

Introduction à xDNA

Présentation

Deux propriétés uniques de l'interaction de la lumière avec la matière peuvent être exploitées dans le processus de mesure visant à apprendre et comprendre la structure et la composition d'un matériau ou d'une couche de revêtement. La première propriété à considérer tient au fait que tous les matériaux sont dispersifs. On entend par là que la capacité à dévier la lumière (indice de réfraction) est différente pour la lumière bleue (400 nm) et pour la lumière rouge (700 nm). Cette dispersivité existe indépendamment de la couleur apparente (absorptivité) de la substance. Même un matériau qui paraît noir ou brillant (comme un miroir) est le lieu d'une dispersion due au fait que la lumière n'interagit pas simplement à la surface, mais pénètre sous celle-ci alors qu'elle est absorbée ou réfléchi.¹ La deuxième propriété à prendre en compte est la diffusion de la lumière à l'intérieur d'un matériau. La diffusion de la lumière à l'intérieur d'un matériau peut être décrite de nombreuses manières différentes, mais dans tous les cas, elle est, par nature, également dépendante de la longueur d'onde. La lumière bleue se diffuse différemment de la lumière rouge.

Tous les matériaux diffusent la lumière à un certain degré, même un verre apparemment transparent. En soumettant la lumière diffusée par un matériau (ou un revêtement) à une spectrophotométrie à haute sensibilité et en comparant les infimes écarts entre les endroits où la lumière bleue est diffusée par rapport à la lumière rouge, il est possible d'identifier la constitution physique et la structure de ce matériau. L'énergie se conserve. Dès lors, en comprenant les caractéristiques de l'énergie d'éclairement et en mesurant les caractéristiques de la lumière renvoyée par un matériau, nous pouvons résoudre des modèles de plus en plus complexes permettant d'identifier la constitution

physique et la structure des matériaux et des revêtements. La lumière ne peut être que réfléchi, réfractée, diffusée ou absorbée et l'énergie doit être conservée.²

Le modèle le plus simple que nous puissions employer est peut être celui de la « théorie du milieu effectif », elle-même dérivée de la théorie électromagnétique. La théorie du milieu effectif suppose que nous pouvons traiter tout revêtement ou matériau comme un matériau homogène, quelle que soit sa complexité. Un revêtement à 3 couches et 9 ingrédients se traite comme s'il constituait un matériau unique, composé d'une moyenne pondérée d'ingrédients. La pondération s'effectue selon la répartition de ces ingrédients dans les couches, l'épaisseur des couches et la structure de la frontière entre deux couches adjacentes. Un revêtement de formulation donnée (recette d'ingrédients et stratification définie) se caractérisera d'après ses propriétés diffusantes dispersives uniques. Si quoi que ce soit est modifié dans la formulation, ces propriétés uniques changeront. Même si la distribution de la taille moyenne de particules change, les propriétés uniques de diffusion s'en trouveront modifiées.

¹ Ce qui nous intéresse en fait, c'est la constante diélectrique du matériau, qui est dispersif. L'indice de réfraction complexe (dispersivité + absorptivité) est proportionnel à la racine carrée de la constante diélectrique.

² La lumière peut encore interagir avec la matière de beaucoup d'autres manières et d'autres sujets tels que la polarisation mériteraient d'être évoqués et traités ici. Nous ne nous y arrêtons toutefois pas par souci de simplicité. Le cas spécial d'interférence peut néanmoins se présenter. Nous y reviendrons plus tard à propos de différents pigments à effets spéciaux.

Outre la théorie du milieu effectif, l'une des méthodes les plus simples pour caractériser le comportement diffusant de la lumière consiste à mesurer à l'intérieur d'un certain système de coordonnées, où la lumière est diffusée par rapport à l'endroit où elle émerge de l'échantillon. Nous pouvons nous représenter cela comme une polarisation, avant/arrière et de bord à bord, dont l'amplitude correspond à l'énergie lumineuse qui n'est pas absorbée. Plus la lumière est diffusée/réfléchi dans une direction donnée, plus l'amplitude est importante. En répétant cette mesure pour chaque longueur d'onde, nous pouvons analyser la nature dispersive du matériau ou du revêtement. Partant de cette analogie, un matériau présentant une réflectivité uniforme à toutes les longueurs d'onde et une diffusion uniforme dans toutes les directions ne montrera de polarisation dans aucune direction. Un matériau au comportement approchant est le Spectralon™. Le Spectralon apparaît d'un blanc uniformément diffus sous toutes les géométries d'éclairage quel que soit l'angle d'observation. Un Spectralon bien préparé ne présente ni reflet ni brillant, même aux angles d'incidence très rasants. La meilleure manière de calculer la polarisation de l'énergie consiste à représenter chaque angle d'observation comme un vecteur fixe, tiré du centre de l'échantillon vers le centre de la pupille d'entrée du spectrophotomètre. Un vecteur est créé pour chaque longueur d'onde et chaque angle d'observation, l'amplitude étant la quantité d'énergie mesurée. La polarisation est simplement dérivée de la somme vectorielle de tous les angles d'observation, longueur d'onde par longueur d'onde, ce qui résulte en un vecteur de polarisation unique pour chaque longueur d'onde. Ce processus consistant à appliquer une hypothèse de théorie du milieu effectif en même temps qu'une sommation vectorielle est appelée xDNA™ (X-Rite Digital Numerical Analysis) et est décrit en détail ci-après.

