



HAL
open science

Récents développements dans l'analyse non-invasive (micro)Raman au et hors du laboratoire

Ludovic Bellot-Gurlet, Philippe Colomban

► **To cite this version:**

Ludovic Bellot-Gurlet, Philippe Colomban. Récents développements dans l'analyse non-invasive (micro)Raman au et hors du laboratoire. *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique*, 2010, 973, pp.45-53. hal-01883888

HAL Id: hal-01883888

<https://hal.science/hal-01883888>

Submitted on 28 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Récents développements dans l'analyse non-invasive (micro)Raman au et hors du laboratoire

Ludovic Bellot-Gurlet et Philippe Colombar

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR)
UMR 7075 CNRS et UPMC (Université Pierre et Marie Curie Paris 6), 2 rue Henry-Dunant, 94320 Thiais
bellot-gurlet@glyt-cnrs.fr ; colombar@glyt-cnrs.fr

Résumé

La disponibilité de nouveaux filtres optiques (“Edge” ou “Notch”), la miniaturisation et le gain en puissance des sources laser solides ainsi que les capacités des ordinateurs portables, révolutionnent l'analyse Raman en permettant d'effectuer les mesures hors du laboratoire avec des spectromètres portables. Nous montrons, au travers de plusieurs exemples concernant l'identification d'objets d'art, comment la mise au point de procédures et de modélisations adaptées rend possible le travail dans des conditions difficiles (discrimination et datation des éléments originaux de vitraux en place, d'objets en verre ou céramiques originaux, restaurés ou falsifiés, datation de pastels, etc.) et nous discutons des développements de la technique escomptés dans le proche avenir à partir des études au laboratoire concernant les vernis, laques, etc. et leurs imitations. En effet, la plus faible résolution des instruments portables (compacité du système optique, pureté modale limitée des sources et filtres,...) impose la validation de procédures *via* les instruments “traditionnels”.

Mots clés : Objets d'art, falsification, verre, céramiques, pigments, Raman, portable.

Summary

The availability of new optical filters (“Edge” or “Notch” filters), the miniaturisation and the increasing power of solid state lasers in association with the current portable computers performances, increase and enhance the capabilities of the Raman spectroscopy by allowing measurements outside of the research lab with portable spectrometers. We point out with several examples concerning art pieces authentication, how the setting up of adapted procedures and models make possible to perform analysis and expertise even in unfavourable conditions (discrimination and dating of originals elements in stained glasses, in restored or faked glasses and ceramics, dating of pastel drawings, etc.). We also discuss which developments of the technique can be expected in the next future, carried out from laboratory studies on varnishes, lakes etc... and on their imitations. Indeed, the lower resolution of portable instruments, due to the compaction of optical systems and poorer unimodality of light sources or filters need to validate the procedures with “traditional” instruments.

Keywords: Art pieces, authentication, forgery, glass, ceramics, pigments, varnishes, lake, Raman, portable instruments.

1. La diffusion Raman, son potentiel en expertise

La diffusion Raman, diffusion inélastique, est un phénomène très peu intense qui se produit lorsqu'une onde lumineuse (monochromatique) interagit avec les niveaux électroniques et (ro)vibrationnels de la matière. La sonde est en fait la variation instantanée sous l'effet des vibrations atomiques de la polarisabilité du nuage électronique des liaisons chimiques (1). C'est donc une triple analyse de la matière,

- i) *mécanique* car les niveaux vibrationnels et donc la position des pics sur l'axe d'énergie (exprimé en énergie (meV), fréquence (THz) ou nombre d'onde (cm^{-1}) selon les habitudes) dépendent de la masse des atomes et des constantes de forces des liaisons chimiques ;

- ii) *électrique* car l'intensité Raman pouvant être convertie en conductivité, c'est une mesure du transfert de charge sur les distances atomiques ; la sonde Raman est donc sub-nanométrique ce qui lui permet d'analyser la matière quel que soit son état : gaz, molécule isolée, liquide, composé pur, cristal, mélanges, matériaux solides hétérogènes (1);
- iii) *magnétique*, mais ce dernier point est difficilement et rarement exploité. Comme l'onde lumineuse est polarisée et cohérente (vecteurs électrique et magnétique définis) et que le tenseur de polarisabilité dépend de la symétrie du milieu, la diffusion Raman apporte en plus d'une approche "analytique", en de nombreux points comparable à l'analyse infrarouge (IR), une approche structurale comme la diffraction des rayons X (XRD) et une approche physique comme par exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), les analyses mécaniques, etc.

C'est donc l'une des techniques d'analyse les plus riches, avec un avantage unique : c'est une diffusion, ce qui permet de s'affranchir d'une préparation des échantillons pour la plupart des objets à ausculter. De plus, comme les lumières utilisées sont essentiellement dans le visible, des micro-analyses peuvent être facilement réalisées en exploitant tous les dispositifs de la microscopie optique "traditionnelle".

