

## L'étude des pigments par les moyens de la microspectrométrie Raman

Les problèmes d'analyses posés par l'étude des œuvres d'art peuvent se classer en trois domaines principaux :

- le premier intéresse l'histoire des techniques et plus généralement l'histoire de l'art. Les analyses ont pour objet à la fois d'identifier les matériaux utilisés et de mettre en évidence certaines techniques propres à une aire culturelle, à une école, voire à un atelier pour une époque déterminée ;
- le deuxième concerne les problèmes posés par la conservation des œuvres ;
- le troisième domaine est celui de la restauration d'œuvres accidentées ou mutilées.

Ces frontières, néanmoins, sont loin d'être aussi tranchées et les problèmes d'attribution généralement posés par les historiens ne peuvent bien souvent être résolus sans une bonne connaissance des processus d'altération des matériaux employés, sans compter les transformations volontaires qui ont pu intervenir dans la vie de l'œuvre telles que : repentirs, repeints ou additions, anciennes restaurations, mutilations éventuelles.

De leur côté, les techniques de restauration, lesquelles se doivent d'être toujours réversibles, nécessitent à la fois une bonne connaissance des matériaux du passé et celle de matériaux contemporains habituellement employés dans ce domaine.

Il en résulte généralement un certain « flou artistique » dans la définition des problèmes réellement posés et par suite un fréquent renoncement à la définition de limites précises aux analyses à entreprendre. Le penchant pour de tels abandons semble assez bien s'illustrer par la formule « Analysez toujours, on verra bien après... ».

Deux autres facteurs propres à l'étude des œuvres d'art viennent encore compliquer la tâche du physico-chimiste :

- une œuvre d'art est unique, c'est-à-dire qu'aucune altération susceptible d'être provoquée par son examen ne peut être tolérée. Les méthodes d'analyses mises en œuvre se doivent donc d'être « non destructives » :

- non destructives dans le sens où l'entendent généralement les physiciens, c'est-à-dire, la non-destruction de l'échantillon par les moyens de l'analyse, non destructive aussi dans le sens où l'entendent les conservateurs c'est-à-dire qu'on ne peut porter atteinte en aucune façon à l'œuvre conservée ;
- toutes espèces de matériaux, tous les genres de supports, qu'ils soient naturels ou de synthèse (métaux, pierre, bois, textiles, parchemins, papiers, verres, pigments, colorants, résines, etc.) ont pu être employés et peuvent donc être rencontrés. C'est dire que l'analyste peut être confronté à des problèmes plus que variés en matière d'œuvre d'art et ne pas disposer pour autant du minimum d'échantillonnage nécessaire à ses travaux.

Dans le contexte qui vient d'être défini, les méthodes de la microanalyse constituent souvent l'ultime recours, là où d'autres examens se sont révélés insuffisants ou inefficaces, voire inacceptables pour la conservation des œuvres étudiées.

Parmi ces méthodes, nous retiendrons plus particulièrement : la diffraction des rayons X en chambre photographique, la microspectrométrie d'absorption infrarouge et la microspectrométrie Raman laser. Ces méthodes sont bien adaptées à l'étude des œuvres d'art :

- grâce à leur capacité commune d'analyse d'échantillons de très petites dimensions : quelques dizaines de micromètres en diffraction des rayons X et en microspectrométrie d'absorption infrarouge, quelques micromètres seulement en microspectrométrie Raman ;
- en raison de leur qualité commune d'être des méthodes d'analyse non destructives. L'échantillon soumis à l'analyse est conservé. En microspectrométrie Raman, il est même possible, dans certains cas, d'effectuer des analyses « in situ », c'est-à-dire sans qu'aucun prélèvement d'échantillon ne soit nécessaire.

Leurs résultats, en outre, peuvent être traduits en termes de composés ; c'est dire que les spectres obtenus par ces méthodes constituent une véritable « empreinte digitale » de la composition des échantillons étudiés.