xDNA

xDNA est une méthode permettant de résumer des données spectrales multiangles en une représentation spectrale bi- ou tridimensionnelle. Le xDNA est une somme vectorielle pondérée des directions de mesure, les coefficients de pondération étant les facteurs de réflectance pour chaque direction. Le résultat de cette somme est un spectre de points dans un espace 2D ou 3D, comprenant un point pour chaque longueur d'onde mesurée.

La somme vectorielle pondérée est également proportionnée par le module de la somme vectorielle d'un réflecteur lambertien blanc idéal, ce qui permet de rendre les valeurs xDNA raisonnablement comparables à des valeurs de réflectance types. Le système de coordonnées de xDNA se compose de la direction spéculaire (axe des z), de la projection de la direction d'éclairage orthogonale à la direction spéculaire (axe des y), et du produit croisé de ces deux directions (axe des x).

Nous décrivons une direction de mesure à partir des éléments suivants :

- L'angle d'éclairage par rapport à la normale de la surface ;
- L'angle aspéculaire de détection ;
- L'angle azimutal de détection par rapport à la direction de l'éclairage.

Nous séparons les angles par les lettres « as » et « az ». Par exemple, la mesure effectuée avec une direction d'éclairage de 45°, un angle aspéculaire de détection de 25° et un angle azimutal de détection de 90° se note 45as25az90. Les coordonnées (x, y, z) de la direction de mesure ψ as ϕ az θ deviennent alors $(\sin(\phi)*\sin(\theta), \sin(\phi)*\cos(\theta), \cos(\phi))$.

Exemple de xDNA

Le Tableau 1 représente les spectres et les coordonnées xDNA correspondantes pour un échantillon mesuré.

Tableau 1. Données spectrales et coordonnées xDNA sous dix angles

WL											x	y	z
	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0			
400	34.1	98.5	8.1	43.2	6.9	4.8	1.5	1.4	1.3	1	-0.08	5.62	24.89
410	28.6	75.9	5.4	40.9	4.8	6.5	1.5	1.4	1.5	1	-0.04	5.09	20.55
420	33.4	49.6	4	30.9	3.5	7.2	1.3	1.3	1.7	1	-0.03	3.52	16.28
430	49.1	31.3	3.5	21	3.2	6.6	1.1	1.1	1.8	1	-0.02	1.70	14.56
440	75.5	21.4	4.2	13.9	3.7	5.2	0.9	0.9	1.7	1	-0.03	-0.13	15.82
450	112.6	18.1	5.8	9.8	5.1	3.8	0.8	0.8	1.5	1	-0.04	-1.94	19.91
460	153.6	21.1	8.5	8.3	7.4	2.9	0.8	0.8	1.3	0.9	-0.06	-3.46	25.94
470	184.9	29.8	12.1	9	10.4	2.3	0.8	0.8	1.1	0.9	-0.10	-4.29	31.95
480	197	44.7	16	11.9	13.6	2	0.9	0.9	1	0.9	-0.14	-4.06	36.64
490	185.2	67.3	19.2	17.5	16.4	2.1	1	1	1	0.9	-0.16	-2.52	39.47
500	158.4	93.6	20.4	25.9	17.4	2.4	1.1	1.1	1.1	0.9	-0.17	-0.15	40.74
510	127.5	117.8	19.4	36.2	16.5	3.1	1.3	1.2	1.1	0.9	-0.17	2.43	40.98
520	99.4	132.8	17.1	46.6	14.5	4.2	1.5	1.4	1.2	0.9	-0.16	4.66	40.15
530	77.6	131.3	14.3	53.1	12.1	5.7	1.6	1.5	1.4	0.9	-0.13	5.91	37.46
540	60.6	119.5	11.6	54.3	9.8	7.1	1.6	1.5	1.5	0.9	-0.11	6.31	33.40
550	46.8	101.1	9.3	50.7	7.9	8.3	1.6	1.5	1.7	0.9	-0.09	6.08	28.41
560	37.4	82.6	7.5	44.1	6.4	8.7	1.4	1.4	1.9	0.9	-0.06	5.44	23.62
570	31.2	67	6.1	37	5.2	8.5	1.3	1.2	1.9	0.9	-0.06	4.67	19.58
580	27.8	53.8	5.1	30.5	4.4	7.7	1.1	1.1	1.8	0.9	-0.04	3.85	16.32
590	27	43.1	4.3	24.8	3.7	6.7	1	1	1.7	0.9	-0.03	3.07	13.85
600	29.2	34.8	3.8	20.2	3.3	5.8	0.9	0.9	1.6	0.9	-0.03	2.33	12.29
610	35.2	28.3	3.7	16.5	3.2	4.9	0.8	0.8	1.4	0.8	-0.03	1.55	11.65
620	44.9	23.8	3.7	13.7	3.3	4.2	0.7	0.7	1.3	0.8	-0.02	0.81	11.91
630	58.6	20.7	4.1	11.6	3.6	3.6	0.7	0.7	1.1	0.8	-0.03	0.02	13.05
640	76.1	18.4	4.8	9.8	4.2	3.1	0.7	0.7	1	0.8	-0.03	-0.83	14.90
650	98.5	18.5	6	8.8	5.2	2.7	0.7	0.7	1	0.8	-0.05	-1.70	17.93
660	124.1	20.2	7.5	8.4	6.6	2.4	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.05	-2.59	21.73
670	150.6	24	9.5	8.7	8.3	2.2	0.7	0.7	0.9	0.8	-0.07	-3.38	26.12
680	175.1	29.6	11.7	9.6	10.2	2.1	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.08	-3.97	30.62
690	194.4	37.5	14.1	11.3	12.2	2	0.8	0.8	0.9	0.9	-0.11	-4.28	34.88
700	213	47.5	17	13.7	14.6	2.1	0.9	0.9	0.9	0.9	-0.14	-4.42	39.54

