

L'ANALYSE RAMAN

des objets et œuvres d'art

Philippe COLOMBAN
Sorbonne Université, MONARIS
UMR 8233 CNRS, Paris
philippe.colomban@sorbonne-universite.fr

Notre expérience de l'art passe en grande partie par la vision. Comme les spectroscopies optiques prolongent notre perception du monde extérieur, elles sont particulièrement efficaces pour compléter l'analyse visuelle des œuvres faites d'assemblages de matières colorées. Aussi ces spectroscopies en particulier la diffusion inélastique (effet Raman, méthode non-invasive et mobile), sont de plus en plus utilisées pour étudier notre héritage culturel. Nous présentons un résumé de l'état de l'art et quelques perspectives.

Identifier la matière colorée

La couleur d'un solide résulte de la présence de (nano/micro)hétérogénéités, de défauts ponctuels ou d'agents colorants (des ions de métaux de transition – à couche 3d incomplète – et de lanthanides – couche 4f incomplète – ou des complexes ayant des transitions électroniques dans le visible, du violet au rouge profond). Une organisation ordonnée de la matière produisant des interférences est aussi efficace. La sensibilité de notre vision étant remarquable, quelques dixièmes de % en masse suffisent à colorer fortement la matière, amorphe ou cristallisée. Les solutions

techniques de coloration sont donc très nombreuses, caractéristiques d'un savoir-faire particulier (lieu, période, voire atelier) mais l'identification de ces agents colorants est souvent difficile, surtout si l'analyse doit être sans danger pour les objets. Les informations recherchées sont la nature de l'agent, les matières premières, le mode opératoire et les voies d'échanges des savoirs et des objets.

La valeur élevée et/ou la rareté de nombreux objets culturels imposent d'utiliser des méthodes non-destructives (préservation de l'échantillon) ou mieux non-invasives (pas de prélèvement et si possible pas de contact). Les techniques utilisant un rayonnement sont par nature non-destructives et

les développements des sources (lasers, tubes RX), des détecteurs (CCD) et des électroniques de contrôle ont conduit à une diminution de taille des instruments permettant leur portabilité (instruments mobiles, voire de type pistolet : « *handheld* » ou « *palm* »), et les ont rendus accessibles à des communautés plus nombreuses, la miniaturisation abaissant les coûts (*tableau 1*). Les méthodes mobiles de choix sont la réflectométrie UV-visible (identification de certains agents colorants et matrices à partir de leurs spectres de réflexion UV-nIR-IR), la fluorescence X (mesure (semi-) quantitative de la composition élémentaire) et la diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière (visible), identification de la

TYPE D'INSTRUMENT	LASER	PUISSANCE À L'ÉCHANTILLON mW	OPTIQUE (GROSSISSEMENT)	PRIX K€ (HT)	RÉSOLUTION SPECTRALE MAXIMALE cm ⁻¹	DOMAINE SPECTRAL cm ⁻¹	TYPES DE MATÉRIAUX IDENTIFIABLES
Fixe	Plusieurs UV à nIR	10 ⁻⁴ à 10	×5 à ×200	>150	~0,1	Étendu 10 à 10 000	Tous, si utilisation plusieurs lasers
Transportable	Plusieurs (généralement 2)	idem	×5 à ×100	~100-120	~1	Étendu ~100 à 6000	La plupart, si utilisation plusieurs lasers
Mobile à tête déportée	1 seul (bleu, vert ou nIR/IR)	0,1 à 30	×5 à ×200	~100	~3-5	Large ~100 à ~3000	Beaucoup si laser et optique adaptés
Mini instrument (pistolet)	1 ou 2 (diode ajustable)	<2	Fixe et Faible (<~5)	<50	>5	~150 à ~3000	Composés bien cristallisés ou très covalents (bandes fines intenses)

Tableau 1. Caractéristiques et critères de sélection des instruments Raman [4,5].

structure moléculaire). Étant une diffusion, cette dernière spectroscopie se fait sans contact avec l'objet d'étude, généralement sans préparation de l'objet autre qu'un dépoussiérage et à des échelles modulables, de quelques centaines de nanomètres à plusieurs cm² (imagerie) : la plupart des longueurs d'onde de travail sont bien adaptées aux optiques développées pour le visible ou compatibles (proche UV et IR).