En revanche, un défaut, inhérent à toute méthode de microanalyse, peut difficilement être évité. Il tient à l'incertitude liée à toute analyse très ponctuelle quant à son caractère de représentativité d'une plus grande surface. Une telle difficulté ne semble pouvoir être surmontée que par une multiplication des mesures.

## INTRODUCTION

L'interaction de la lumière avec la matière donne lieu à des échanges d'énergie. Ces échanges sont liés d'une part, aux caractéristiques de la source de lumière servant à l'excitation et d'autre part, à la nature de l'échantillon

illuminé. Il en résulte qu'en observant les variations d'énergie liées à une excitation donnée, il est possible de déterminer certains caractères physico-chimiques propres à un échantillon en vue de son identification ou de sa caractérisation.

Sur ce principe reposent plusieurs méthodes d'analyse spectrométrique, différant entre elles principalement par le type de variations d'énergie observé : spectrométrie infrarouge, spectrométrie d'absorption UV et visible, spectrométrie Raman, spectrométrie de fluorescence, etc. Ces méthodes d'analyse consistent toutes à mesurer la « réponse spectrale » de l'échantillon soumis à une excitation *photonique*, c'est-à-dire à mesurer pour chaque longueur d'onde du domaine considéré (UV, visible, infrarouge), les variations d'énergie observées dans la lumière réfléchie, transmise, absorbée ou diffusée par l'échantillon.

La spectrométrie Raman repose quant à elle, sur l'examen de la lumière diffusée par l'échantillon à analyser. L'examen, par des moyens spectrométriques, de la lumière diffusée montre en effet, que celle-ci contient, outre une radiation de même fréquence que la radiation incidente  $\nu_0$  (diffusion Rayleigh), des radiations de fréquences  $\nu_0 + \nu_r$  dont l'intensité est environ un milliard de fois plus faible (diffusion Raman). L'ensemble de ces raies constitue le spectre Raman qui se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale (raie Rayleigh) et de deux séries de raies secondaires correspondant aux raies Stokes ( $\nu_0 - \nu_r$ ) et anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_r$ ) disposées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh (mais d'intensités différentes). Les écarts  $\nu_r$  entre la raie Rayleigh et les raies Raman sont indépendants de la radiation excitatrice utilisée. Si l'on change la fréquence  $\nu_0$ , la même substance diffusante donne d'autres raies mais les écarts  $\nu_r$  restent les mêmes et sont caractéristiques de la nature chimique et de l'état physique de l'échantillon étudié.

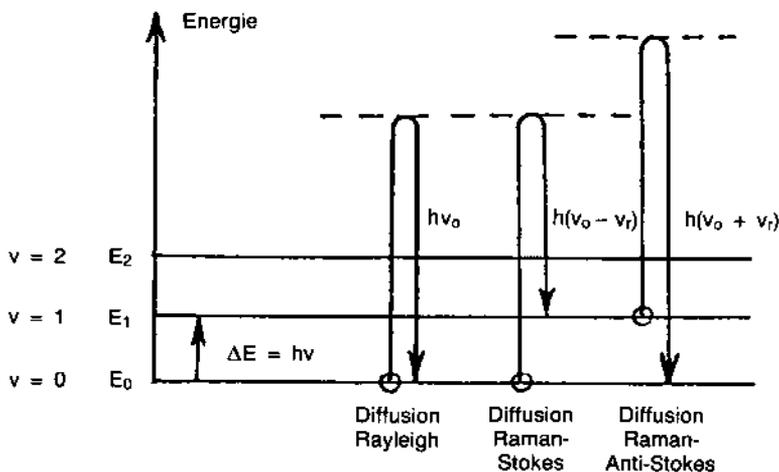


Fig. 1. Niveaux énergétiques et transitions spectrales.

