

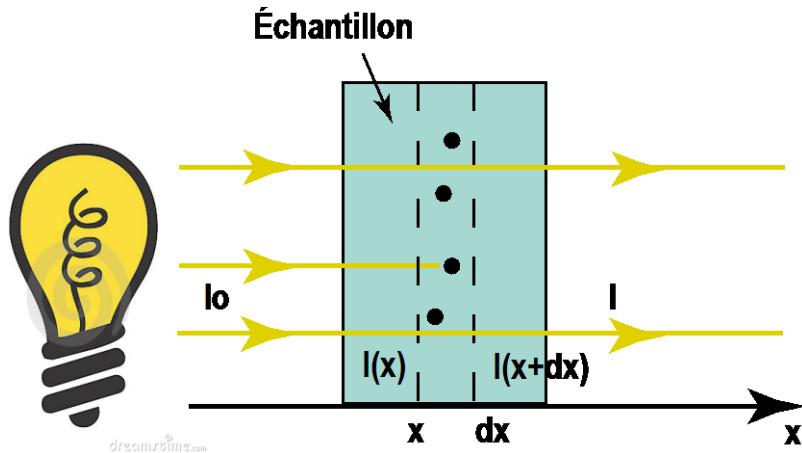
Absorption et diffusion optique

Ryad Bendoula & équipe COMiC

UMR ITAP

Loi de Beer-Lambert-Bouguer (1852)

La loi de Beer Lambert est une relation empirique reliant l'absorption du rayonnement aux propriétés des milieux qu'elle traverse.



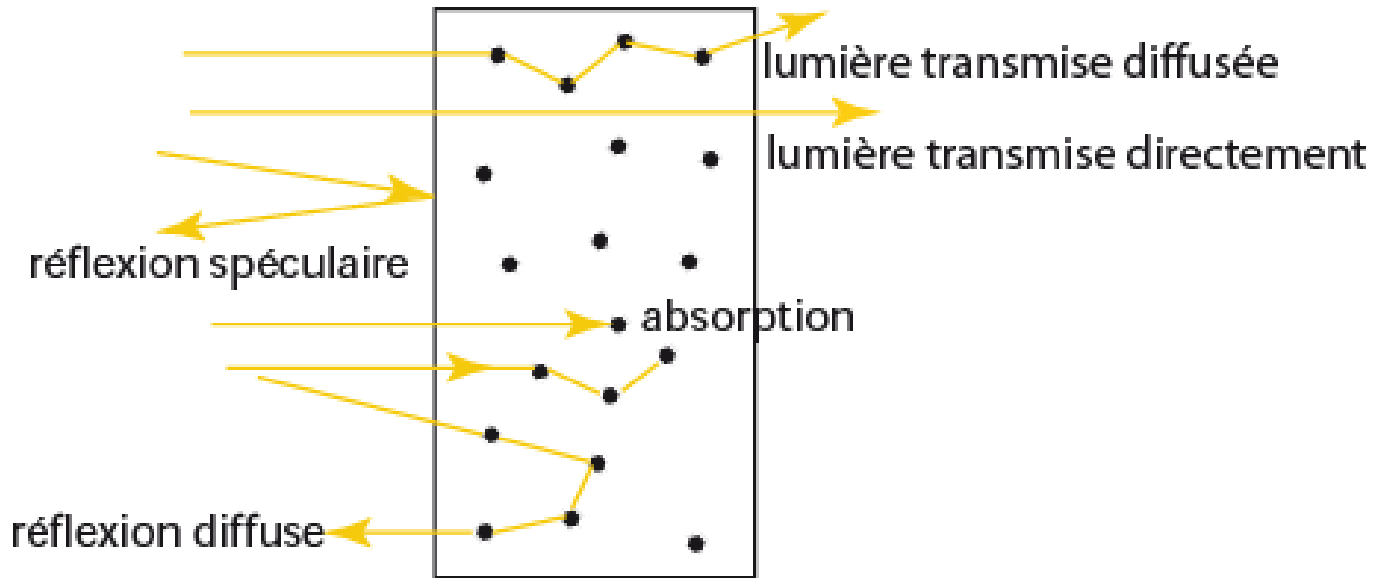
$$\frac{I(x) - I(x + dx)}{I(x)} = C \times \sigma \times dx$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = -C \cdot \sigma \cdot I(x)$$

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-C \cdot \sigma \cdot x) = I_0 \cdot \exp(-\mu_a \cdot x)$$

Ou: - C est nbre de particules par unité de volume
- σ est la section efficace d'absorption (surface effective d'interaction entre l'onde et la particule).

