voie radiative.

La bande de longueurs d'onde des radiations absorbées par les molécules constitue le spectre d'excitation. Ce spectre est constitué des raies correspondant aux différences énergétiques entre les niveaux vibrationnels de  $E_1$  et l'état fondamental  $E_0$ . Rappelons que l'absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  correspond à une transition énergétique de  $\Delta E = (hc)/\lambda$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière. Le spectre d'émission par fluorescence (ou spectre de fluorescence), pour sa part, se constitue des raies correspondant aux transitions entre l'état électronique  $E_1$  et les niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $E_0$ . La multitude des raies dans les deux spectres est souvent difficile à résoudre et leur donne l'apparence de spectres continus. Notons que le spectre de fluorescence est constitué de raies moins énergétiques que le spectre d'absorption. Ce décalage des longueurs d'onde porte le nom de *Stokes shift*. Il existe un cas très particulier pour lequel le photon absorbé a la même énergie que le photon réémis; la raie correspondante est appelée *ligne de résonance*.

La forme du spectre d'émission ne dépend pas du spectre de la source de lumière, mais uniquement des probabilités de transition entre l'état  $E_1$  et les niveaux vibrationnels de  $E_0$ . Par contre, son amplitude varie proportionnellement avec la quantité d'énergie absorbée. Souvent, le spectre d'émission ressemble au symétrique par rapport à la ligne de résonance du spectre d'excitation. Cela est dû au fait que les différences d'énergie entre les niveaux vibrationnels sont quasiment les mêmes pour l'état excité  $E_1$  et pour l'état fondamental  $E_0$  (voir [Per95] p. 204).

L'expérience montre que la fluorescence est favorisée dans les molécules rigides contenant des cycles aromatiques (voir [Vol94] pp. 549-593), comme par exemple la Rhodamine 6G. Ceci se conçoit aisément puisqu'une molécule rigide a moins de possibilités de se relaxer par un processus non radiatif. En fait, plus la probabilité d'une relaxation non radiative est faible, plus le rendement quantique sera élevé. Ainsi, une augmentation de la viscosité d'une solution fluorescente induit une augmentation du rendement quantique. Dans le cas particulier des encres, la substance liquide est souvent moins fluorescente que celle imprimée car les molécules fixées sur un support rigide ont moins de degrés de liberté. A contrario, une augmentation de la température du milieu conduit à une plus forte probabilité de relaxation non radiative due aux collisions avec d'autres molécules et on observe une diminution de la fluorescence.

La fluorescence est un phénomène rapide; il faut entre 0.1 et 10 nanosecondes pour qu'une molécule retourne à l'état fondamental ([Sal91] pp. 454-456). Il arrive qu'une molécule soit piégée dans un niveau d'énergie intermédiaire, dont les transitions vers l'état fondamental sont interdites par la mécanique quantique. Alors, le retour à l'état initial ne se fait qu'après un temps relativement long pouvant aller d'une milliseconde à plusieurs jours. On parle alors de *phosphorescence*.

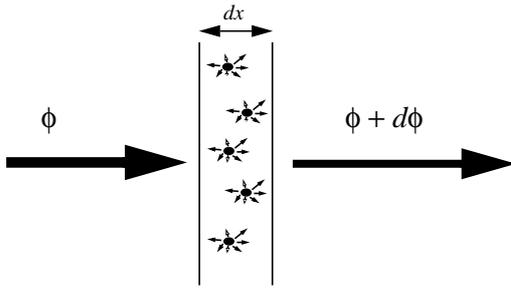
A forte concentration, le comportement des substances fluorescentes n'est plus linéaire. L'interaction entre les

molécules devient alors trop importante et modifie leurs propriétés. La température, l'acidité, l'oxygène dissous en solution et les impuretés réduisent également le rendement quantique et donc la fluorescence. Ces phénomènes sont appelés phénomènes de *quenching*.