Exemple de xDNA

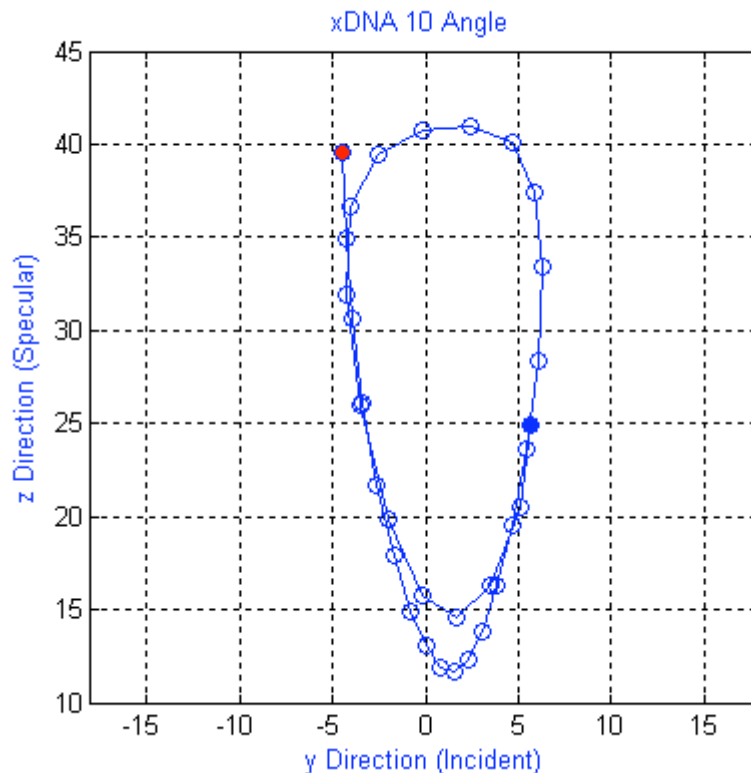
Le Tableau 2 montre les coordonnées (x, y, z) des directions de mesure. La pondération de ces coordonnées par les réflectances à 700 nm de l'exemple précédent donne $x = 17*(-0,42) + 14,6*(0,42) + 0,9*(-0,71) + 0,9*(0,71) = -1,01$, et de la même manière, $y = -32,94$ et $z = 294,99$; la division par le module de la somme vectorielle du réflecteur blanc parfait (7,46) donne les valeurs indiquées au Tableau 1.

Tableau 2. Coordonnées (x,y,z) des directions de mesure

	45as-15az0	45as15az0	45as25az-90	45as25az0	45as25az90	45as45az0	45as60az-54.7	45as60az54.7	45as75az0	45as110az0
x	0.00	0.00	-0.42	0.00	0.42	0.00	-0.71	0.71	0.00	0.00
y	-0.26	0.26	0.00	0.42	0.00	0.71	0.50	0.50	0.97	0.94
z	0.97	0.97	0.91	0.91	0.91	0.71	0.50	0.50	0.26	-0.34

La Figure 1 représente un tracé de la projection (y, z) de la xDNA du même échantillon.