2. Les évolutions des instruments ; du dispositif "fixe" aux "portables"

Bien que prédite et mise en évidence dès les débuts du XXe siècle, c'est seulement avec l'apparition des lasers à plasma dans les années 1970 que la technique commença à se développer. Le remplacement des détecteurs de type monocanal par photomultiplicateur (PM) par des multicanaux (barrettes puis matrices CCD dans les années 1980), l'arrivée des filtres interférentiels (cristaux photoniques : filtres à créneau "Notch", ou filtres multicouches diélectriques passe haut "Edge") dans les années 1990 pour la rejection de la diffusion élastique Rayleigh - typiquement 10^6 fois plus intense que la diffusion Raman - a conduit à un fort développement des applications de la technique avec l'abaissement des puissances d'illumination (de 100mW à typiquement 0,5 mW ou même moins) et des temps de comptage (de plusieurs heures à quelques dixièmes de secondes).

La simplification et l'automatisation des appareillages, la miniaturisation et les progrès en qualité des sources laser solides (lasers YAG puis diodes semi-conducteurs), l'augmentation en performance des dispositifs électroniques et informatiques, ont induit une baisse des coûts des instruments et donnent lieu à un foisonnement de dispositifs (Tableau 1). Il existe actuellement une gamme d'appareils allant du spectromètre de laboratoire à haute résolution très polyvalent, pouvant utiliser simultanément plusieurs sources laser, jusqu'aux dispositifs dédiés pour des mesures à la volée (identification de liquides dans leur flacon, de plastiques dans un banc de triage de déchets, de composés chimiques, de billets de banque, etc.). Les sensibilités des dispositifs permettent d'obtenir maintenant des spectres en moins de 0,1s. Il s'ensuit que les composés autrefois perturbés par le faisceau laser peuvent maintenant être analysés sous des illuminations de quelques (dizaines de) microwatts, grâce à la haute sensibilité des nouveaux instruments. Pour beaucoup de composés, il devient possible de faire de l'imagerie avec des temps de comptage raisonnables : quelques heures (voire quelques dizaines de minutes) pour une image reconstruite à partir de plusieurs milliers de spectres ponctuels (selon les optiques utilisés pour la focalisation/collection des signaux, les tailles des faisceaux d'analyse peuvent aller du micron à quelques dizaines de microns).

<i>Fabriquant</i>	<i>Type</i>	<i>Prix (€)</i>
Horiba Scientific (Jobin Yvon & ex-Dilor)	Fixe	>150 000
	Portable	< 100 000
Renishaw	Fixe	>150 000
	(Trans)Portable	~100 000
Kaiser Optical Systems	(Trans)Portable	> 100 000
Bruker Optics	Fixe	>100 000
	(Trans)Portable	~100 000
WITec	Fixe	< 100 000
BWTek	(Trans)Portable	> 40 000
Ahura Scientific	Ultra-portable	~ 40 000

Tableau 1 : Principaux instruments. Les prix dépendent de la configuration effective et des conditions du marché (change, etc.). De nombreux autres fournisseurs d'équipement complet (Thermo Scientific, DeltaNu, Enwave Optronics, Ocean Optics, Princeton Instruments, ...) ou de modules (Andor, etc.) sont présents.

3. Quelques domaines où la falsification est décelable par analyse Raman

La technique est efficace pour détecter tout composé contenant des liaisons covalentes inorganiques ou organiques, à condition qu'il ne soit pas trop coloré/absorbant - ou qu'il ne soit pas dispersé dans un composé donnant un fort signal Raman ou une forte fluorescence. La disponibilité de plusieurs sources laser (qui nécessitent parfois des spectromètres différents), typiquement du violet à l'infrarouge, permet souvent de s'affranchir des problèmes de fluorescence. Le tableau 2 liste quelques exemples : identification de drogues, de matière active de médicament, de peinture (véhicules), d'encre (billets ou imprimantes), etc.

<i>Problématique</i>	<i>Composé</i>	<i>Référence</i>
Détection	GHB (Acide gamma-hydroxybutyrique)	1
Contrefaçon	Médicaments	2
Détection	Cocaïne	3
Identification	Liquides	4
Contrefaçon	Timbres	5
Contrefaçon	Impression	6
Criminalistique, expertise légale	Peintures	7, 8
Détection	Papier	9

Tableau 2 : Quelques exemples d'applications de la spectroscopie Raman en expertise et recherche de contrefaçon.