Parmi les applications de la fluorescence, notons sa mise à profit pour améliorer la blancheur du papier. Lors de sa fabrication, des substances chimiques fluorescentes appelées azurants optiques lui sont ajoutées. Elles absorbent les rayonnements ultra-violet et réémettent dans la zone bleue du spectre visible. Il existe également des colorants fluorescents utilisés dans certaines encres pour les rendre plus lumineuses (voir [Gru80] p. 237).

## 5. Modèle de fluorescence pour un milieu transparent

Nous allons présenter une extension du modèle de Kubelka et Munk qui intègre la fluorescence (voir [Em97] et [Em98b]). Dans un premier temps, nous construirons un modèle pour la transparence qui conduira à une méthode de prédiction à un flux. Dans un second temps, nous passerons du modèle à un flux à un modèle à deux flux que l'on appliquera aux prédictions de la fluorescence en réflexion.



**Figure 5:** Absorption et émission des molécules fluorescentes contenues dans une couche d'épaisseur infinitésimale.

Considérons une couche infinitésimale d'épaisseur  $dx$  d'un milieu transparent qui contient des molécules fluorescentes. On notera  $\varepsilon(\lambda)$  le coefficient d'extinction spectrale de la substance fluorescente et  $Q$  son rendement quantique dans ce milieu. Dans le cas du milieu transparent, on ne tiendra compte que de la lumière qui se propage dans le même sens que la lumière incidente, d'où le nom de modèle à un flux.

Le flux de la lumière incidente  $\phi$  est soumis à une variation  $d\phi$  qui présente deux composantes. La première,  $d\phi_1(\lambda)$ , est due à l'absorption de la lumière par les molécules fluorescentes, d'après la loi de Bouguer-Lambert-Beer et son extension pour l'éclairage diffus:  $d\phi_1(\lambda, x) = -(2 \ln 10) c \varepsilon(\lambda) \phi(\lambda, x) dx$ . La seconde composante,  $d\phi_2(\lambda)$ , correspond à la lumière émise par fluorescence. Seule une fraction  $Q$  de l'énergie absorbée dans la bande d'excitation  $\Delta$  est réémise par les molécules fluorescentes sur l'ensemble de la bande d'émission. On note  $f(\lambda)$  le spectre d'émission normalisé dont l'intégration sur l'ensemble du spectre donne 1. Etant donné que l'émission se fait de façon isotrope et que l'on ne tient compte que de la lumière se propageant dans le sens de la lumière incidente, il faut diviser le rendement quantique

par deux. Alors, la variation d'intensité due à l'émission est:

$$d\phi_2(\lambda, x) = \frac{Q}{2} \cdot f(\lambda) \left[ \int_{\Delta} (2 \ln 10) \varepsilon(\mu) c \phi(\mu, x) d\mu \right] dx \quad (28)$$

où l'intégrale entre crochets multipliée par  $dx$  désigne la quantité d'énergie absorbée dans la bande d'excitation. L'équation (28) permet de donner la forme différentielle qui généralise la loi de Lambert-Beer:

$$d\phi(\lambda, x) \quad (29)$$

$$= (2 \ln 10) c \cdot \left[ -\varepsilon(\lambda) \phi(\lambda, x) + \frac{Q}{2} \cdot f(\lambda) \int_{\Delta} \varepsilon(\mu) \phi(\mu, x) d\mu \right] dx$$

Cette équation peut se simplifier puisqu'en pratique, nous découperons le spectre en un nombre fini de bandes de largeur  $\Delta\lambda$ . L'intégrale se transforme alors en une somme finie et on obtient la relation (30), où l'indice  $i$  parcourt l'ensemble des bandes du spectre.

$$d\phi(\lambda_i, x) = (2 \ln 10) c \quad (30)$$

$$\cdot \left[ -\varepsilon(\lambda_i) \phi(\lambda_i, x) + \frac{Q}{2} \cdot f(\lambda_i) \sum_{j \in \Delta} \varepsilon(\lambda_j) \phi(\lambda_j, x) \Delta\lambda \right] dx$$

En écrivant l'équation (30) pour chaque bande, on obtient un système d'équations différentielles à coefficients constants qui peut être mis sous forme matricielle. Pour simplifier l'écriture, posons  $K_{i,j} = \varepsilon(\lambda_j) f(\lambda_i) \Delta\lambda Q / 2$ . On obtient alors l'équation matricielle (34).