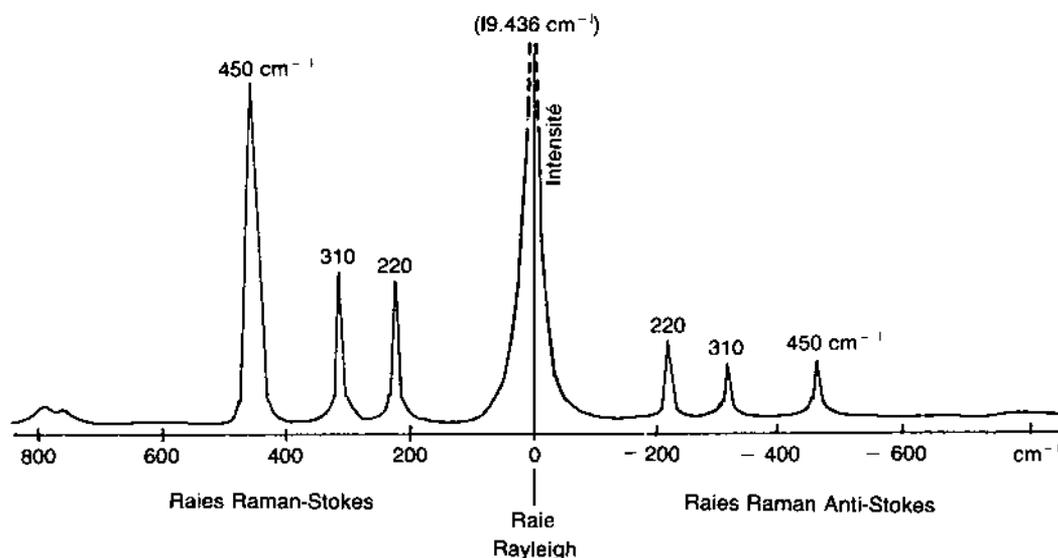


Fig. 2. Présentation d'un spectre Raman (Les raies Raman Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à la raie Rayleigh de fréquence  $\nu_0$ ).

Il est d'usage, pour la mesure de ces écarts, d'utiliser en fait non pas la fréquence mais une longueur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$ , tel quel :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

$c$  étant la vitesse de la lumière, le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  est égal à l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  exprimée en centimètres. L'unité de nombre d'ondes est le  $\text{cm}^{-1}$ .

En outre, plutôt que de repérer sur les spectres les raies Raman par leur nombre d'ondes absolu  $\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_r$ , il s'avère plus significatif de mettre en évidence la grandeur  $\bar{\nu}_r$ , caractéristique de la molécule et indépendante du choix de la radiation excitatrice  $\nu_0$ . C'est donc cette grandeur, exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  et appelée nombre d'ondes relatif que l'on fera apparaître sur les spectres.

## 1. EFFET RAMAN ET VIBRATIONS MOLÉCULAIRES

Les variations de fréquences observées dans le phénomène de diffusion Raman sont équivalentes, en réalité, à des variations d'énergie.

Rappelons que les atomes ou les ions associés les uns aux autres par des liaisons chimiques pour former des molécules ou des réseaux cristallins sont constamment agités de mouvements désordonnés, que l'on peut assimiler à de

petites oscillations au voisinage de leur position d'équilibre. Ces oscillations s'effectuent à des fréquences bien déterminées, fonction des masses des particules et du comportement dynamique des liaisons.

À chacun des mouvements vibrationnels de la molécule correspond une valeur déterminée de l'énergie moléculaire, somme des énergies potentielles et cinétiques des particules.

Quel que soit le système de particules considéré (molécule ou cristal), on peut donc en imaginer une représentation purement énergétique sous forme d'un diagramme où chaque état énergétique sera figuré par une ligne horizontale appelée niveau d'énergie. L'échelle des ordonnées pourra être graduée à volonté soit en unités énergétiques soit en unités de fréquences ou de nombre d'ondes.