Comme l'absorption ou la réflexion infrarouge, la diffusion inélastique de la lumière est une spectroscopie vibrationnelle. Les « pics Raman » correspondent aux modes de vibration (élongation, déformation, libration et translation/modes de réseaux) des « unités vibrationnelles ». Ces « unités » sont assimilables à des entités moléculaires et les spectroscopies infrarouge et Raman sont qualifiées de spectroscopie ou de microscopie « moléculaire ». Deux différences fondamentales les séparent : en spectroscopie infrarouge le couplage lumière-matière se fait via la variation du dipôle électrique instantané lors du déplacement des atomes ; en diffusion Raman c'est via la variation de la polarisabilité électronique, en d'autres termes la variation de la distribution électronique de la liaison chimique. Il en résulte deux différences : un spectre infrarouge est représentatif de toute la matière analysée mais le couplage dipolaire conduit à des bandes larges, donc à une connaissance « moyennée » de la matière ; au contraire la sonde Raman très locale conduit à des raies fines, fonction de la structure multi-échelle, ce qui permet d'étudier les degrés de désordre, y compris ceux de composés amorphes. Cependant l'intensité des pics Raman est extrêmement variable, quasi nulle pour les composés à liaison ionique (pas d'électron entre atomes) ou métallique (pénétration quasi nulle donc peu d'interaction) mais très forte pour la matière à liaisons covalentes, d'autant plus forte que le nombre d'électrons impliqués sera grand. La diffusion inélastique (Raman) est $\sim 10^6$ fois plus faible que la diffusion élastique (Rayleigh) ce qui impose d'éliminer cette dernière et d'avoir des