Puisque les photons émis par fluorescence ont une longueur d'onde supérieure à celle des photons absorbés, on a  $K_{i,j} = 0$  pour  $\lambda_j \geq \lambda_i$  et par conséquent la matrice de l'équation (34) a une forme triangulaire. Notons que pour une substance non-fluorescente, la matrice  $M$  est diagonale, et les éléments diagonaux correspondent aux coefficients d'extinctions des bandes spectrales respectives.

L'équation (34) est du type  $d\Phi/dx = -cM \cdot \Phi$ , où  $M$  est une matrice constante et  $\Phi$  le vecteur colonne dont les composantes sont  $\phi(\lambda_1, x), \dots, \phi(\lambda_n, x)$ . Par conséquent sa solution générale est de la forme (voir [Ave91] p. 52):

$$\Phi(d) = \exp(-Mc d) \cdot \Phi(0) \quad (31)$$

Le vecteur  $\Phi(0)$  est le spectre de la lumière incidente et  $\Phi(d)$  le spectre de la lumière émergente d'une tranche d'épaisseur  $d$  du milieu fluorescent. La matrice  $M$  prend alors la forme suivante:

$$M = 2 \ln 10 \begin{bmatrix} \varepsilon(\lambda_1) & & 0 \\ & \ddots & \\ -K_{i,j} & & \varepsilon(\lambda_n) \end{bmatrix} \quad (32)$$

Soit  $q$  le produit de la concentration  $c$  par l'épaisseur du milieu  $d$ . Cette nouvelle grandeur a la dimension d'un nombre de molécules par unité de surface. Après changement de variable, la solution (31) s'écrit:

$$\Phi(q) = \exp(-Mq) \cdot \Phi(0) \quad (33)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{d\phi(\lambda_1, x)}{dx} \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{d\phi(\lambda_i, x)}{dx} \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{d\phi(\lambda_n, x)}{dx} \end{bmatrix} = -2c \ln 10 \begin{bmatrix} \varepsilon(\lambda_1) & 0 & \cdot & 0 \\ -K_{2,1} & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ -K_{i,1} & \cdot & -K_{i,j} & \cdot & \varepsilon(\lambda_i) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 \\ -K_{n,1} & \cdot & -K_{n,j} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -K_{n,n-1} & \varepsilon(\lambda_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(\lambda_1, x) \\ \cdot \\ \cdot \\ \phi(\lambda_j, x) \\ \cdot \\ \cdot \\ \phi(\lambda_n, x) \end{bmatrix} \quad (34)$$

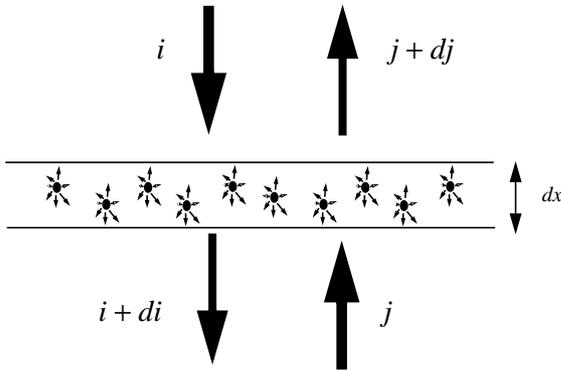
Cette solution, de par sa similitude avec la loi de Lambert-Beer, généralise la notion de densité et l'étend aux substances fluorescentes. C'est pourquoi nous appellerons  $M$  la *matrice de densité de fluorescence*.