Sur un tel diagramme, peuvent être ainsi représentés les états énergétiques possibles  $E_1, E_2, E_3, \dots$  pour la vibration d'un groupe d'atomes donné. Chaque niveau énergétique est repéré par une valeur entière du nombre quantique de vibration  $V = 1, 2, 3$  etc. L'interaction d'un tel système avec des photons pourra donner lieu au passage d'un niveau  $E_m$  à un niveau  $E_n$  appelé transition.

Par exemple, l'énergie de vibration de la molécule peut s'accroître par absorption d'un photon dont l'énergie  $h\nu$  est égale à la différence d'énergie  $\Delta E$  entre deux niveaux de vibration. L'ordre de grandeur de ces écarts, de 0,01 eV à 0,5 eV, situe le rayonnement ainsi absorbé dans le domaine infra-rouge.

En revanche, si la molécule en vibration est excitée par des photons possédant une énergie très supérieure à l'écart entre deux niveaux vibrationnels, c'est-à-dire par un rayonnement de longueur d'onde plus courte que l'infrarouge, la probabilité d'absorption devient quasi nulle et la plupart des photons traversent l'échantillon. Cependant une faible fraction du rayonnement incident est diffusé par les molécules. Cette diffusion peut s'interpréter par le processus suivant : un photon exciteur agissant sur la molécule porte provisoirement celle-ci à un niveau d'énergie élevé. Ce niveau intermédiaire ne correspondant pas à un des états énergétiques permis, ne joue qu'un rôle transitoire et le système revient sur l'un des niveaux permis en expulsant un photon dans une direction quelconque. Trois cas peuvent alors être envisagés :

- si le niveau final est identique au niveau de départ, le photon diffusé aura même énergie donc même nombre d'ondes que le photon exciteur. On observe le phénomène de diffusion Rayleigh, lequel se produit, comme on l'a vu auparavant, sans changement de fréquence ;
- si, au contraire, le niveau final est différent du niveau initial, la molécule peut soit gagner soit perdre de l'énergie et le photon diffusé aura une fréquence différente de celle du photon exciteur. Cette diffusion avec changement de fréquence constitue l'effet Raman. Si le nombre d'ondes

du photon diffusé est inférieur à celui du photon exciteur, la radiation diffusée a une longueur d'onde plus grande que la radiation incidente. C'est la diffusion Raman-Stokes ;

- si le nombre d'ondes du photon diffusé est supérieur à celui du photon exciteur, la molécule perd de l'énergie et le rayonnement diffusé a une longueur d'onde plus courte que le rayonnement exciteur. C'est la diffusion Raman-anti-Stokes.

Cette diffusion anti-Stokes est moins intense que la précédente cependant. En effet, le calcul de la distribution des populations sur les différents niveaux montre que le niveau inférieur est, à la température ordinaire, beaucoup plus probable que le niveau supérieur.

Les mesures spectrométriques reproduisent le schéma général qui vient d'être exposé. Les spectres font apparaître en effet une raie très intense due à la diffusion Rayleigh et de même fréquence (ou nombre d'ondes) que la radiation excitatrice et de part et d'autre de cette raie principale, deux séries de raies de moindre intensité et correspondant aux diffusions Raman-Stokes et Raman-anti-Stokes. La position des raies Raman est mesurée sur l'axe des abscisses à partir de la raie Rayleigh prise pour origine. Cet axe est gradué en nombres d'ondes relatifs  $\nu_r$ . En ordonnées, sont mesurées les intensités relatives à chacune des raies observées.

## 2. SPECTROMÈTRE RAMAN

Le spectromètre est l'appareil qui permet la mesure, en fonction de la longueur d'onde, de l'intensité de chacune des raies Raman contenues dans la lumière diffusée par l'échantillon soumis à une radiation excitatrice. Dans son principe, cet appareil se compose principalement :

- d'un filtre optique (ou monochromateur). Ce filtre doit être capable d'isoler le plus parfaitement possible une étroite bande spectrale dans la lumière collectée sur l'échantillon ; on utilise le plus souvent un montage à réseaux couplé à un système de fentes très étroites ;
- d'un système de détection (généralement constitué d'un photomultiplicateur associé à un enregistreur) dont la fonction est de convertir en un signal électrique directement mesurable le très faible flux de lumière à mesurer.