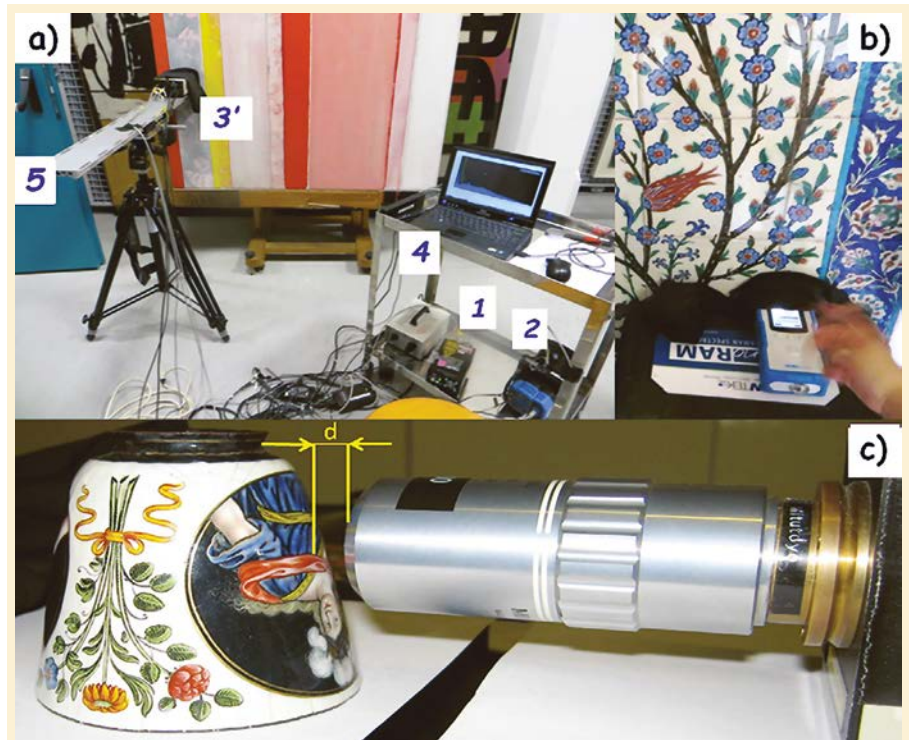


Figure 1. Variété des œuvres analysables sur site (réserves de musées, bâtiments, grotte...) avec des dispositifs Raman mobiles : 1, laser ; 2, spectromètre, la partie bleue contient le détecteur CCD refroidi à -70 °C par effet Peltier ; 3, tête déportée, reliée par fibre optique au laser et au spectromètre, et contenant le filtre « Edge » (passe-haut) de rejection de la diffusion élastique Rayleigh ; 4, ordinateur de commande et d'exploitation des spectres ; 5, support à déplacement micrométrique – les objectifs de microscope utilisés ont typiquement des grossissements de $\times 10$ à $\times 200$; (c), des ouvertures numériques de 0,5 à 0,9 et des distances de travail (d) allant de du mm à plusieurs cm. La focalisation doit être contrôlée à $0,2$ μm pour les grossissements les plus forts (diamètre de spot maximal 0,3-0,5 μm) en utilisant des dispositifs micrométriques horizontaux et verticaux. En (b) exemple de spectromètre ultra-miniaturisé à optique non modifiable. Si au laboratoire, avec des échantillons « plats » une grande ouverture numérique (ON ~ 0.9) est un avantage, les conditions extérieures (pollution lumineuse mal écrantée), la forme des objets imposent des optiques à très longue distance de travail et à plus faible ON.

détecteurs très performants, refroidis à -70 °C (par effet Peltier) ou même à -200 °C (N_2 liquide). La diffusion Raman (du nom du spectroscopiste Indien Sir Chandrashekhara Venkata Raman qui obtint le Prix Nobel en 1930 pour ses travaux bien qu'il ne fut pas le premier !), prédite théoriquement indépendamment en 1922 par L. Brillouin (France) et A. Smekal (Russie), expérimentée en 1928 par des équipes françaises, allemande, russe et indienne est donc à la fois un outil exceptionnel pour répondre à certaines questions mais inefficace pour d'autres. La technique ne se développa qu'avec l'apparition des lasers (>1970) et surtout des CCD (>1980) [1].

Lorsque la matière est transparente pour la longueur d'onde de l'excitation

laser (quelques eV), l'interaction primaire avec les niveaux électroniques est considérée comme virtuelle et seule l'interaction finale avec les niveaux vibrationnels (10 à 4000 $\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow \sim 10^{-3}$ à 500 meV) détermine le spectre ; en revanche si la matière est colorée, et absorbe fortement la lumière laser et donc interagit avec les transitions électroniques, l'intensité des modes de vibrations du chromophore est alors exacerbée [2,3]. Cet effet peut être recherché pour augmenter la sensibilité de la méthode en mettant en contact avec la matière une surface « donneuse d'électrons efficaces », généralement un colloïde plasmonique (Ag° , Cu° ou Au°) : c'est l'effet SERS (*surface enhanced Raman scattering* : diffusion Raman exaltée de surface).

Dans quelques cas on peut détecter par SERS la molécule isolée, mais généralement la concentration détectable minimum est de l'ordre de quelques μMoles , ce qui est déjà remarquable.

Instrumentation

Les différentes sources lasers (continues) de l'ultraviolet (355 et 256 nm) à l'infrarouge (1024 et 1580 nm) utilisées doivent avoir une largeur de bande fine ($\sim\text{MHz}$) et un mode bien contrôlé (Tem^{00}). Les systèmes à laser pulsé, plus puissants mais à impulsion très courte ne sont pas utilisés pour l'analyse des objets d'art mais pour leur « nettoyage ».