Limite de loi de Beer-Lambert



Représentation schématique des différents modes d'interactions lumière-milieu hétérogène en réflexion et en transmission (absorption, diffusion élastique).

Interaction lumière/matière = Absorption + Diffusion

Conséquences de la diffusion:

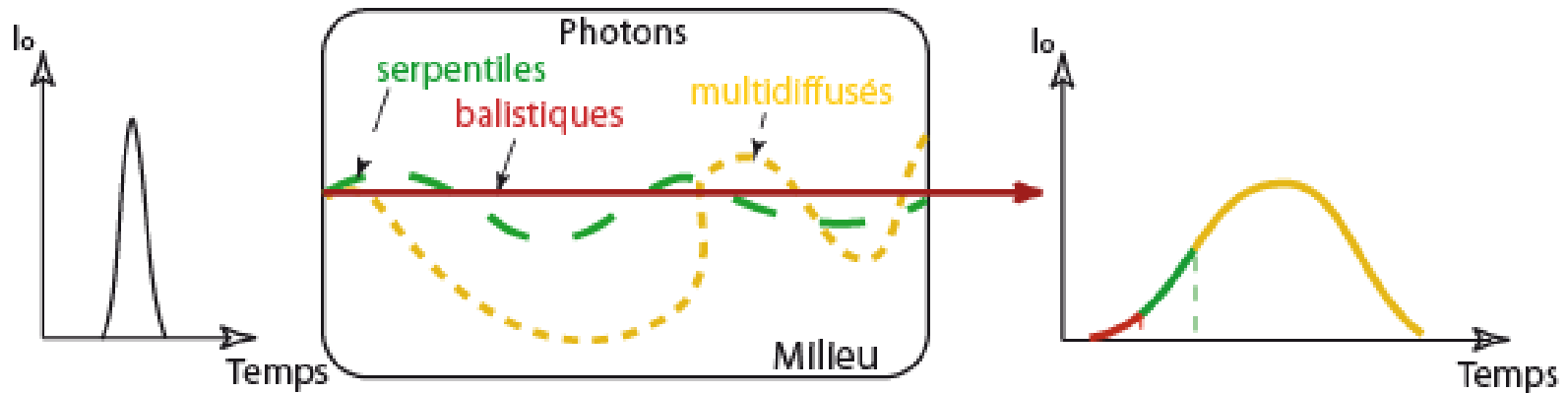


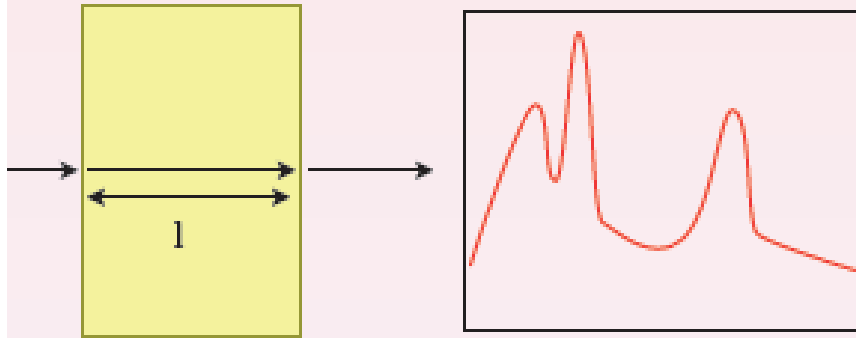
Schéma illustrant la définition des régimes de propagation (Selb, 2002).