On ne développera pas ici les caractéristiques techniques propres à chacun de ces équipements. Au demeurant, ces caractéristiques, ainsi que la configuration même de leur assemblage diffèrent selon que le spectromètre fonctionne en mode monocanal ou en mode multicanal. Il nous paraît en effet, plus important pour l'utilisateur éventuel, de décrire plus en détail chacun de ces différents modes de fonctionnement et les avantages qui peuvent en résulter pour l'analyse d'un échantillon.

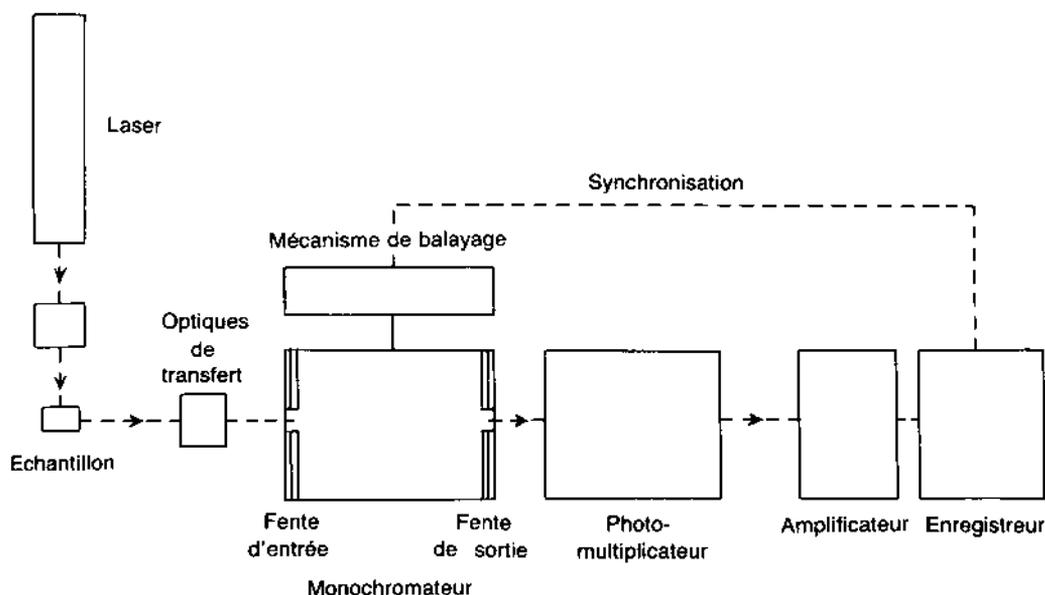


Fig. 3. Schéma synoptique d'un spectromètre Raman.

Notons seulement que de très gros progrès techniques ont été accomplis ces dernières années, notamment dans la réalisation de monochromateurs extrêmement performants. Or la qualité du monochromateur est essentielle pour permettre d'observer des raies Raman de très faible intensité, au milieu de lumières parasites difficiles à éviter et surtout au voisinage d'une raie de diffusion Rayleigh beaucoup plus intense.

### 3. DU SPECTROMÈTRE RAMAN CONVENTIONNEL AU MICROSPECTROMÈTRE RAMAN

Deux facteurs contribuent à limiter l'intensité du faible flux lumineux reçu par le détecteur :

- l'angle solide sous lequel est collectée la lumière diffusée par l'échantillon ;
- le nombre de molécules diffusantes. Ce nombre est lié au volume d'échantillon observé par le spectromètre.