Si certains dispositifs mobiles ont la même sensibilité que les systèmes fixes, ils souffrent de faiblesses intrinsèques comme l'utilisation de composants moins onéreux et donc moins performants. L'effet Raman se produit aussi dans les fibres optiques de liaisons ce qui augmente le background des systèmes à tête déportée (figure 1) ; la faible qualité des optiques des systèmes miniaturisés peu onéreux (tableau 1) contribue aussi au background et seuls les systèmes mobiles sophistiqués offrent une combinaison de bonne résolution et de background reproductible permettant de mesurer précisément aussi bien les bandes fines que larges.

Quelles informations peut-on extraire ?

La nature des phases à étudier détermine l'instrumentation nécessaire. L'effet Raman comme toute diffusion dépendant de ν^4 , un laser bleu ou vert est préférable ; la moindre efficacité des miroirs et le coût des optiques dans l'UV rendent inutile d'aller vers des sources UV. Si la fluorescence est intrinsèque à l'objet d'étude, alors une source laser peu énergétique, NIR par exemple, sera nécessaire pour détecter le signal Raman de matériaux organiques. La difficulté est maximale pour les matériaux composites ou hybrides, organiques et inorganiques. La solution est

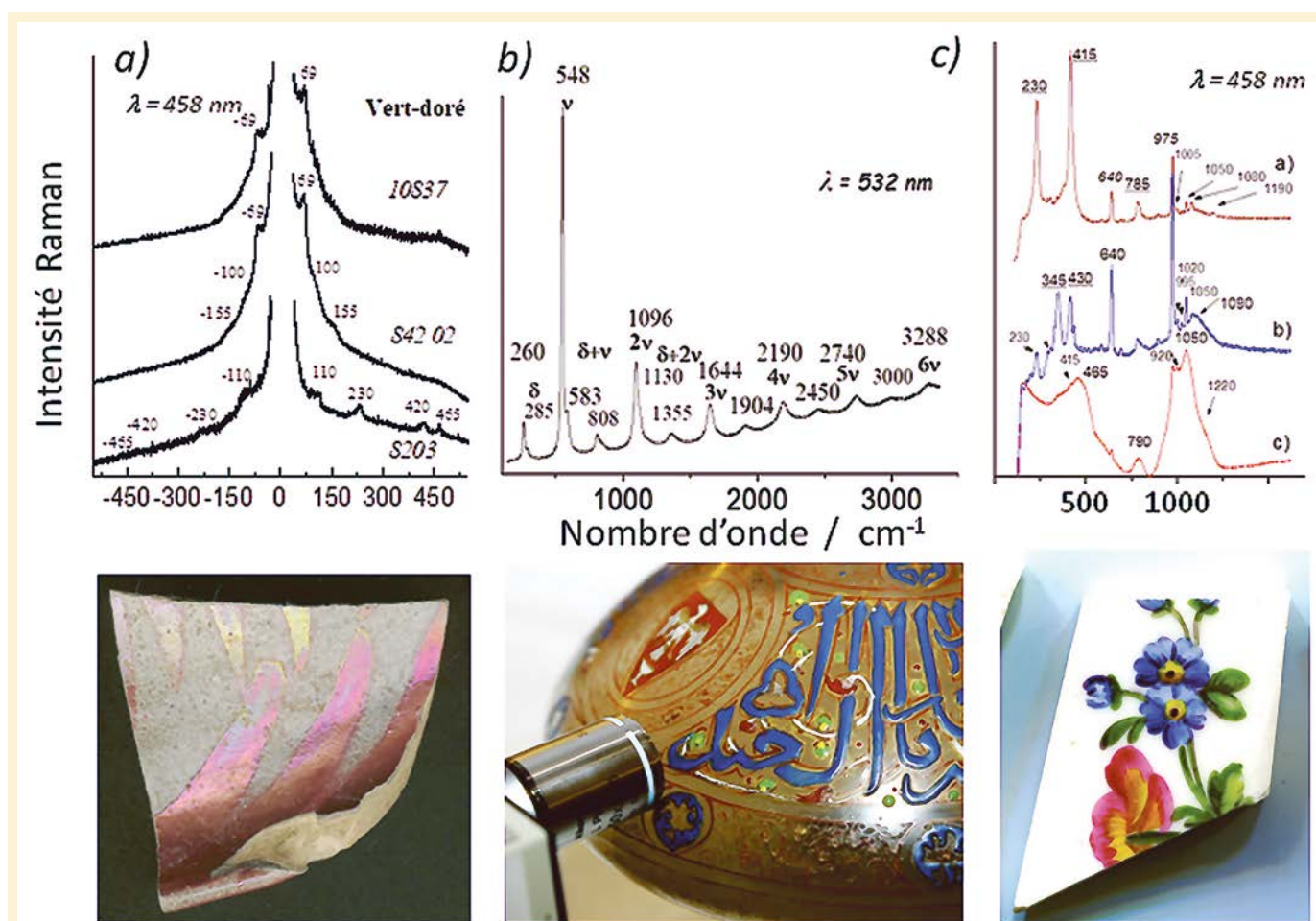


Figure 2. Exemples de spectres Raman : a) aux faibles énergies, près du pic Rayleigh (diffusion élastique) le premier pic observé vers 70 cm^{-1} coté Stokes et son équivalent anti-Stokes à -70 cm^{-1} est relatif aux nanoparticules de cuivre produisant par interférence le lustre montré en dessous d'un tessou de poterie Abbasside (9^e siècle), les pics à 230 et 420 cm^{-1} correspondent à de la cristobalite (SiO_2) se formant par dissolution des grains de quartz (pic à 455 cm^{-1}) dans l'émail ; mesure au laboratoire ; b) exemple de spectre résonnant mesuré sur l'émail bleu d'une bouteille en verre émaillé Mamelouk (14^e siècle) : les deux premiers pics sont les modes fondamentaux du chromophore, l'ion