Figure 1. Tracé xDNA



Géométries

La méthodologie xDNA est applicable à n'importe quelle géométrie multiangle. La géométrie nécessaire à la mesure d'une classe de matériaux particulière dépend des propriétés physiques des échantillons à mesurer. Par exemple, des matériaux diffus peuvent se caractériser avec précision sous un seul angle de mesure. Traditionnellement, trois angles aspéculaires positifs étaient considérés comme suffisants pour caractériser des vernis comportant des pigments métalliques. Une mesure adéquate des revêtements comportant des pigments nacrés ou à effets spéciaux exige toutefois des angles supplémentaires, au-delà des directions multiangles traditionnelles.

Principes du spectre xDNA

Deux grands principes régissent le spectre xDNA, un principe visuel et un principe structurel.

- Principe visuel : Le spectre xDNA représente la couleur apparente de la surface mesurée.
- Principe structurel : La forme du spectre xDNA représente les propriétés optiques de la surface mesurée.

Une autre manière d'exprimer le principe structurel consiste à dire que la forme des spectres xDNA correspond à la formulation. Conformément à ces principes, deux échantillons dont les spectres xDNA ont la même forme, mais occupent une position et une orientation différentes dans l'espace, auront une couleur apparente distincte, la différence de position et d'orientation de leurs spectres xDNA correspondant aux différences dans le procédé.

Transformations de spectres xDNA

Il est possible d'appliquer des transformations aux spectres xDNA, et ce pour plusieurs raisons :

- pour faire la distinction entre les différences de procédé et les différences de formulation ;
- pour surveiller la stabilité du procédé ;

- pour conduire les changements de procédé de manière à compenser les variations normales de formulation du revêtement.

La séparation entre procédé et formulation est assez ténue et il est important de garder une chose en tête : ce qui est mesuré est le résultat final de la relation entre procédé et formulation. Par exemple, un changement de la taille moyenne des paillettes ou des particules aura une influence sur le procédé, même si aucun réglage n'est modifié sur la machine. De même, certains additifs d'une peinture automobile, tels que la silice pyrogénée, peuvent rendre plus difficile encore la distinction entre changements de formulation et de procédé. La silice pyrogénée est utilisée pour contrôler l'orientation des paillettes métalliques dans le revêtement. L'additif est censé être invisible, c'est pourquoi l'indice de réfraction de la silice pyrogénée est très proche de l'indice de réfraction des solvants courants. Hormis son effet sur l'orientation des paillettes, son impact sur la mesure est imperceptible. L'opérateur qui compare les profils xDNA de deux échantillons d'une certaine peinture devra donc aller voir plus loin et se demander si les différences mesurées sont le fait de variables de procédé (comme le débit ou l'atomisation) ou si elles résultent de la présence de silice pyrogénée.

Le paramétrage de l'équipement d'application a, bien sûr, un effet spécifique, propre à cette machine particulière. Autrement dit, deux échantillons peuvent présenter des spectres xDNA de même forme, et être par conséquent classés parmi les différences de procédé. Aucun critère purement optique ne permet toutefois de déterminer si la différence est due à des réglages différents sur le même équipement, à des équipements d'application différents, à des additifs d'orientation des paillettes, à des différences d'humidité ou à d'autres conditions susceptibles d'influencer le procédé d'application.

Translation, rotation et mise à l'échelle

X-Rite a recours à des opérations linéaires de translation, de rotation et de mise à l'échelle pour évaluer l'équivalence des formes des spectres xDNA. Toutes les opérations de transformation s'effectuent par rapport à un standard. Le vecteur de translation, la matrice de rotation et le facteur d'échelle sont calculés ensemble, un algorithme de Procrustes appliquant une méthode du moindre carré, du spectre xDNA transformé vers le spectre xDNA standard. Pour les besoins de la comparaison avec le standard, les résultats intermédiaires des opérations de translation et de rotation sont eux-mêmes traduits et centrés sur le centre de l'étalon.

La translation d'un spectre xDNA est le décalage 3D moyen par rapport au standard sur toutes les longueurs d'onde. L'amplitude de la translation se note xT , et les composantes individuelles : xTx , xTy et xTz . La translation qui centre un spectre xDNA sur le centre du standard se note $xDNA_t$. Le contributeur dominant aux différences translationnelles entre deux échantillons d'une recette équivalente indique une différence de procédé. Par exemple, les changements de débit et d'atomisation d'un processus de peinture auront un effet sur la taille et l'énergie cinétique des gouttelettes adhérant à l'échantillon et sur la manière dont elles y adhèrent.

La rotation du spectre traduit $xDNA_t$ après les deux premières rotations se note $xDNA_a$. La rotation est une caractéristique typiquement associée à des changements de procédé et de distribution dans la recette. Par exemple, le personnel peut observer une différence dans une rotation de procédé de peinture, qui sera due à un changement de procédé entraînant un changement de distribution dans la taille des particules d'une recette, ou à un changement de la taille et/ou de l'orientation des particules adhérant à l'échantillon du fait de ces changements.