- Photons balistiques: moins nombreux, se propagent en ligne droite
- Photons serpentiles: peu diffusés, faibles décalages spatiaux et temporels, faibles différences de marches
- Photons multidiffusés: majoritaires, décalages spatiaux et temporels aléatoires, fortes différences de marches

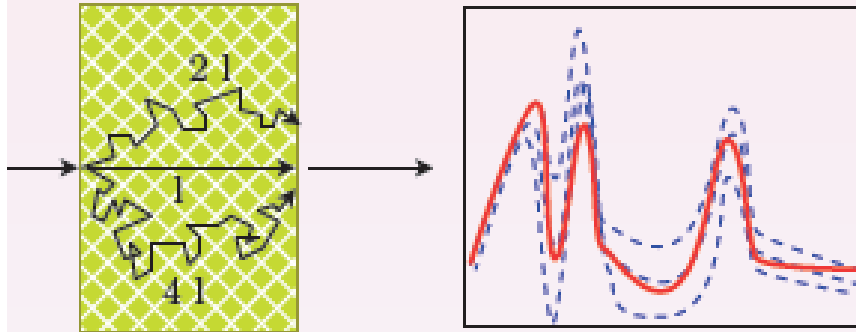
Conséquences de la diffusion:



pas de diffusion



diffusion



La diffusion :

- La loi de Beer-Lambert n'est pas juste
- modifie les spectres
- change le spectre entre les échantillons
- introduit une nouvelle information dans les spectres

Solutions pour s'affranchir de la diffusion:



Traitements chimiométriques:

- réduction de ligne de base: dérivés (fct: dtrend) effet additif

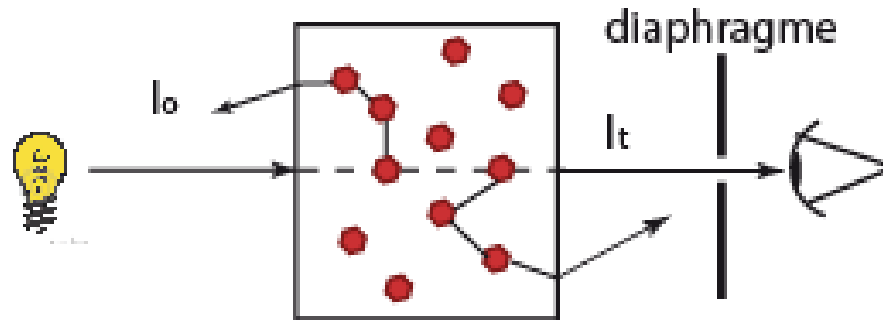
- normalisation: (fct snv, emsc)

Sélection des photons: privilégier les photons balistiques et serpentiles

Limites:

- Sélection spatial: filtrage spatial de la lumière transmise^[1]

- Robustesses



Limites:

- S/N très faible, limites de détection,
- épaisseur limitée des échantillons
- Complexité du montage optique

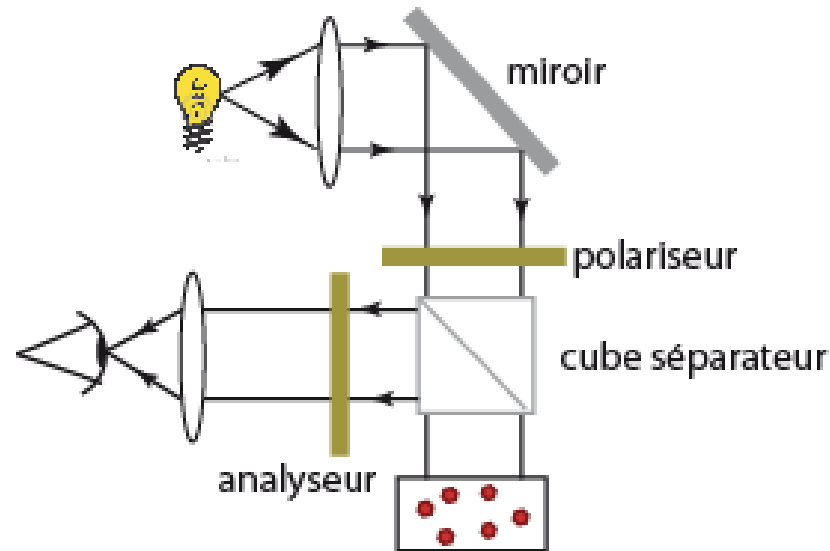
[1] R.Steponavicius and al, Extraction of chemical information..... , Analytical chemistry, 2011, 83, p.1931-1937

Solutions pour s'affranchir de la diffusion:



Choix des photons: privilégier les photons balistiques et serpentiles

- Sélection vectorielle: polarisation de la lumière réfléchie ou transmise^[2]



Limites:

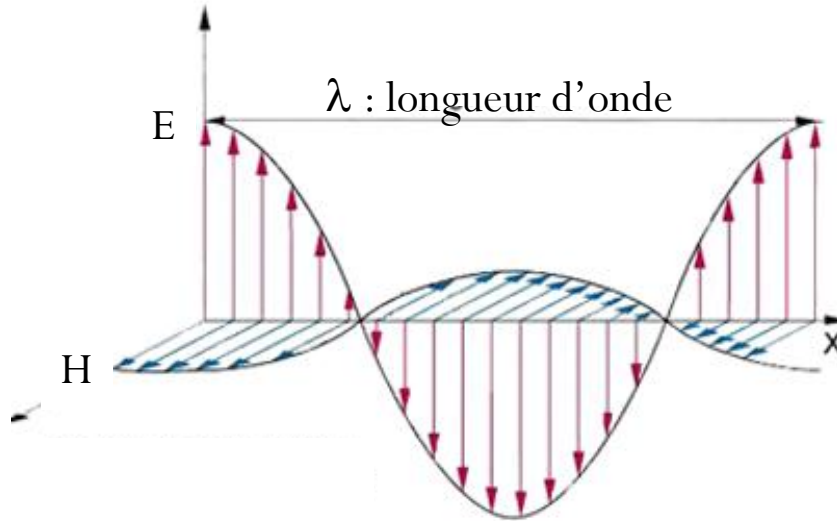
- S/N très faible, limites de détection,
- bandes passantes et coûts des polariseurs
- limite du critère de distinction des photons

Solutions pour mesurer la diffusion:



⇒ Décrire/modéliser la propagation de la lumière dans le milieu et extraire l'absorption et la diffusion

I. Théorie électromagnétique (régie par les équations de Maxwell): approche ondulatoire



E: champ électrique oscillant
H: champ magnétique oscillant

Ces champs peuvent s'écrire pour une onde plane:

$$\begin{cases} \vec{E}(\lambda, r, t) = \vec{E}_0(\lambda, r, t)e^{-i(\omega(\lambda)t - k(\lambda).r)} \\ \vec{H}(\lambda, r, t) = \vec{H}_0(\lambda, r, t)e^{-i(\omega(\lambda)t - k(\lambda).r)} \end{cases}$$

Où:

- $\omega = 2\pi c/\lambda$ est la pulsation
- $k = 2\pi\tilde{n}/\lambda$ est le vecteur d'onde

Solutions pour mesurer la diffusion:



Théorie électromagnétique

Le transport d'énergie des ondes électromagnétiques peut être décrit par le vecteur de Poynting

$$\vec{P}(\lambda, r, t) = \vec{E}(\lambda, r, t) \times \vec{H}(\lambda, r, t)$$

Ce que nous mesurons, c'est la moyenne temporelle du vecteur de Poynting

$$\vec{P}(\lambda, r, t) = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}(\lambda, r, t) \times \vec{H}(\lambda, r, t) \}$$

Pour déterminer notre spectre, il faut donc calculer les champs en tout point de l'espace^[3].

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 \vec{E}}{dt^2} = \vec{0}$$

Limites:

- difficultés rencontrées pour résoudre une telle équation dans le cas de plusieurs milliers de particules/ou interfaces

[3] G.Mie, annale de physics, 1908, vol. 25 n°3, p.377-445

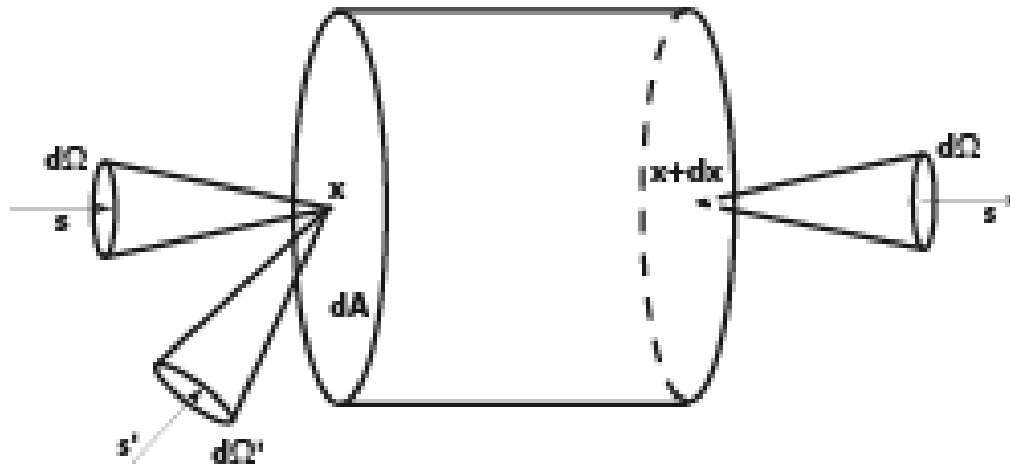
Solutions pour mesurer la diffusion:



II. Théorie transfert radiatif (régie par ETR): approche macroscopique et probabiliste

L'équation de transfert radiatif ^[4] ou équation de transport de densité d'énergie radiative décrit la propagation de la lumière dans un milieu caractérisé par ses paramètres macroscopiques (μ_a , μ_s , g).

ETR régit l'évolution de la grandeur luminance notée $L(r, u, t)$ dans le milieu.

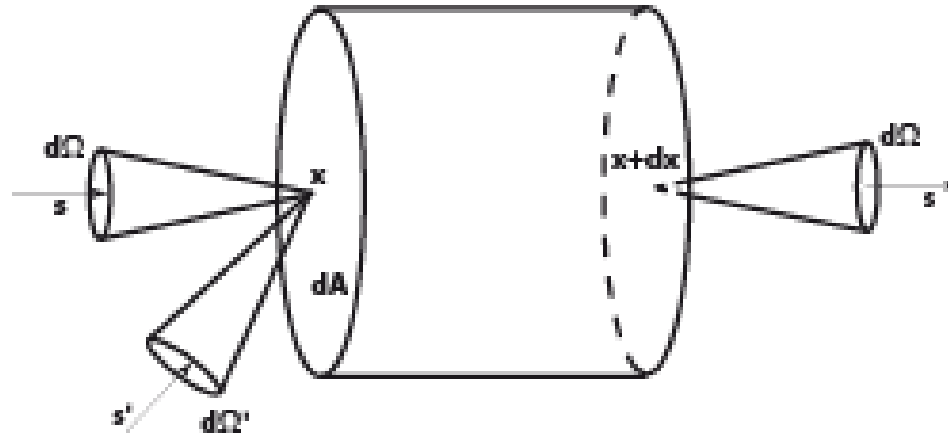


[4] Chandrasekhar S., Radiative Transfer, Dover, New York, 1960.

Solutions pour mesurer la diffusion:



ETR régit l'évolution de la grandeur luminance notée $L(r,u,t)$ dans le milieu.



$$\frac{1}{c} \frac{\partial L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)}{\partial t} + \vec{s} \cdot \vec{g} \text{grad}(L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)) = \mu_s(\lambda) \int_{4\pi} L(\vec{r}, \vec{s}', t, \lambda) f(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' - (\mu_a(\lambda) + \mu_s'(\lambda)) L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda) + Q(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)$$

↑
↑
↑
↑

Variance temporelle de la luminance

Flux de photons dans la direction s

Pertes de photons par diffusion et absorption

Contribution d'une source locale de rayonnement

Solutions pour mesurer la diffusion:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)}{\partial t} + \vec{s} \cdot \vec{g} \vec{r} ad(L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)) = \mu_s(\lambda) \int_{4\pi} L(\vec{r}, \vec{s}', t, \lambda) f(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' - (\mu_a(\lambda) + \mu_s'(\lambda)) L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda) + Q(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)$$

Exemple d'application de résolution de l'ETR:

- $\mu_s = 0$
- pas de source locale de rayonnement : $Q = 0$
- onde continue : $dL/dt = 0$

D'où ETR s'écrit: $\vec{s} \cdot \vec{g} \vec{r} ad(L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)) = -\mu_a(\lambda) L(\vec{r}, \vec{s}, t, \lambda)$

Si nous considérons un faisceau collimaté (parallèle) et se propageant selon l'axe z alors :

$$\frac{\partial L(\vec{r}, \lambda)}{\partial z} = -\mu_a(\lambda) L(\vec{r}, \lambda)$$

$$L(\vec{r}, \lambda) = L_0(\vec{r}, \lambda) e^{-\mu_a z} \quad \text{Loi de Beer-Lambert}$$

Cas général : pas de solution à cette équation, mais plusieurs approches pour décrire le transport de photons dérivant de l'ETR.