1. Brewster VL, Edwards HGM, Hargreaves MD, et al., *Identification of the date-rape drug GHB and its precursor GBL by Raman spectroscopy*, Drug and Testing Analysis (2009) 1 [2]: 25-31.
2. Ricci C, Nyadong L, Yang F, et al., *Assessment of hand-held Raman instrumentation for in situ screening for potentially counterfeit artesunate antimalarial tablets by FT-Raman spectroscopy and direct ionization mass spectrometry*, Analytica Chimica Acta (2008) 623 [2] 178-186.
3. Eliasson C, Macleod NA, Matousek P., *Non-invasive detection of cocaine dissolved in beverages using displaced Raman spectroscopy*, Analytica Chimica Acta (2008) 607 [1]: 50-53.
4. Macleod NA, Matousek P, *Emerging non-invasive Raman methods in process control and forensic applications*, Pharmaceutical Research (2008) 25 [10]: 2205-2215.
5. Widjaja E, Garland M., *Use of Raman microscopy and band-target entropy, minimization analysis to identify dyes in a commercial stamp. Implications for authentication and counterfeit detection*, Analytical Chemistry (2008) 80 [3]: 729-733.

6. Na N, Ouyang QM, Qiao YQ, et al., *Rapid and non-destructive identification of calligraphies by Fourier transform infrared spectroscopy and Fourier transform Raman spectroscopy*, Spectroscopy & Spectral Analysis (2004) 24 [11]: 1327-1330.
7. Buzzini P, Massonnet G, Sermier FM, *The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies*, J. Raman Spectroscopy (2006) 37 [9]: 22-31.
8. De Gelder J, Vandenaabeele P, Govaert F, et al., *Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy*, J. Raman Spectroscopy (2005) 36 [11]: 1059-1067.
9. Noonan KY, Beshire M, Darnell J, et al., *Qualitative and quantitative analysis of illicit drug mixtures on paper currency using Raman microspectroscopy*, Applied Spectroscopy (2005) 59 [12] 1493-1497.

4. Application aux œuvres d'art

4.1. Pigments et technologies

Pendant des siècles, les pigments ont été préparés par sélection de minéraux plus ou moins rares (azurite, lapis lazuli, ocre, hématites, chromites,...) avec des couleurs pouvant être optimisées par des traitements thermiques ; ceci dès la préhistoire. Les céramistes et les verriers furent les premiers à préparer des pigments synthétiques compatibles vis-à-vis de l'agression chimique que constitue un verre fondu : smalt, jaune de Naples, etc. Ils utilisèrent très tôt toutes les possibilités de l'optique, y comprises celles liées au caractère nanométrique des particules métalliques d'or, d'argent ou de cuivre (2). A partir de la Renaissance, puis avec une accélération dans la deuxième partie du XVIII^e siècle, puis au XIX^e et au XX^e siècles, les progrès de la chimie préparative mirent à la disposition des artistes et artisans de nouveaux composés, inorganiques et organiques. Ces innovations sont des marqueurs chronologiques pertinents (Tableau 3). Ces évolutions technologiques et économiques font que pour un même aspect visuel, différentes voies techniques peuvent avoir été utilisées. La microstructure (composés cristallisés) et la nanostructure (matériaux amorphes ou peu cristallisés) d'un matériau conserve la signature de cette histoire technologique, la spécificité de cette signature étant d'autant plus grande que l'objet a été élaboré avec une technologie complexe et innovante.

On peut dire que jusqu'au XIX^e siècle, les artistes et producteurs d'œuvres d'art considéraient que la virtuosité technique primait sur la productivité et le coût, certaines œuvres étant des objets de haute technologie (verres émaillés, porcelaines, faïences lustrées polychromes, etc.). L'apparition de pigments au XVIII^e puis au XIX^e siècle donne des jalons *post quem* de datation (Tableau 3) L'identification des pigments d'une peinture, de pastels, de fresques, de manuscrits, etc. permet de vérifier si les pigments utilisés sont compatibles avec la datation proposée, de localiser des parties restaurées et d'identifier des faux (3-19). Avec une excitation du bleu au rouge, il est possible d'analyser les objets derrière une vitre, par exemple des pastels derrière leur glace de protection (5).

	<i>Nom</i>	<i>Composition</i>	<i>Période d'apparition</i>
Bleu	Bleu de Prusse	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	> 1704
	Lazurite	S_3^- and S_2^- Dans une matrice zéolithe $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	Minéral (lapis lazuli) Synthétique depuis 1828 (ultramarine)
	Cérule	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	> 1821
Blanc	Arseniate	Ca/PbAsO_4	~XIX ^e s.
	Blanc de Baryum	BaSO_4	~XIX ^e s.
	Anatase	TiO_2	XX ^e (en Europe)
Jaune	Jaune de Chrome	PbCrO_4 (+ PbSO_4)	> ~1800
	Jaune de Cobalt	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	> 1861
	Zinc yellow	ZnCrO_4	> 1809

Tableau 3 : Exemples de pigments pouvant être utilisé comme marqueur temporel

Ainsi, dans un pastel provenant de la famille du naturaliste Buffon et répertorié comme le portrait du “fils Buffon” (Figure 1), la présence de jaune de chrome permet de proposer une attribution non pas à son fils légitime *George Louis Marie Leclerc* mort en 1794, mais plutôt à un fils adultérin Victor Leclerc, dit le Chevalier de St-Paul (mort en 1812), que l’épouse du premier eut avec Philippe-Egalité. Le noircissement du visage et des mains provient de la réalisation pour les carnations d’un mélange instable de différents blancs, de plomb (carbonate), de calcite (CaCO_3) et de gypse (CaSO_4) avec des pigments rouges, de plomb (Pb_3O_4) et de vermillon (HgS). Les réactions inter-pigments conduisent à la formation de PbS , noir (5).