S_3^- encapsulé dans les cavités de la matrice feldspathique du lapis lazuli (lazurite), les autres pics étant les harmoniques et combinaisons, non observées dans un spectre « classique », non-résonnant ; c) spectres « standards » des phases observées dans une porcelaine à pâte tendre : a-souligné pics de la cristobalite, b-pics de la pseudo-wollastonite (CaSiO_3) et c-phase vitreuse liant les grains (bande large vers 500 et 1000 cm^{-1}).

OBJET	PHASES IDENTIFIABLES	INFORMATION SCIENTIFIQUE	INFORMATION ARTISTIQUE/CULTURELLE
Peintures rupestres	Substrat, Pigments et dépôts	Phase structure	Mode opératoire Etat de conservation
Outils préhistoriques	Silex/chert, Résines de collages, Résidus d'usages	Histoire thermique	Mode opératoire
Fresques	Pigments Matrice Minéraux	Phase, structure	Mode opératoire Origine des pigments Routes commerciales
Gemmes, manuscrits médiévaux	Minéraux	Secondes phases, bulles (liquide/gaz) Degré de cristallinité, défauts	Routes commerciales
Porcelaines, poteries	Phases amorphes et cristallisées	Composition/types Température de cuisson Matières premières	Mode opératoire Période de production Routes commerciales
Verre, vitraux et émaux	Phases amorphes Nano/micro précipités	Compositions/types	Mode opératoire Période de production, Routes commerciales
Patines et couches de corrosion	Phases amorphes et cristallisées	Composition Corrosion active/passive	Mode opératoire Etat de conservation
Murs en pierre, béton, etc.	Phases amorphes et cristallisées	Composition Corrosion active/passive	Etat de conservation
Tissus	Fibres, colorants, mordants	Bandes caractéristiques (exaltée par SERS)	Mode opératoire Etat de conservation

Tableau 2. Objets à base de matériaux 'inorganiques' analysés par microspectroscopie Raman et types d'information recueillie. Dans certains cas les phases organiques peuvent aussi être détectées/identifiées.

d'examiner la matière point par point (*mapping*), avec une résolution spatiale suffisante pour individualiser grains avec et sans fluorescence.