A partir de l'équation (33), on détermine la transmittance interne  $T_i(\lambda)$  d'un film fluorescent d'épaisseur  $d$  en calculant pour chaque bande spectrale le rapport  $\phi(\lambda, q)/\phi(\lambda, 0)$ , où  $\phi(\lambda, q)$  et  $\phi(\lambda, 0)$  sont les composantes respectives de  $\Phi(q)$  et  $\Phi(0)$ :

$$T_i(\lambda) = \frac{\phi(\lambda, q)}{\phi(\lambda, 0)} \quad (35)$$

## 6. Modèle de fluorescence en réflexion

Le modèle de fluorescence pour milieu transparent, que nous avons mis en place au paragraphe 5, constitue une extension de la loi de Beer. En procédant par analogie avec le modèle de Kubelka et Munk, nous allons construire un nouvel outil de prédiction de la fluorescence en réflexion (voir [Em98b]). Comme pour le modèle à deux flux, nous considérons un flux descendant noté  $i$  et un flux ascendant noté  $j$ . De plus, le spectre visible est subdivisé en  $n$  bandes de largeur  $\Delta\lambda$ . On adopte la notation  $i(\lambda_l, x)$  (respectivement  $j(\lambda_l, x)$ ) pour désigner la bande de longueur d'onde centrale  $\lambda_l$  du flux descendant (respectivement ascendant) à la position  $x$ . Le vecteur colonne contenant les  $i(\lambda_l, x)$  pour  $1 \leq l \leq n$  se note  $\mathbf{i}(x)$ , et le vecteur colonne contenant les  $j(\lambda_l, x)$  se note  $\mathbf{j}(x)$ .



**Figure 6:** Absorption et émission dans une couche fluorescente infinitésimale dans un modèle à deux flux.

Pour simplifier l'écriture de la matrice de densité de fluorescence  $M$ , nous proposons de noter  $A$  la matrice diagonale correspondant aux termes d'absorption, et  $F$  la matrice triangulaire inférieure correspondant aux termes de fluorescence. Ainsi,  $M$  égale la différence d'une matrice diagonale  $A$  et d'une matrice triangulaire  $F$ :

$$M = A - F \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \ln 10 \left( \begin{bmatrix} \varepsilon(\lambda_1) & 0 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ 0 & \varepsilon(\lambda_n) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ K_{i,j} & 0 \end{bmatrix} \right) \\
&= 2 \ln 10 \begin{bmatrix} \varepsilon(\lambda_1) & 0 \\ \cdot & \cdot \\ -K_{i,j} & \varepsilon(\lambda_n) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

Considérons un système formé d'un milieu transparent fluorescent en contact optique avec un réflecteur diffus. Ce système modélise un papier de qualité. Nous pouvons construire la matrice de fluorescence  $M$  correspondant au milieu transparent ayant une concentration  $c$  de molécules fluorescentes. On admettra que le substrat se comporte comme un réflecteur diffus respectant la loi de Lambert, dont la réflectance est modélisée par la matrice carrée  $R_g$  de dimension  $n \times n$ . On a alors la relation  $\mathbf{j}(0) = R_g \cdot \mathbf{i}(0)$  liant les flux ascendant et descendant. Dans le cas d'un réflecteur pur, la matrice  $R_g$  est diagonale; si le substrat contient des substances fluorescentes telles que des azurants optiques,  $R_g$  devient une matrice triangulaire inférieure.

A l'image du modèle de Kubelka et Munk, nous découpons le milieu transparent contenant les substances fluorescentes en tranches d'épaisseur infinitésimale  $dx$ ; le substrat se trouve à l'altitude  $x = 0$ . On admet que les tranches sont d'extension infinie, ce qui implique qu'en pratique on se placera toujours loin des bords afin de négliger leur influence. Le système étudié est représenté dans la figure 6.