Fig. 1 : Portrait du “fils Buffon”, pastel, d’après (5) (photo : Ph. Colombar)

D’un autre côté, la diffusion Raman a permis de corriger certains effets pervers d’autres techniques d’analyse : ainsi l’usage du *lapis lazuli* comme pigment des céramiques et verres a été longtemps nié car son concurrent, le cobalt, est “facilement” décelé par analyse élémentaire (fluorescence X, spectroscopie X associée au microscope électronique, etc.), alors que la présence de lazurite - le silicate à l’origine de la couleur bleue du fait des ions S_3^- hébergés dans ses cavités zéolithiques - dispersée dans un autre silicate, l’émail, n’est difficilement observable que via les traces de soufre, preuve peu pertinente car la plupart des matrices vitreuses en contiennent déjà. Le spectre Raman résonant des chromophores S_n^- est sans ambiguïté et il a été montré que certains objets étaient colorés à la fois par du *lapis lazuli* et du cobalt (6).

4.2. Verres et vitraux

Bien que beaucoup plus limitées en éventail de composition que pour les émaux, les technologies de préparation du verre à flaconnage ou à vitre (vitraux) varient dans le temps en fonction des matières premières disponibles, des fours et combustibles, et des traditions. Alors que les verres romains sont sodiques, les verres du Moyen-âge sont principalement potassiques du fait de la rupture de l’approvisionnement en Natron en provenance du Moyen-Orient et, de ce fait, très sensibles à la corrosion acide. L’analyse Raman *in situ* des vitraux de la Sainte-Chapelle permet de discriminer entre vitraux originaux du XIIIe (chœur) ou du XVe (Rose) siècle des restaurations du XIXe siècle, à la fois par la forme de la signature Raman - différentes pour un verre calco-sodique d’un verre potassique (7, 8, 20) - mais aussi par l’intensité du signal, la corrosion de la surface externe des vitraux étant fonction de leur temps d’exposition aux intempéries (8).

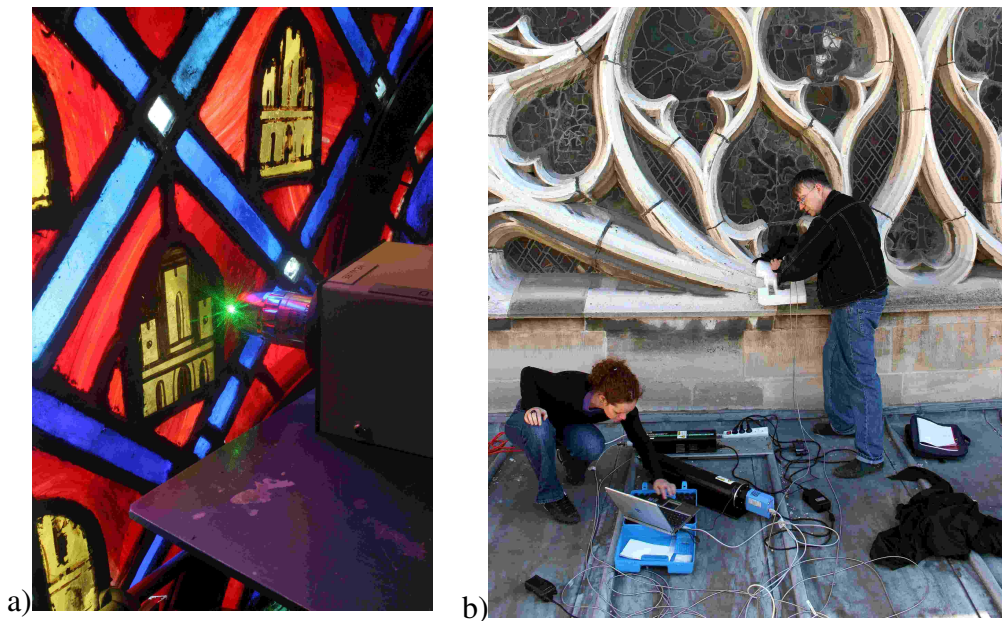


Fig. 2 : a) Tête de mesure déportée focalisant le faisceau laser et collectant la lumière diffusée par les vitraux du chœur de la Sainte-Chapelle (Ile de la Cité, Paris) ; b) Mesure sur les faces externes de vitraux de la Rose : au sol, le PC portable, le spectromètre avec sa tête de mesure CCD (en bleu) et le long du mur le laser YAG doublé. Les connections entre laser-tête déportée et tête déportée-spectromètre sont réalisées par des fibres optiques. Photos : L. Lebedinsky/CNRS Photothèque