Matière minérale : fresques, verre, céramiques, émaux, gemmes, et couches de corrosion

Pour la matière ayant une bonne stabilité thermochimique, l'analyse peut être faite avec tout type de laser. Si la matière est bien cristallisée, avec un spectre Raman constitué de raies fines, une bonne résolution, meilleure que $4\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ est indispensable pour par exemple identifier les phases d'une couche de corrosion (mélange de sulfates, nitrates, chlorures, oxalates...) dont les pics se recouvrent. La principale difficulté est l'analyse des phases amorphes, leurs

spectres larges étant difficilement extraits du background des instruments à performances limitées. Le *tableau 2* montre la variété des études. Un des avantages de l'analyse Raman est de pouvoir relier certains des paramètres Raman (forme des raies, intensités absolues ou relatives) aux compositions, à l'état structural et donc à la technologie de production (synthèse, température, phases caractéristiques) et ainsi de différencier origines et/ou périodes de production. Dans le cas des gemmes certaines secondes phases (cristaux, liquides ou gaz encapsulés dans des micro-bulles) sont caractéristiques de la mine d'extraction. L'étude des couches de corrosion permet d'évaluer l'état de conservation (corrosion active ou passive) voire de dater via les teneurs résiduelles en espèces protoniques ou l'intensité absolue

du spectre Raman. En relation avec les données historiques (recettes anciennes, documentation technique des 19^e et 20^e siècles) et la connaissance des pratiques par la fabrication de répliques, les informations obtenues permettent de valider les propositions de chaîne opératoire, d'origine et de période de production, d'authentifier vrais et faux et de mesurer l'état de conservation/détérioration. L'identification de matériaux toxiques est importante en conservation (rouges, jaunes, verts à base d'arsenic, jaune d'uranium, etc.). Les informations d'analyse élémentaire obtenues par fluorescence X simplifient l'identification des spectres Raman et sont indispensables pour identifier les ions colorant des verres (dissous dans le réseau amorphe ils n'ont pas de signature Raman) en l'absence d'analyse UV-visible.

Matière organique : art contemporain

À partir de la fin du 19^e siècle, de nombreux créateurs utilisent des composés synthétiques organiques ou inorganiques alors que leurs prédécesseurs utilisaient des minéraux (sulfures, carbonates...), parfois rares comme le lapis lazuli, parfois modifiés par traitements thermiques (sulfures, arsénates...) ou des pigments céramiques (smalt : verre au cobalt, jaunes de plomb à l'antimoine ou à l'étain...). La révolution des Impressionnistes, de la peinture de chevalet sur le vif, « à la campagne » est en grande partie due à la disponibilité de tubes de couleurs formulés par des fabricants utilisant de nouveaux agents colorants minéraux comme par exemple la solution solide CdS-CdSe offrant toute une gamme du jaune au rouge typique du Fauvisme. Les fabricants brevetant leur mixture utilisent des composés à stabilité limitée (jaune de chrome des tableaux de Van Gogh) ou qui par mélange réagissent et se dégradent lentement, en particulier sous l'action de la lumière. Dans les années 1950 différentes écoles rassemblent dans les œuvres une variété de matériaux (plastiques, métaux, bois, collages...), et les problèmes de conservation (ou simplement de nettoyage) deviennent critiques. L'analyse mobile Raman, couplée à la réflexion (spéculaire) infrarouge avec instrument mobile identifie les matrices (laque naturelle, peinture vinylique, acrylique, à l'huile, tempera, colles...) et les pigments organiques ou inorganiques. Au laboratoire avec le concours de l'effet SERS, par micro-prélèvement ou bien micro-dépôt de colloïdes d'argent les agents colorants utilisés dans des lithographies, les gravures, les tissus sont identifiés et il a été ainsi possible par l'équipe de l'Art Institute of Chicago (F. Pozzi, RAA 2017, Evora) de suivre la pénétration des colorants occidentaux au Japon dans la seconde partie du 19^e siècle. Mais seule l'utilisation de plusieurs lasers d'excitation combinée avec une analyse de nombreux points