Un flux incident sur la couche infinitésimale subit, d'une part une atténuation due à l'absorption, et d'autre part se voit augmenter d'une partie du rayonnement émis par fluorescence. Rappelons que la fluorescence se fait de

façon isotrope, ainsi 50% de l'émission va dans le sens du flux incident et le reste en sens opposé. Le flux  $\mathbf{j}(x)$  diminue de la quantité  $cA\mathbf{j}(x)dx$  et reçoit  $cF\mathbf{j}(x)dx$ , soit la moitié de la fluorescence qu'il produit dans la tranche, ainsi que la moitié de la fluorescence produite par le flux  $\mathbf{i}(x)$ , c'est-à-dire  $cF\mathbf{i}(x)dx$ . Un raisonnement similaire effectué pour le flux  $\mathbf{i}(x)$  nous amène au système d'équations suivant:

$$\begin{cases} \frac{1}{c} \cdot \frac{d}{dx} \mathbf{i}(x) = \mathbf{M}\mathbf{i}(x) - \mathbf{F}\mathbf{j}(x) \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{d}{dx} \mathbf{j}(x) = \mathbf{F}\mathbf{i}(x) - \mathbf{M}\mathbf{j}(x) \end{cases} \quad (37)$$

où les signes négatifs de la première équation proviennent de l'orientation de  $\mathbf{i}(x)$  dans le sens des  $x$  décroissants. Le système (37) se met sous la forme matricielle suivante:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{d}{dx} \begin{bmatrix} \mathbf{i}(x) \\ \mathbf{j}(x) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{M} & -\mathbf{F} \\ \mathbf{F} & -\mathbf{M} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{i}(x) \\ \mathbf{j}(x) \end{bmatrix} \quad (38)$$

L'équation contient une matrice bloc formée de quatre matrices de dimension  $n \times n$ . D'un point de vue mathématique, cette matrice se comporte comme une matrice de dimension  $2n \times 2n$ . Cela ramène le problème à une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants dont la solution s'écrit (voir [Ave91] p. 52):

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i}(X) \\ \mathbf{j}(X) \end{bmatrix} = \exp\left(\begin{bmatrix} \mathbf{M} & -\mathbf{F} \\ \mathbf{F} & -\mathbf{M} \end{bmatrix} cX\right) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{i}(0) \\ \mathbf{j}(0) \end{bmatrix} \quad (39)$$

L'influence des réflexions multiples étudiées au paragraphe 3 doit également être prise en compte dans le cas de notre système. L'équation (25) qui modélise le passage du dioptré s'adapte au cas fluorescent en remplaçant les éléments scalaires de la matrice par des matrices de dimension  $n \times n$ . A l'extérieur du milieu contenant l'encre fluorescente, les flux incidents et émergents sont notés respectivement avec les vecteurs  $\mathbf{i}$  et  $\mathbf{j}$ . En toute rigueur, la nouvelle relation s'écrit:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\text{Id} - \mathbf{R}_s)^{-1} & -\mathbf{R}_i(\text{Id} - \mathbf{R}_s)^{-1} \\ \mathbf{R}_s(\text{Id} - \mathbf{R}_s)^{-1} & (1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i\mathbf{R}_s(\text{Id} - \mathbf{R}_s)^{-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{i}(X) \\ \mathbf{j}(X) \end{bmatrix} \quad (40)$$

où  $\text{Id}$  désigne la matrice identité de dimension  $n \times n$ ,  $\mathbf{R}_s$  la matrice diagonale correspondant à la réflexion spéculaire et  $\mathbf{R}_i$  la matrice diagonale représentant la réflexion interne. Souvent, on admet que l'indice de réfraction du milieu récepteur de l'encre reste constant sur l'ensemble du spectre considéré. Dans ce cas, les expressions des matrices de réflexion se simplifient pour donner  $\mathbf{R}_s = r_s \text{Id}$  et  $\mathbf{R}_i = r_i \text{Id}$ , où  $r_s$  et  $r_i$  sont respectivement les coefficients de réflexion spéculaire et de réflexion interne. Cette simplification conduit à une expression plus légère:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1-r_s} \text{Id} & \frac{-r_i}{1-r_s} \text{Id} \\ \frac{r_s}{1-r_s} \text{Id} & \left(1-r_i - \frac{r_i r_s}{1-r_s}\right) \text{Id} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{i}(X) \\ \mathbf{j}(X) \end{bmatrix} \quad (41)$$