* **Approche par approximations**

- Théorie à deux constantes de Kubelka-Munk^[5] : modèle phénoménologique
 - ✓ K : fraction du flux qui est absorbée («coefficient d'absorption») (*unité d^{-1}*)
 - ✓ S : fraction du flux qui est diffusée («coefficient de diffusion») (*unité d^{-1}*)

Limites: problème simplifié à l'extrême et valable que pour des milieux éclairés par un rayonnement diffus isotrope

- Approximation de la diffusion^[6] : modèle physique
 - ✓ μ_a : coefficient d'absorption (*unité d^{-1}*)
 - ✓ μ_s : coefficient de diffusion (*unité d^{-1}*)
 - ✓ g : coefficient d'anisotropie

Limites: ne marche que lorsque la diffusion est le processus dominant de la distribution de lumière et dépend fortement de la géométrie du milieu et des conditions d'éclairage

[5] P. Kubelka. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. JOSA, 38 :448–457, 1948.

[6] A. Ishimaru, Wave Propagation and Scattering in Random Media, Institute of Electrical & Electronics Engineers (IEEE), 1997.

Cas général : pas de solution à cette équation, mais plusieurs approches pour décrire le transport de photons dérivant de l'ETR.

- **Approche par résolution numérique**

- Méthode « Adding Doubling »^[7] : fournit des valeurs de transmission et de réflexion
 - ✓ μ_a : coefficient d'absorption (*unité d⁻¹*)
 - ✓ μ_s : coefficient de diffusion (*unité d⁻¹*)
 - ✓ g : coefficient d'anisotropie

Limites: ?

- **Approche par simulation statistique numérique**

- Simulation de Monte-Carlo: modèle stochastique combiné à une mesure SRS ou TRS
 - ✓ μ_a : coefficient d'absorption (*unité d⁻¹*)
 - ✓ μ_s : coefficient de diffusion (*unité d⁻¹*)
 - ✓ g : coefficient d'anisotropie

Limite: **lourde en temps de calcul**

[7] S.A. Prahl. *The Adding-Doubling Method.*, *Optical-Thermal Response of Laser Irradiated Tissue*, chapter 5, pages 101–129, 1995.

Les hypothèses

- Source:
 - Diffuse ou collimatée
 - Monochromatique et isotrope
- Echantillon:
 - Géométrie plane à faces parallèles;
 - Absorbant de manière homogène
 - Diffusant de manière homogène et isotrope

- Théorie à deux constantes de Kubelka-Munk: modèle à deux flux

Principe

Bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx

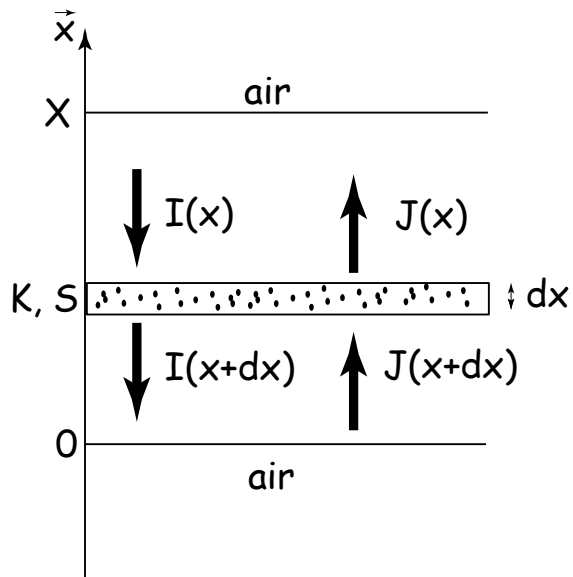


Figure: coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante

$$\frac{dI(\lambda, x)}{dx} = -(K + S).I(\lambda, x) + S.J(\lambda, x)$$

$$\frac{dJ(\lambda, x)}{dx} = (K + S).I(\lambda, x) - S.I(\lambda, x)$$

Après résolution de ce système:

$$R(\lambda) = \frac{(1 - \beta(\lambda)^2). \exp(\alpha(\lambda).d) - \exp(-\alpha(\lambda).d)}{(1 + \beta(\lambda)^2). \exp(\alpha(\lambda).d) - (1 - \beta(\lambda)^2). \exp(-\alpha(\lambda).d)}$$

$$T(\lambda) = \frac{4.\beta(\lambda)^2}{(1 + \beta(\lambda)^2). \exp(\alpha(\lambda).d) - (1 - \beta(\lambda)^2). \exp(-\alpha(\lambda).d)}$$