Dans les spectromètres Raman conventionnels, le diamètre du faisceau laser focalisé au niveau de l'échantillon est le plus souvent de l'ordre de 0,05 mm à 0,2 mm. Mais les dimensions du réseau et de la fente d'entrée du monochromateur ainsi que la distance focale du collimateur limitent l'ouverture utile de l'optique de transfert. Il en résulte que l'angle solide sous lequel

est collectée la lumière diffusée ne permet de recueillir en réalité que quelques pour cent de l'énergie disponible. La recherche de l'amélioration du couplage optique entre l'échantillon et le spectromètre a conduit à accroître cet angle solide de collection. La conservation de l'étendue géométrique de tout le système optique entraîne alors un grandissement plus élevé de l'optique de transfert, qui conduit à une diminution de dimensions de la zone observée.

En choisissant comme optique de transfert, un objectif de microscope offrant la plus grande ouverture numérique disponible (angle d'ouverture de l'ordre de  $140^\circ$ ), les dimensions de la zone observée sont de l'ordre du micromètre et la quasi-totalité de l'énergie disponible est collectée vers le spectromètre.

Sur ce principe sont construits les microspectromètres Raman, appelés aussi microsondes Raman laser.

### 3.1. *Microsonde Raman*

Cet appareil est équipé d'un microscope optique classique qui permet d'abord l'observation des échantillons par toutes les techniques conventionnelles de la microscopie (éclairage en lumière blanche par transmission ou réflexion, en fond clair ou en fond noir) et le repérage précis des zones intéressantes ; le même objectif du microscope sert ensuite à focaliser le faisceau laser sur une très petite surface et à recueillir la lumière diffusée qui est projetée sur la fente d'entrée du monochromateur.

Une lame semi-transparente placée au-dessus de l'objectif est utilisée pour réfléchir le faisceau laser incident sur l'échantillon ainsi que pour transmettre vers le spectromètre (avec peu de pertes) la lumière diffusée.

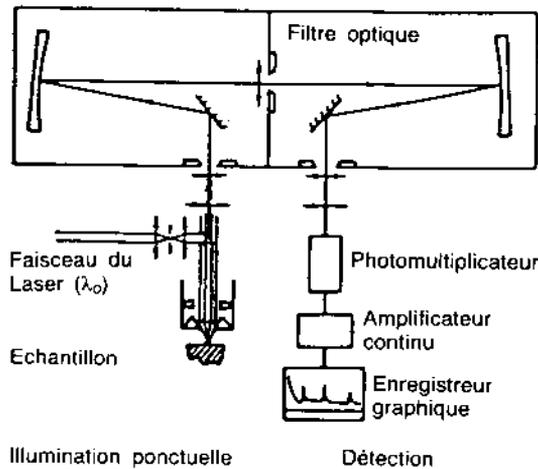


Fig. 4. Schéma de la microsonde Raman.

La microsonde Raman est donc l'association d'un microscope optique de fort grossissement et d'un spectromètre Raman aux performances améliorées. Cet instrument permet une exploration très locale. C'est ainsi que des spectres Raman peuvent être observés à partir d'échantillons d'un volume de quelques microns-cube, ce qui correspond à une masse d'échantillon de l'ordre de la centaine de picogrammes ( $10^{-10}$  grammes).

Ajoutons que l'analyse se fait généralement à l'air libre, sans préparation particulière de l'échantillon ; celui-ci est posé sur une simple lame de verre sur la platine du microscope.

En outre, cette méthode de microanalyse est non destructive et l'échantillon peut être conservé pour des examens ultérieurs. Dans certains cas aussi, il est possible d'effectuer des analyses « in situ », c'est-à-dire sur un objet entier (à condition que cet objet ne soit pas trop volumineux). Aucun prélèvement d'échantillon n'est alors nécessaire.

### *3.2. Microsondes Raman à éclairement ponctuel*

#### *3.2.1. Détection photoélectrique monocanale*

Dans cette technique, un seul élément spectral est analysé à un instant déterminé. Un système de balayage opto-mécanique permet de faire défiler tous les éléments spectraux du spectre à analyser devant l'unique détecteur. Ce mécanisme de balayage est constitué d'une « barre cosécante » qui assure la rotation des réseaux et par conséquent le défilement du spectre dans le plan de la fente de sortie du spectromètre. Cette barre cosécante dont la vitesse de rotation est synchrone de celle du défilement du papier de l'enregistreur graphique, permet un balayage linéaire en nombre d'ondes.