La combinaison de la relation (39) et de la matrice de passage de dioptré conduit à une équation liant les flux incidents et émergents de la surface du dioptré avec les flux incidents et émergents du substrat. Dans le cas général, on écrit:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{bmatrix} = \mathbf{P}_d \cdot \exp\left(\begin{bmatrix} \mathbf{M} & -\mathbf{F} \\ \mathbf{F} & -\mathbf{M} \end{bmatrix} cX\right) \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{i}(0) \\ \mathbf{j}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{T} & \mathbf{U} \\ \mathbf{V} & \mathbf{W} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{i}(0) \\ \mathbf{j}(0) \end{bmatrix} \quad (42)$$

où  $\mathbf{P}_d$  est la matrice de passage de dioptré, et  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{V}$ ,  $\mathbf{W}$  quatre sous-matrices de dimension  $n \times n$ . Avec la relation  $\mathbf{j}(0) = \mathbf{R}_g \cdot \mathbf{i}(0)$  et l'équation (42), les composantes du vecteur  $\mathbf{j}$  se lient directement aux composantes du vecteur  $\mathbf{i}$  par la relation:

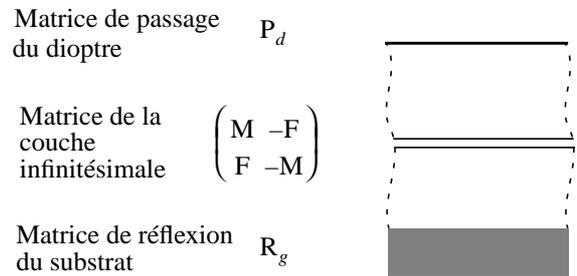
$$\mathbf{j} = (\mathbf{V} + \mathbf{W} \cdot \mathbf{R}_g) \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}_g)^{-1} \cdot \mathbf{i} \quad (43)$$

La non-commutativité du produit matriciel impose le respect de l'ordre des termes dans cette équation. Du point de vue de la physique, cela correspond à la non-commutativité des filtres fluorescents.

Par définition, la réflectance  $R$  correspond au rapport terme à terme entre les vecteurs  $\mathbf{j}$  et  $\mathbf{i}$ . En général,  $\mathbf{i}$  est le spectre de la lumière incidente, et  $\mathbf{j}$  se calcule à l'aide de la relation (43). Nous avons alors la réflectance  $R$  pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée:

$$R(\lambda) = \frac{j(\lambda)}{i(\lambda)} \quad (44)$$

Ainsi, grâce à notre nouveau modèle, nous sommes en mesure de prévoir le spectre produit par une encre à caractère fluorescent imprimée sur un papier de qualité. Notons que le modèle s'articule, comme le montre la figure 7, autour de trois matrices qui modélisent respectivement le passage du dioptré, le milieu transparent fluorescent et la réflexion diffuse sur le substrat.



**Figure 7:** Modélisation par trois matrices d'une encre fluorescente imprimée sur un papier de qualité.

## 7. Application

Le modèle de fluorescence en réflexion a été appliqué à la prédiction des spectres d'encre fluorescentes imprimées sur des papiers de qualité. L'étude et les résultats expérimentaux détaillés se trouvent dans [Em97] et [Em98b]. Nous ne présentons ici qu'un seul exemple.

Les papiers destinés à l'impression jet d'encre de qualité sont formés d'un substrat (polymère blanc ou papier) recouvert une fine couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice peut être un polymère transparent comme par exemple l'alcool polyvinylique.

Dans le modèle que nous avons établi au paragraphe 6, trois paramètres caractérisent le papier: la réflexion en surface, la réflexion interne et la réflexion du substrat. La réflexion en surface  $r_s$  et la réflexion interne  $r_i$  dépendent de l'indice de réfraction du milieu transparent récepteur d'encre. Connaissant la nature chimique de la couche réceptrice, l'indice se retrouve dans la littérature (voir [Bra89] pp. VI/451-VI/461). Dans le cas contraire, il faut faire appel à des mesures de réfractométrie afin de déterminer l'indice de réfraction de la couche supérieure (voir [Mat85] p. 448).