La rotation se rapporte par sa décomposition en trois rotations effectuées dans l'ordre suivant :

1. Une rotation dans le plan xy (azimut xR)
2. Une rotation dans le plan xz (colatitude xR)
3. Une rotation dans le plan yz (alignement xA)

Le résultat d'une mise à l'échelle du spectre $xDNA_a$ se note $xDNA_s$.

Il n'est pas toujours évident de savoir quelles valeurs, entre celles du spectre aligné $xDNA_a$ et celles du spectre mis à l'échelle $xDNA_s$, permettent de détecter le mieux les différences de formulation. Dans certains cas, deux échantillons qui ne diffèrent que par leurs conditions de procédé présentent des différences significatives au niveau des spectres alignés $xDNA_a$. Il devient dès lors nécessaire d'examiner les spectres mis à l'échelle $xDNA_s$ pour constater que la différence entre les échantillons constitue en fait une différence de procédé et non une différence de formulation. D'un autre côté, on trouvera facilement des cas où les différences de $xDNA_s$ seraient très petites pour des échantillons présentant des différences de formulation notables, comme pour des gris diffus.

Pour poursuivre dans l'analogie biologique, nous pouvons considérer que la relation entre le spectre xDNA non transformé et le spectre mis à l'échelle $xDNA_s$ est comparable à la relation entre le phénotype d'un être vivant et son génotype. Tout comme le phénotype d'un organisme n'est pas la seule résultante de son bagage génétique, mais découle également de son interaction avec son environnement, le xDNA dépend à la fois de la surface du matériau sous-jacent, caractérisé par le $xDNA_a$, et de son interaction avec son environnement, c'est-à-dire les conditions du procédé d'application.

suite ...

Translation, rotation et mise à l'échelle (suite)

Lorsque nous considérons les transformations du xDNA, nous devons prêter attention à la fois aux spectres transformés et aux paramètres des transformations. Les valeurs colorimétriques couramment utilisées pour les mesures multiangles sont notamment les valeurs $L^*a^*b^*$ par angle, et l'indice Flop, qui est une mesure du changement de luminosité relatif entre des angles quasi-spéculaires et quasi rétro. Les paramètres xT, xA et xS se rapportent tous à la différence de réflectance aux différents angles, mais fournissent des vues de la situation différentes de l'indice Flop.

Dans une situation hypothétique, on pourrait réduire l'indice Flop d'une peinture contenant des paillettes métalliques, soit en l'appliquant sous conditions de séchage, soit en utilisant des paillettes plus fines. Ces différents changements se détecteraient probablement plus facilement dans les xT, xA et xS que dans l'indice Flop.

Ce qui ne veut pas dire que l'indice Flop ne sert à rien. Les mesures multiangles sont utiles pour observer des matériaux dont les réflectances multiangulaires présentent plusieurs dimensions. En pareilles situations, il n'est pas possible de condenser toutes les informations pertinentes sous un seul chiffre. Gardez toutefois à l'esprit que les indices ou les autres valeurs uniques comme la formule de différence de couleur sont utilisés avant tout parce que leur simplicité et la quantité d'informations qu'ils véhiculent compensent les informations perdues du fait du passage à une valeur unique.

Formules de différence

Nous décrivons les formules de différence qui généralisent les fonctions colorimétriques et les formules de différence par rapport aux coordonnées xDNA. Les formules qui utilisent directement les données de réflectance et les applications de ces formules aux données xDNA transformées spatialement sont également évoquées.

La formule DF

Les données colorimétriques sont dérivées des données spectrales à l'aide de fonctions de pondération de l'illuminant et de l'observateur, de fonctions CIELAB et de fonctions de pondération DE, DE94, DE2000 et autres. De même, il est possible de dériver des données colorimétriques de spectres xDNA tridimensionnels. On distingue plusieurs approches possibles de la généralisation des formules de différence de couleur vers des spectres dimensionnels de plus haut niveau :

1. Calculez les données colorimétriques telles que XYZ et $L^*a^*b^*$, et les formules de différence sur chacun des plans x, y et z. Combinez les formules de différence calculées sur les différents plans en tirant la racine carrée de la somme des carrés des formules de différence sur un seul plan.
2. Calculez les données XYZ sur chacun des plans x, y et z. Utilisez ces valeurs comme composantes x, y, z et données X, Y et Z vectorisées, puis calculez l'amplitude des vecteurs tridimensionnels X, Y et Z. À présent, calculez les données $L^*a^*b^*$ et les différences de couleur à l'aide des amplitudes X, Y et Z sur une seule dimension.