Les signatures Raman des pigments sont très efficaces pour attester de la compatibilité d'une datation avec la technologie de fabrication d'un objet : certains opacifiants comme des arsénates, sont typiques des productions du XIXe siècle et permettent par exemple d'identifier des copies d'émaux de Limoges (9). De même, l'embellissement d'un verre pour lui donner une apparence de production Fatimide par ajout d'inscription de type lustre, peut être détecté par la présence d'un pigment moderne, le CdS en l'espèce (Figure 3 (10)).

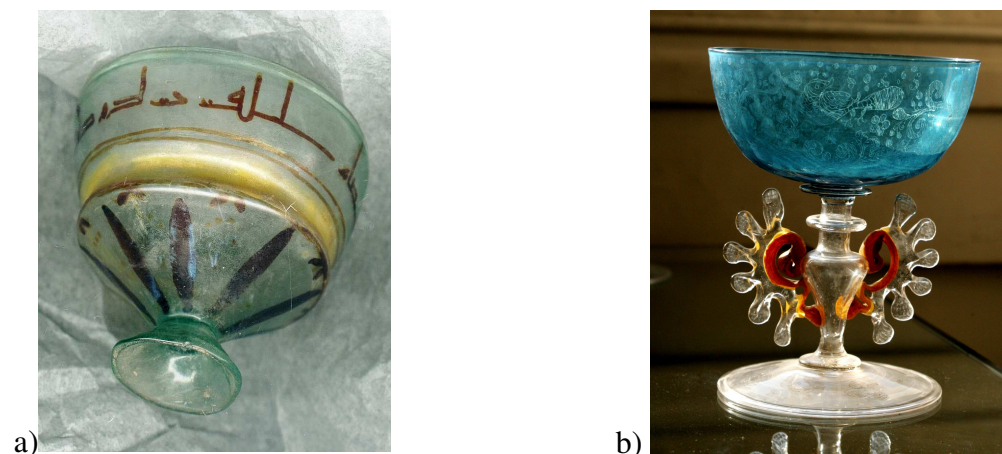


Fig. 3 : a) Verre romain décoré d'inscription arabe en (faux) lustre, à base de CdS, pour le faire passer pour une production Fatimide ; b) Verre au pied authentique (XVI-XVIIe s.) mais dont la partie supérieure est réalisée avec une composition chimique différente, postérieure (XIX ou XXe siècle.) (D'après 10). Photos : Ph. Colombar

Si le type de composition verrière peut être reconnu à simple examen visuel des spectres Raman, des différences plus subtiles de technologie sont extraites par une étude plus précise des diverses composantes de la signature spectrale (positions, surfaces, de bandes ou massifs du spectre), comme montré sur la Figure 4 (7-11). La dispersion résulte des variations de technologie découlant des

matières premières et des procédés, mais aussi des couleurs réalisées, l'incorporation de pigments dans une matrice de verre pouvant conduire à une modification de la composition finale.