La réflexion du substrat s'exprime mathématiquement par une matrice. Celle-ci est triangulaire lorsque le substrat contient des substances à caractère fluorescent telles que les azurants optiques. La mesure de la matrice de réflexion se fait par la méthode à deux monochromateurs décrite par Donaldson (voir [Don54]).

La construction de la matrice de densité de fluorescence requiert la mesure de quatre grandeurs physiques: le coefficient d'extinction spectral, la bande d'excitation, le spectre d'émission et le rendement quantique. Le coefficient d'extinction spectral  $\varepsilon(\lambda)$  se détermine à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption utilisant un faisceau de lumière monochromatique collimaté. L'estimation de la bande d'excitation, du spectre d'émission  $f(\lambda)$  et du rendement quantique  $Q$  nécessitent l'utilisation d'un fluorimètre (voir [Em98a] pp. 84-87).

La source de lumière est une lampe de type tungstène à halogène. Son spectre relatif  $i$  se mesure à l'aide d'un spectroradiomètre. L'éclairage diffus s'obtient en combinant la source de lumière avec une sphère intégratrice (ou sphère d'Ulbricht). Celle-ci permet également, par une autre ouverture, de mesurer le spectre de la réflexion diffuse de l'échantillon étudié. La sphère intégratrice présente ainsi trois ouvertures: une pour la source de lumière, une pour l'échantillon et une pour l'instrument de mesure.

Le résultat de prédiction obtenu pour une encre orange fluorescente imprimée sur le papier J21 de la société MPA (voir [MPA]) est donné par la figure 8. Entre 400 et 550 nm, seules les absorptions de l'encre et du support interviennent; par conséquent, toutes les courbes de prédiction se superposent. De 550 à 680 nm, la fluorescence s'ajoute au phénomène d'absorption et produit dans le spectre de réflexion une bosse dont le sommet atteint  $R = 1.2$ . Cette bosse, qui ne s'explique pas par l'absorption de Beer (courbe en tirets), est prédite qualitativement et quantitativement par notre modèle (courbe en pointillés). L'écart colorimétrique exprimé dans l'espace CIELAB (voir [Wys82] pp. 166-168) entre la courbe prédite par notre modèle de fluorescence et la courbe mesurée vaut  $\Delta E = 2.03$ , alors que l'écart entre le spectre mesuré et celui prédit par la loi d'absorption de Beer s'élève à  $\Delta E = 27.78$ .

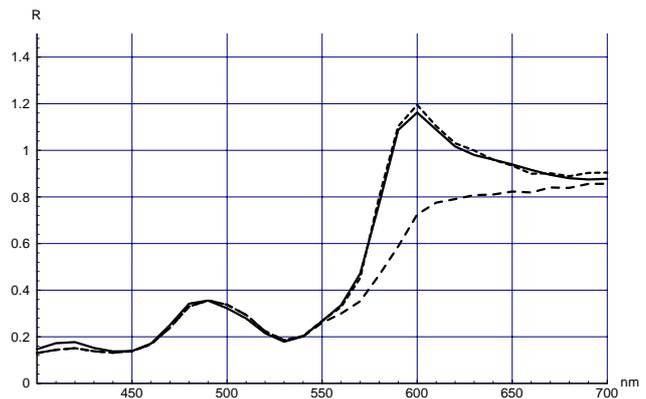


Figure 8: . Spectre de réflexion mesuré de l'encre orange sur papier MPA J21 (trait continu), spectre prédit par notre modèle tenant compte de la fluorescence (pointillés) et spectre prédit ne tenant compte que de l'absorption de Beer (tirets).