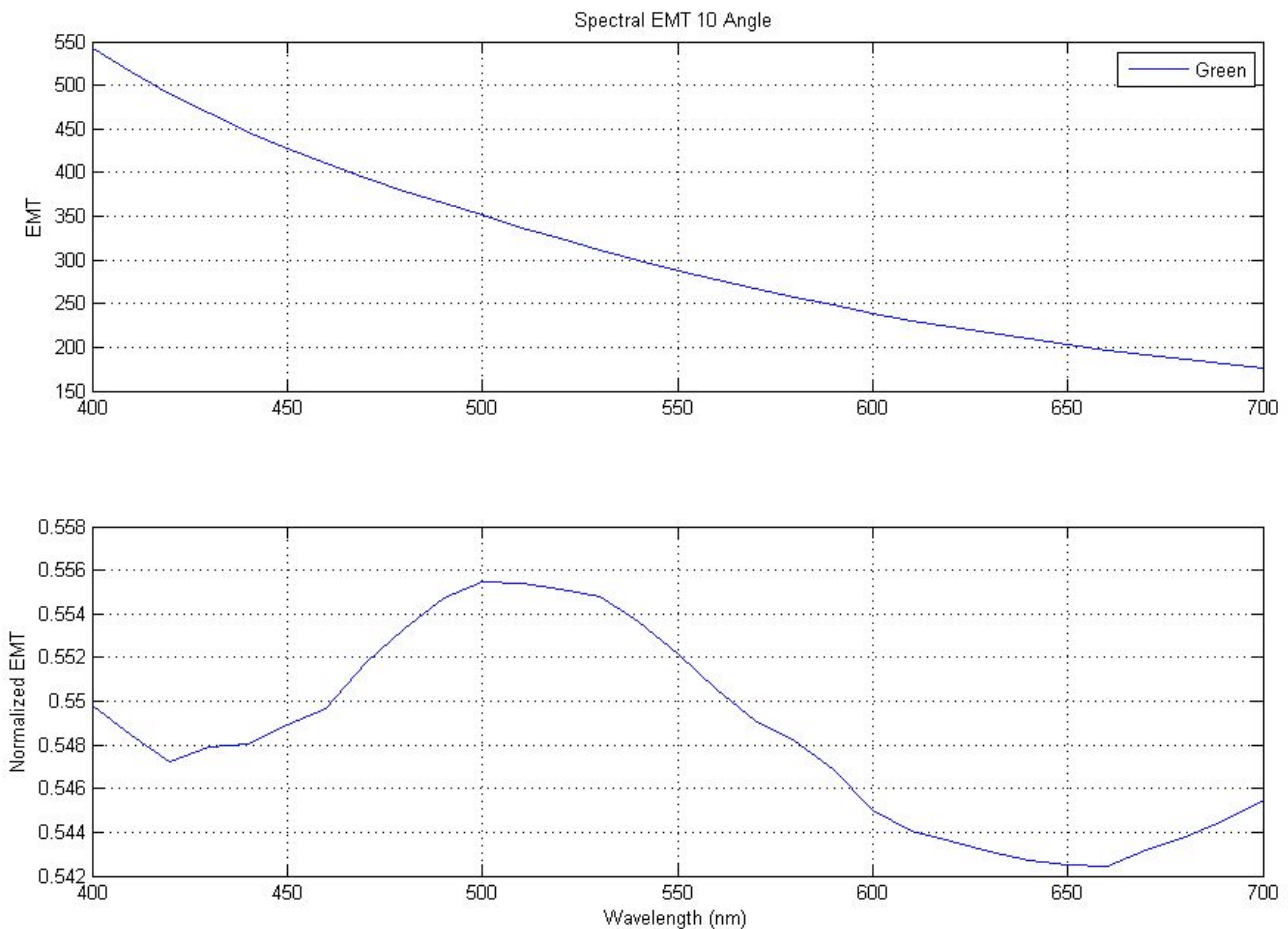
La notation DF est utilisée pour la formule de différence calculée par la généralisation du Delta E ordinaire par l'approche 1.

Comme elles ont été élaborées pour approcher les différences perceptives de l'œil humain, les fonctions colorimétriques ne constituent sans doute pas la meilleure mesure à appliquer aux spectres xDNA transformés : à savoir xDNA_t, xDNA_a et xDNA_s. Il n'en reste pas moins que les approches de généralisation de la formule de différence évoquées plus haut fonctionnent tout aussi bien sur des spectres transformés que sur un xDNA non transformé.

L'application du Delta E aux spectres transformés se note DF_t, DF_a et DF_s, selon la désignation des spectres.