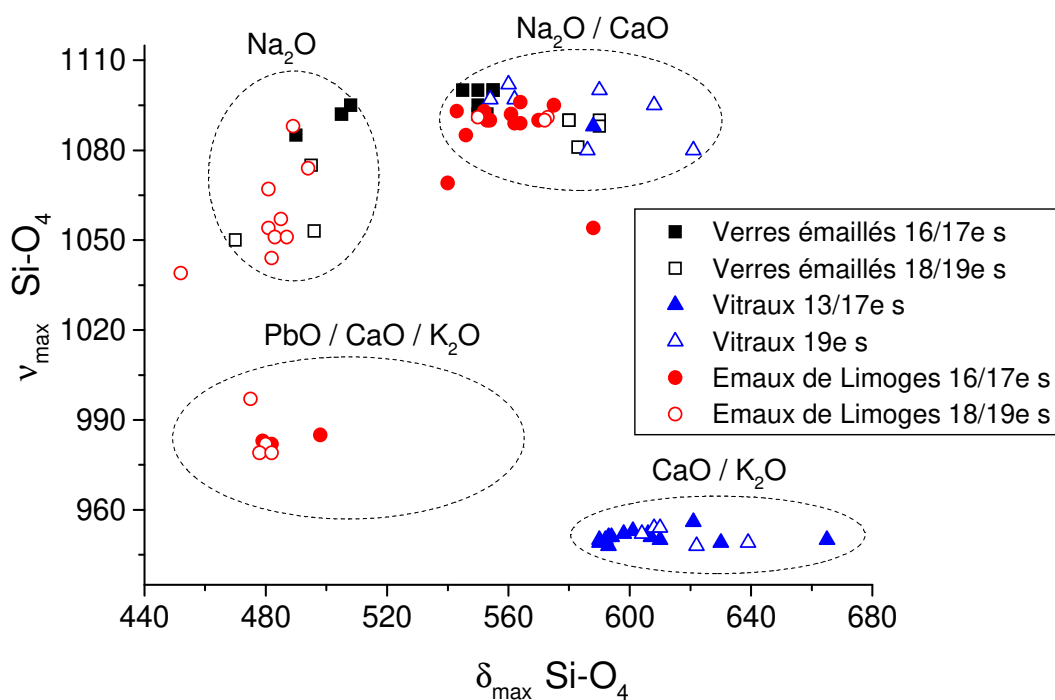


Fig. 4 : Exemple de diagramme entre paramètres obtenus à partir de la signature Raman de différents verres (vertical : nombre d'onde du massif d'élongation de la liaison Si-O ; horizontal : nombre d'onde du massif de déformation de la liaison Si-). Les modificateurs et fondants des différentes compositions sont indiqués (verres émaillés de la collection du Musée national de Céramique, cf. (10) pour détails) ; vitraux cf. (8) ; émaux de Limoges de la Collection du Musée des arts décoratifs, cf. (9)).

4.3. Céramiques

Les émaux utilisés pour décorer les objets en verre présentent une variété de compositions beaucoup plus faible que celle des émaux céramiques. En effet, la diversité des compositions des terres cuites (faïences et porcelaines) et des températures de cuisson impose des compositions très spécifiques pour garantir outre la brillance et les critères esthétiques, un accord émail-tesson durable. Cette variété de technologies s'additionne au marquage chronologique par l'apparition de nouveaux pigments au XVII, XVIII, XIX et XXe siècles. Les combinaisons sont souvent en elles-mêmes des critères d'identification de certaines manufactures (13). Ainsi, pour obtenir et contrôler la profondeur, le velouté d'un émail ou même l'opacifier, diverses solutions ont été mises à profit par les émailleurs et les potiers. Elles reposent toutes sur l'obtention d'un milieu diffusant par dispersion d'une phase d'indice optique différent de celui de la matrice ; ainsi, la dispersion de microbulles, plus petites que la résolution de notre œil, est utilisée par les potiers chinois et vietnamiens pour le velouté des céladons. Cela nécessite des cuissons longues (des semaines !) pour conserver une forte viscosité à l'émail et éviter le grossissement par coalescence des microbulles. Une alternative beaucoup plus rapide est de générer une précipitation de micro-cristaux : c'est la technique utilisée par certains faussaires (12,13). Cette technique d'opacification par microbulles a été utilisée par *Böttger*, l'inventeur européen de la porcelaine à Meissen au tout début du XVIIIe siècle. Son efficacité étant modérée, elle ne permettait pas de bien couvrir le grisâtre de ses premières porcelaines. C'est pourquoi il ajouta une dispersion de grains de *lapis lazuli* comme azurant, ce qui est parfaitement décelé par diffusion Raman et en fait un bon critère d'identification de cette production (14). Une autre méthode d'opacification identifiable par Raman est la génération de micro-précipités de phosphate de calcium (opacification à l'os), méthode utilisée pour les émaux sur verre mais aussi pour l'éphémère et unique production de porcelaines par le *Duc de*

Médicis de 1575 à 1587 (15,16) soit près de 130 ans avant *Böttger*. Parmi les autres phases minérales dont la présence est associée à une recette et qui ont des signatures bien caractéristiques, citons les arséniates de calcium/plomb utilisés d'abord à Venise pour les verres *lattimo* (10), et la cassitérite (SnO_2 , invention des potiers Abbassides (17,18)) ou, pour les productions modernes, les oxydes de titane (rutil, anatase), de zirconium ou le silicate de zirconium (zircon). Il en est de même pour de nombreuses couleurs (rouges, verts, bleus, roses, noirs), et les pigments qui en sont responsables ont des signatures Raman qui fournissent de bons arguments pour assoir ou réfuter une attribution ou une datation (19).