## 8. Conclusions

Une nouvelle formulation mathématique du modèle de Kubelka et Munk a été présentée. Basée sur une notation matricielle, elle permet une manipulation plus aisée des expressions algébriques. Les principaux résultats du formulaire de Kubelka et Munk ont pu être recalculés facilement. D'autres relations remarquables, comme la correction de Saunderson, peuvent également s'écrire sous forme matricielle.

Cette nouvelle approche permet d'aborder la fluorescence dans le même cadre mathématique. Une matrice de densité de fluorescence modélise le comportement d'un film transparent contenant une substance fluorescente. A l'image des résultats de Kubelka et Munk, un nouveau modèle de fluorescence en réflexion a été construit.

La puissance du modèle a été illustrée par le cas d'un échantillon dont le spectre a été prédit avec précision.

## Bibliographie

- [Ave91] Avez A., *Maîtrise de Mathématiques Pures, Calcul Différentiel*, Masson, Paris, 1991.
- [Bra89] Brandrup J., Immergut E.H. Editors, *Polymer Handbook*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [Cal98] Callet P., *Couleur-Lumière Couleur-Matière, Interaction Lumière-Matière et Synthèse d'Images*, Diderot Editeur, Paris, 1998.
- [Don54] Donaldson R., "Spectrophotometry of Fluorescent Pigments," *British Journal of Applied Physics*, Vol. 5, pp. 210-214, June 1954.
- [Em97] Emmel P., Hersch R.D., "A 'one channel' Spectral Colour Prediction Model for Transparent Fluorescent Inks on a Transparent Support," *Proceedings of the IST/SID 5<sup>th</sup> Color Imaging Conference*, Scottsdale, Arizona, USA, pp. 70-77, November 17-20, 1997.
- [Em98a] Emmel P., *Modèles de prédiction couleur appliqués à l'impression jet d'encre*, Thèse No. 1857 présentée au département d'informatique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 1998. <http://lspwww.epfl.ch/publications/colour/thesis-emmel.html>

- [Em98b] Emmel P., Hersch R.D., "Spectral Colour Prediction Model for a Transparent Fluorescent Ink on Paper," *Proceedings of the 6<sup>th</sup> IS&T/SID Color Imaging Conference*, Scottsdale, Arizona, USA, pp. , November 17-20, 1998.
- [Gru80] Grum F., Bartleson C.J. Editors, *Optical Radiation Measurements, Vol. 2, Color Measurement*, Academic Press, New York, 1980.
- [Jud42] Judd D.B., "Fresnel Reflection of Diffusely Incident Light," *Journal of the National Bureau of Standards*, Vol. 29, pp. 329-332, November 1942.
- [Jud75] Judd D. B., Wyszecki G., *Color in Business, Science and Industry*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [Kor69] Kortüm G., *Reflectance Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1969.
- [Kub31] Kubelka P., Munk F., "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," *Zeitschrift für technische Physik*, Vol. 12, pp. 593-601, 1931.
- [Kub48] Kubelka P., "New Contributions to the Optics of Intensity Light-Scattering Materials. Part I", *Journal of the Optical Society of America*, Volume 38, Vol. 5, pp. 448-457, May 1948.
- [Mat85] Mathieu J.P., Kastler A., Fleury P., *Dictionnaire de Physique*, 2<sup>e</sup> édition, Masson, Paris, 1985.
- [McD97] McDonald R. Editor, *Colour Physics for Industry*, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1997.
- [McQ97] McQuarrie D.A., Simon J.D., *Physical Chemistry: a Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- [MPA] <http://www.mpa.ch/>
- [Per95] Perkampus H.-H., *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim, Allemagne, 1995.
- [Sal91] Saleh B. E. A., Teich M.C., *Fundamentals of Photonics*, John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [Sau42] Saunderson J. L., "Calculation of the Color Pigmented Plastics," *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 32, pp. 727-736, December 1942.
- [Sko92] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th edition, Saunders College Publishing, Forth Worth, 1992.
- [Vol94] Vollhardt K.P.C., Schore N.E., *Organic Chemistry*, Second Edition, W.H. Freeman, New York, 1994.
- [Wys82] Wyszecki G., Stiles W. S., *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1982.