TME

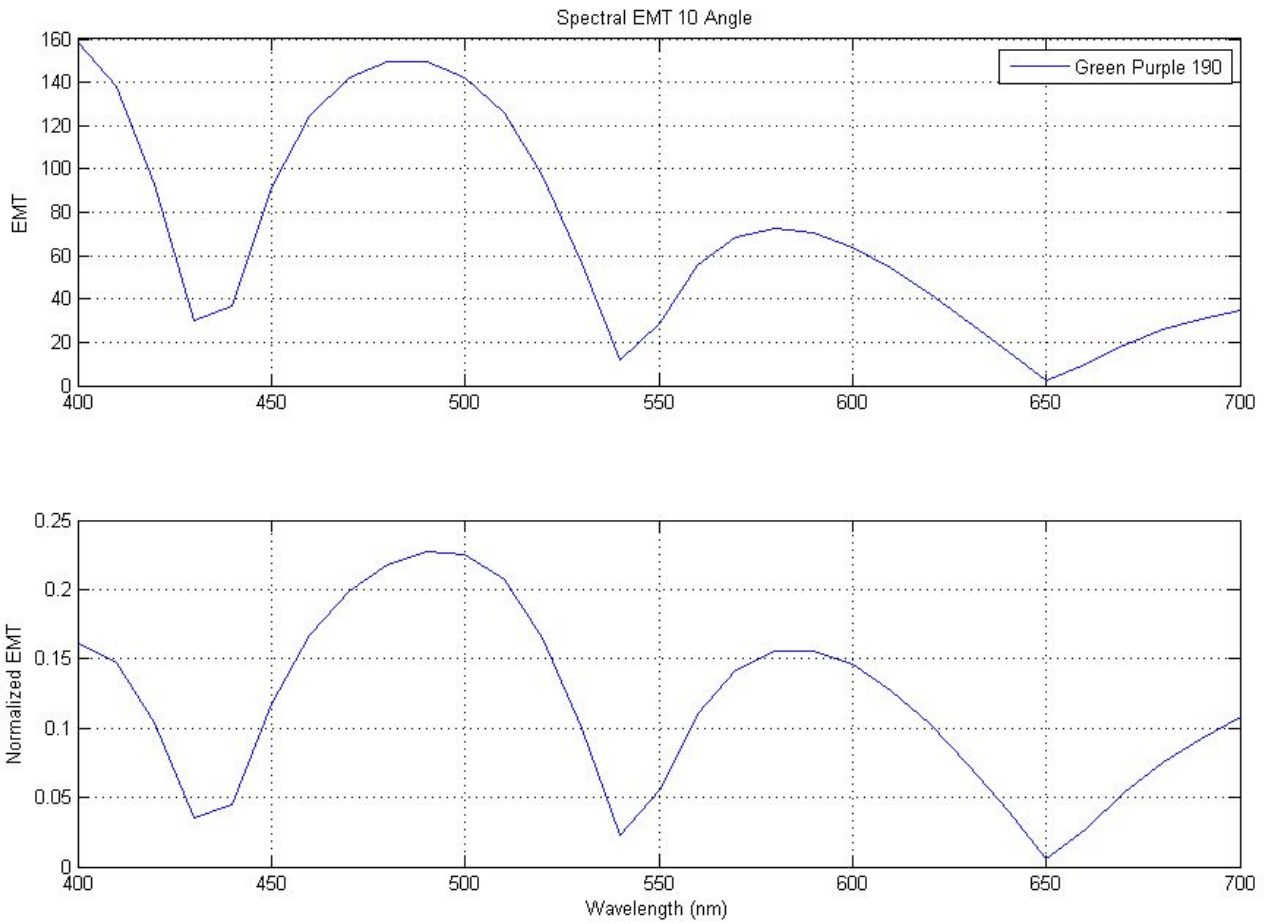
En l'absence d'une contrainte d'opacité et en vertu des principes de la théorie du milieu effectif (TME), un revêtement ou un matériau complexe peut être représenté comme un matériau homogène possédant une constante diélectrique distincte et des caractéristiques dispersives uniques. Comme l'indice de réfraction optique complexe (dispersivité + absorption) est proportionnel à la constante diélectrique, il est possible de couler les résultats dans une forme proportionnelle à l'indice de réfraction et de générer une courbe de dispersion. La courbe ci-dessous est celle d'un revêtement absorbant homogène simple.