4.4. Vernis

Les vernis sur bois sont généralement des systèmes multicouches composés majoritairement de matériaux organiques filmogènes. Ils sont classés en fonction des solvants utilisés : vernis maigres à l'alcool ou à l'essence et vernis gras à l'huile. Une couche de préparation du bois pour assurer son étanchéité à l'aide de matériaux protéiniques (colles ou blanc d'œuf) peut aussi avoir été appliquée. D'autres ingrédients minéraux ou organiques peuvent avoir été incorporés aux vernis : des siccatifs, des charges ou des pigments. En comparaison avec les verres et céramiques, les marqueurs techniques/chronologiques sont moins nombreux pour les vernis "traditionnels" préparés à base d'ingrédients naturels. Les matériaux contemporains se distinguent par l'emploi de vernis acryliques. L'identification des matériaux et la documentation de leur stratigraphie pour du mobilier ou un instrument de musique peuvent cependant étayer une origine géographique ou une chronologie. La connaissance des matériaux et de l'histoire des techniques est indispensable pour définir les meilleures conditions de nettoyage, de conservation ou de restauration des objets anciens. Il est souvent difficile d'étudier les composants organiques des vernis par spectroscopie Raman en raison de la forte fluorescence induite par une excitation dans le visible, trop énergétique. Une solution consiste alors à utiliser une excitation rouge ou proche infrarouge (FT-Raman), pour s'affranchir des émissions stimulées (21, 22). Par rapport aux approches utilisées classiquement pour ces matériaux qui impliquent des méthodes séparatives généralement couplées à la spectrométrie de masse (23), les avantages d'utiliser la spectroscopie Raman sont la possibilité d'une analyse non invasive et la souplesse d'une mise en œuvre sans préparation des échantillons.

Sur la base de spectres Raman obtenus avec une excitation à 1064 nm et en utilisant une série hiérarchisée de critères simples (présence/absence de bandes), il est possible d'attester dans un vernis la présence de ses composés majoritaires (24). Les spectroscopies vibrationnelles pourraient donc offrir des opportunités pour compléter, optimiser, voire dans certains cas s'affranchir des protocoles d'analyses utilisant les méthodes séparatives. Il en est de même dans des domaines très différents comme les fresques et peintures rupestres (25). Des études restent cependant à approfondir sur les mécanismes de dégradation de ces composés organiques pour compléter l'évaluation détaillée de l'influence des vieillissements sur leurs signatures vibrationnelles.

Par ailleurs, les performances de micro-analyse en microscopie confocale autorisent l'identification de pigments dispersés dans un vernis. Ainsi, les vernis de trois violons d'Antonio Stradivari (26), contiennent des pigments minéraux (oxyde de fer) ou organiques (pigment laqué de la famille des anthraquinones).

5. Conclusion

Les dispositifs d'analyse Raman, simples de mise en œuvre ou portables, sont actuellement à maturité, bien qu'offrant généralement des performances ou des polyvalences plus limitées que les appareils de "laboratoire". C'est pourquoi, en amont, il est nécessaire de réaliser des études en laboratoire dans les meilleures conditions, pour définir les procédures à déployer et les informations qui seront accessibles dans les situations moins favorables (environnement d'analyse) et/ou avec des performances réduites pour les appareillages utilisés.

C'est aussi la connaissance de la physico-chimie des matériaux et objets étudiés qui est nécessaire pour une meilleure exploitation des informations présentes dans les spectres Raman. Ces études peuvent alors proposer des modèles simples mettant en jeu des paramètres décisifs pour offrir des indicateurs sur les spécificités ou les propriétés de ces matériaux.

Les développements instrumentaux laissent encore envisager de nouveaux champs d'applications par la miniaturisation, l'utilisation dans des conditions difficiles "tout terrain" (25) ou en préparant les objets à étudier via des protocoles favorisant la diffusion Raman exaltée de surface (SERS : *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) (27, 28) : le dépôt d'une dispersion de nanoparticules métalliques (or, argent) en surface d'un matériau pouvant améliorer le seuil de détection de plusieurs ordres de grandeurs.