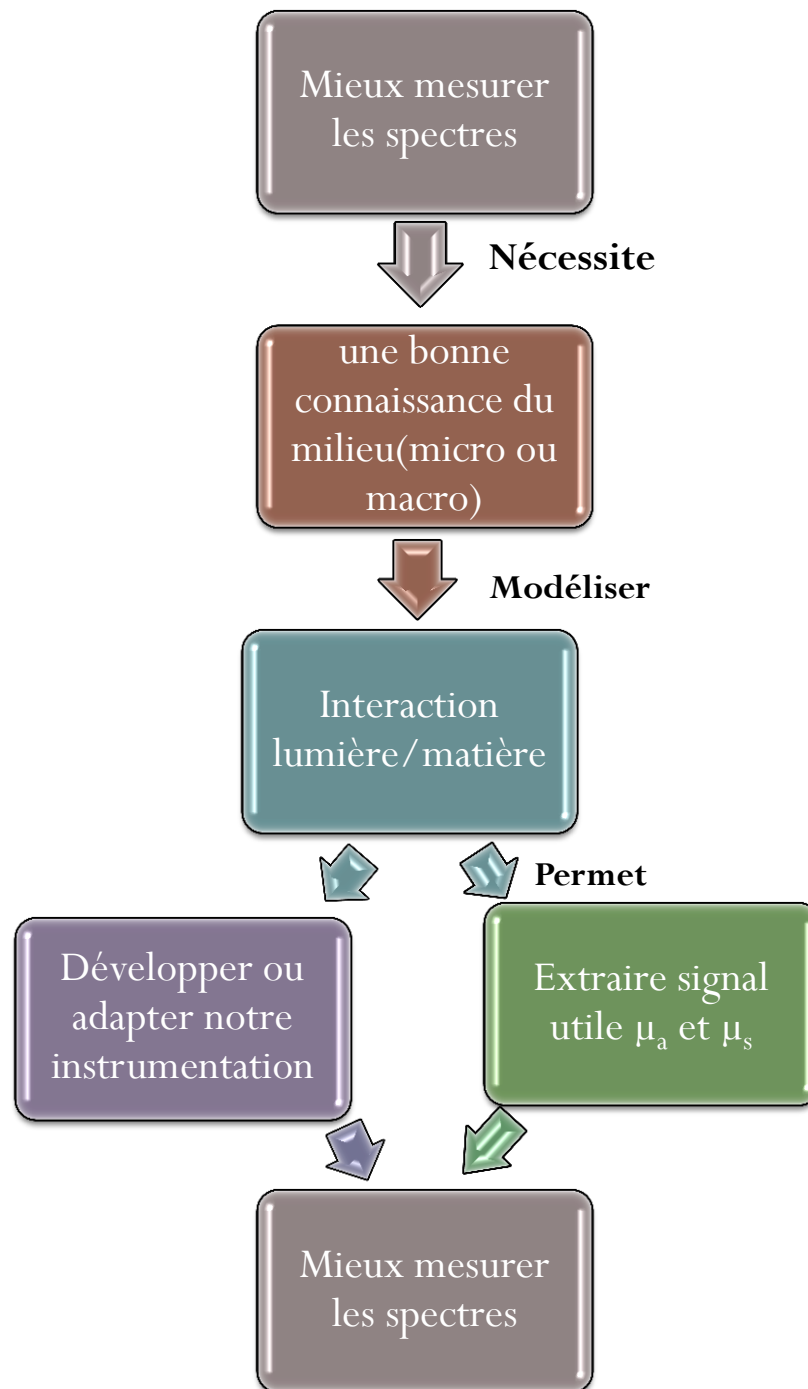
Avec: $\alpha(\lambda) = \sqrt{K(\lambda).(K(\lambda) + 2S(\lambda))}$

$$\beta(\lambda) = \sqrt{K(\lambda)/(K(\lambda) + 2S(\lambda))}$$

[8] S. Thennadil, relationship between the Kubelka-Munk scattering ..., *J.Opt.Soc.Am.A*, vol 25 N°7, pp 1480-1486, 2008.

[9] W. Kessler and al, Using scattering and absorption spectre..., *Analytica Chimica Acta*, 642, pp 127-134, 2009

Conclusions:



Merci