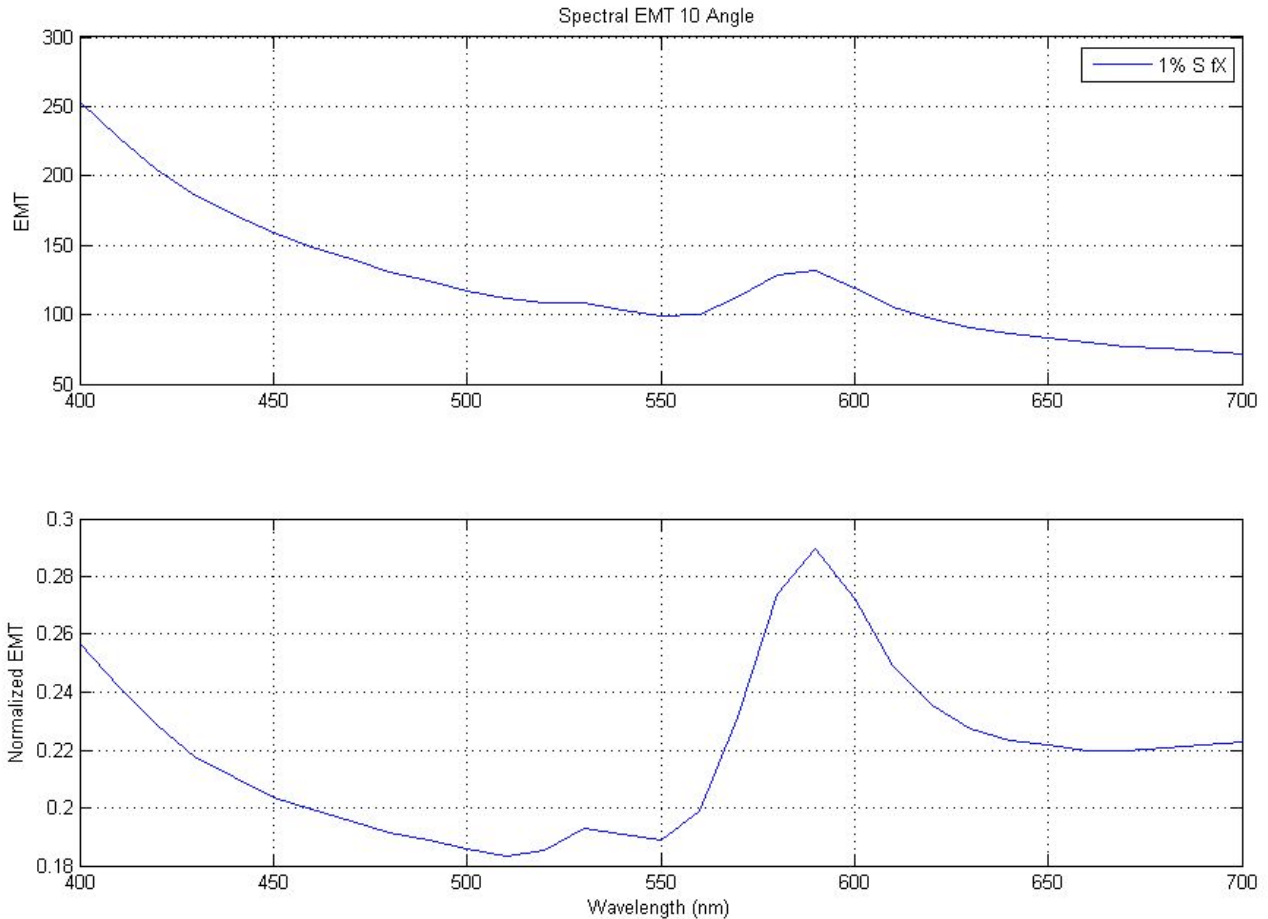
Elle est utile pour la détection de certains pigments et pour les changements de concentration de pigments ou d'autres additifs. Dans le cas de pigments absorbants, le « potentiel optique » du pigment peut être directement corrélé à la taille de particule, de la même manière que l'absorption peut être directement liée à la longueur moyenne du tracé libre de l'interaction diffuse et à la superficie totale de la surface, ce qui se traduit par un modèle TME plus « dispersif ». L'équation se calcule comme suit :

$$\langle \text{EMT}_{ba} \rangle = (16\pi^2 / \lambda^4) \cos^2 \theta_i \Phi_{ba}(\varphi_s) R_a(\theta_i)$$

Pour les matériaux complexes comme les pigments à effets spéciaux, une interférence de la lumière donne naissance à un « écart d'impédance » et les courbes de dispersion se présentent comme suit :



Pour un revêtement contenant un mélange d'absorbants et d'effets spéciaux, le TME est une combinaison des deux courbes, dont la forme dépend de la pondération des deux matériaux :



Ou dans notre cas, nous calculons d'abord l'amplitude projetée dans le plan x-y et l'amplitude vectorielle de la réflectance mesurée. Nous calculons ensuite le cosinus directeur dans la direction z de l'amplitude et dans le plan x-y. Le TME se calcule en multipliant les cosinus directeurs par $\frac{16 \pi^2}{4}$, longueur d'onde par longueur d'onde.

Colorimétrie angle par angle

Comme en colorimétrie traditionnelle ou avec le spectrophotomètre multiangles MA68 d'origine, il est parfois utile de comparer des valeurs colorimétriques comme les L*a*b* angle par angle.

Auquel cas, la comparaison des angles hors plan peut révéler des problèmes associés aux différences d'apparence sous d'autres conditions d'éclairage potentielles.