6. Bibliographie

1. Colomban Ph., Imagerie mécanique et physico-chimique par microspectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur, Innovation*, 2002. RE 5-1/12.
<http://www.techniques-ingenieur.fr/book/re5/imagerie-raman-de-materiaux-et-dispositifs-heterogenes.html>
2. Colomban Ph., The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre pottery and glass : Solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure, *J. Nano Research* (2009) **8**: 109-132.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.109>
3. Duran A., Franquelo M. L., Centeno M. A., Espejo T., Perez-Rodriguez J. L., Forgery detection on an Arabic illuminated manuscript by micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* (2010) **41**. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2644>
4. Saverwyns S, Russian avant-garde... or not? A micro-Raman spectroscopy study of six paintings attributed to Liubov Popova, *J. Raman Spectrosc.* (2010) **41**. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2654>
5. Caggiani M.C., Colomban Ph., Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected pastels, *J. Raman Spectrosc.* (2011) **42** <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2740>
6. Colomban Ph., Lapis Lazuli as unexpected blue pigment in Lâjvardina ceramics, *J. Raman Spectrosc.* (2003) **34** [6]: 420-423. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1014>
7. Colomban Ph., On-site Raman identification and dating of ancient glasses: procedures and tools, *J. Cultural Heritage* (2008) **9**: e55-e60, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2008.06.005>
8. Colomban Ph., Tournié A., On-site Raman Identification and Dating of Ancient/Modern Stained Glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, *J. Cultural Heritage* (2007) **8** [3]: 242-256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2007.04.002>. Voir aussi : http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00152273_v1/.
9. Kirmizi B., Colomban Ph., Blanc M, On-site Analysis of Limoges enamels from 16th to 19th century, *J. Raman Spectrosc.* (2010) **41** <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.25>
10. Ricciardi P, Colomban Ph, Tournié A, Milande V., Non-destructive on-site identification of ancient glasses: genuine artefacts, embellished pieces or forgeries?, *J. Raman Spectrosc.* (2009) **40**: 604-617, <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2165>
11. Kirmizi B., Colomban Ph., Quette B., On-site Analysis of Chinese Cloisonné enamels from 15th to 19th century, *J. Raman Spectrosc.* (2010) **41** <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2516>
12. Colomban Ph., Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Actualité Chimique*, (2003) février: 12-16.
13. Colomban Ph., Glasses, Glazes and Ceramics – Recognition of the Ancient Technology from the Raman Spectra, in: *Raman spectroscopy in Archaeology and Art History*, Ch;13, H.G.M. Edwards and J.M. Chalmers (Eds), 2005, Royal Society of Chemistry, UK, pp 192-206.
14. Colomban Ph., Milande V., On Site Analysis of the earliest known Meissen Porcelain and Stoneware, *J. Raman Spectrosc.* (2006) **37** [5]: 606-613. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1494>
15. Colomban Ph., Milande V., Lucas H., On-site Raman Analysis of Medici Porcelain *J. Raman Spectrosc.* (2004) **35** [1]: 68-72. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1085>
16. Colomban Ph., Recent Case studies in the Raman Analysis of Ancient Ceramics: Glaze Opacification in Abbasid Pottery, Medici and 18th century French Porcelains, Iznik and Kütahya Ottoman Fritwares and Unexpected Lapis Lazuli Pigment in Lajvardina Wares, *Proc. of MRS 2004 Fall Meetings, 29th November – 3 December 2004*, Boston, USA, Symposium OO, vol **852**, P. Vandiver, J. Mass & A. Murray Eds, 153-160.

17. Colomban Ph., Truong C., A Non-destructive Raman Study of the Glazing Technique in Lustre Potteries and Faiences (9th-14th centuries): Silver ions, Nanoclusters, Microstructure and Processing, *J. Raman Spectrosc.* (2004) **35** [3]: 195-207. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1128>
18. Colomban Ph., Bagdad, ne manqua pas de lustre, *Notre Histoire* (2005) juin **233**: 58-61.
19. Simsek G., Colomban Ph., Milande V., Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman spectroscopy using both laboratory and portable instrument., *J. Raman Spectrosc.* (2010) **41** <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2478>
20. Colomban Ph., Prinsloo L.C., Optical Spectroscopy of Silicates and Glasses, pp.128-149, in: Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, J. Yarwood, R. Douthwaite, S. B. Duckett Eds, RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, 2009 ISBN 978-1-84755-918-0. Voir aussi Colomban Ph., Déchiffrer « sur site » la nanostructure et l'histoire du verre, *Verre*, 2006, Octobre **12** [5] : 36-42
21. Vandenaabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H. G. M., De Reu M. et Van Hooydonk G. (2000) Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 261-274.
22. Edwards H. G. M., David A. R. et Brody R. H. (2008) Fourier-transform Raman spectroscopy of archaeological resins, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 966-971.
23. Colombini M. P. et Modugno F., Eds. (2009) *Organic mass spectrometry in art and archaeology*, Wiley, pp. 493.
24. Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L. et Échard J.-P. (2010) A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41** (sous presse), DOI 10.1002/jrs.2693
25. Prinsloo L.C., Tournié A., Paris C., Colomban Ph., Smith B., The first in-situ Raman spectroscopic study of Bushman/San rock art in South Africa; procedures and preliminary results, *J. Raman Spectrosc.* **41** (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2682>
26. Echard J. P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., Bellot-Gurlet L., Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavédrine B. et Vaiedelich S. (2010) Nature of the extraordinary finish of Stradivari's instruments, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 197-201.
27. Lau D., Livett M. et Prawer S. (2008) Application of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 545-552.
28. Leona M. (2009) Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 14757-14762.

Remerciements : Les auteurs remercient les institutions françaises (Musées nationaux de Céramique, du Louvre, Musée des Arts décoratifs, Manufacture nationale de Sèvres, Musée de la Musique Paris) et étrangères (Institut d'Archéologie du Vietnam, Institut du Patrimoine de Tunisie, Pretoria University, Afrique du Sud, METU Turquie...), ainsi que les collègues Conservateurs, Restaurateurs, Chercheurs, Acteurs du Marché de l'Art pour leur concours, tant dans la formulation des questions pertinentes que dans la mise à disposition d'œuvres au pedigree connus ou inconnus.