(imagerie) avec des optiques à très fort grossissement et un couplage avec l'analyse infrarouge permet d'identifier l'ensemble des ingrédients.

Matière mixte : peinture de chevalet

La peinture de chevalet est considérée en Occident comme l'art majeur alors qu'en Orient c'est la céramique. Ces peintures sont généralement recouvertes par un vernis, renouvelé périodiquement, qui se dégrade à la lumière en s'obscurcissant. Son importante fluorescence rend quasi impossible une analyse Raman « par le dessus ». En revanche la fluorescence X et dans une moindre mesure la diffraction X peuvent identifier les matières sous-jacentes au vernis mais avec une faible résolution. Les écailles prélevées, en particulier lors de restauration ou simplement en recueillant celles qui tombent « naturellement » lors de déplacements des peintures donnent accès à la section, à la stratigraphie de la peinture et rendent possible l'analyse microscopique (Raman et autres techniques) : les couches de base sur le substrat de bois ou le canevas textile, le fond de couleur, les couches superposées pour obtenir la couleur désirée ou provenant de remords, de corrections peuvent être identifiées, dégradations comprises ; par exemple le blanc de plomb réagit avec le rouge de cinabre (vermillon) utilisé pour les carnations pour donner du sulfure de plomb noir !

Perspectives

Si les communautés anglo-saxonnes du marché de l'art et des musées ont recours aux techniques d'analyse depuis plusieurs décades, leur usage en France se développe depuis peu. La communauté académique française est très impliquée en particulier dans le développement de la microscopie Raman : la MOLE (Molecular Examiner, le premier microscope Raman) est une invention française des années 1975 du LASIR-CNRS (M. Delhay, P. Dhamelincourt, F. Wallard et coll.) et de Jobin-Yvon (M. Leclercq et coll. [1]). Les premières analyses sur site avec un Raman mobile datent du début des années 2000 sur des céramiques au musée, et des vitraux en place (Sainte-Chapelle, 2005), puis en 2009 sur des peintures rupestres dans les montagnes d'Afrique du Sud. La technique est largement employée par de nombreuses équipes en Europe (Pompéi, conservation de sculptures monumentales, identification de faux, etc.) comme en « Forinsique » (détection de drogues, de traces d'explosifs, identification de traces de peinture, identification de produits toxiques, de médicaments) où l'analyse Raman est une des techniques de base. Le développement des performances et la miniaturisation des dispositifs portables concourent à une utilisation de plus en plus large de cette méthode d'analyse.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] F. Adar, M. Delhay, E. Da Silva, Evolution of Instrumentation for Detection of the Raman Effect as Driven by Available Technologies and by Developing Applications, http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/waters_symposium_pittcon.pdf
- [2] Ph. Colomban, Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, *Techniques de l'ingénieur, Recherche et Innovation* RE217 v1 (2012)
- [3] Ph. Colomban, The destructive/non-destructive identification of enamelled pottery and glass artifacts and associated pigments - A brief overview, *Arts* 2, 77-110 (2013)
- [4] Ph. Colomban, L. Bellot-Gurlet, Analyses non destructives par spectroscopies infrarouge et Raman - Du laboratoire au site, *Les Nouvelles de l'Archéologie*, 138 (2015) <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01552261>
- [5] Ph. Colomban, L. Bellot-Gurlet, Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art, quelques exemples, *L'Actualité Chimique* 418-419, 82-90 (2017) <https://hal.archives-ouvertes.fr/>