Avec une microsonde Raman à détection monocanale, l'information spectrale est donc collectée séquentiellement, c'est-à-dire longueur d'onde par longueur d'onde. Le temps d'obtention d'un spectre est fonction de la vitesse de balayage choisie et de l'étendue du domaine exploré pour l'analyse. Si le balayage est trop rapide, le nombre de photons collectés à l'entrée du photomultiplicateur risque d'être insuffisant pour pouvoir être distingué des signaux parasites. À l'inverse, un balayage trop lent exposera l'échantillon à une irradiation laser de plus longue durée, entraînant un risque d'altération thermique ou photochimique de l'échantillon. Dans une grande majorité de cas, on emploie un balayage de  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ , ce qui représente un temps d'acquisition d'une heure et demie pour un spectre limité à un domaine d'étendue de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette durée de mesure peut être augmentée si l'on procède à une accumulation de plusieurs spectres en vue d'augmenter le rapport signal sur bruit obtenu. Cette méthode de traitement statistique du signal nécessite une conversion numérique des données et l'emploi d'un ordinateur. Nous

montrons ici le résultat obtenu dans l'observation d'une raie Raman de très faible intensité à la suite de 9 accumulations. Ce traitement a permis d'observer la présence sur le spectre d'une raie supplémentaire à  $295 \text{ cm}^{-1}$  qui n'avait pu être détectée auparavant, étant noyée dans le bruit de fond.

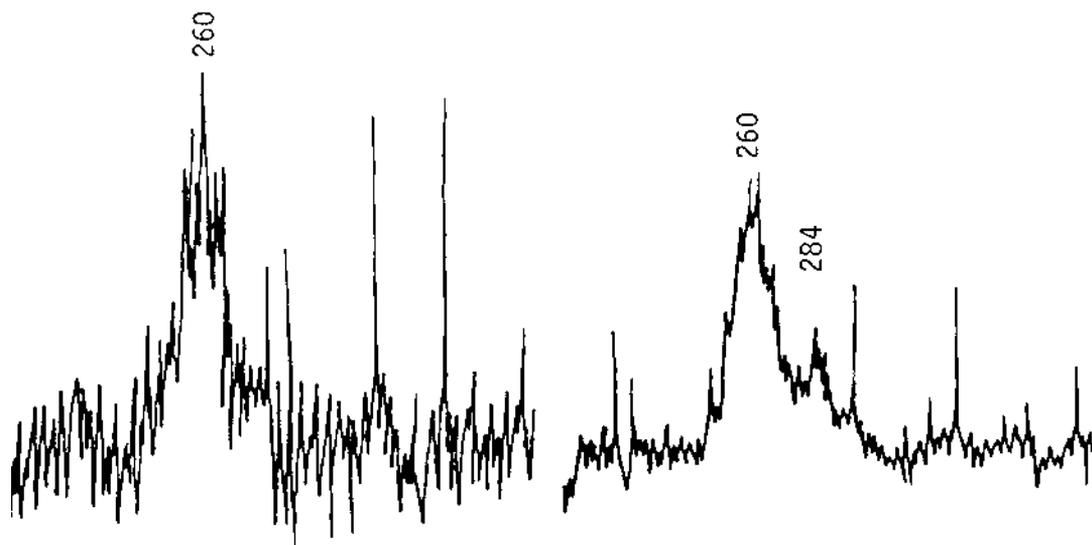


Fig. 5. Exemple de traitement par accumulation de spectres ; à gauche, spectre obtenu normalement ; à droite, spectre obtenu sur le même échantillon après 9 accumulations (d'après Cl. Coupry).

La méthode appelée « comptage de photons » permet aussi d'atteindre des signaux à très bas niveaux lumineux qu'il serait difficile de mesurer au moyen des méthodes analogiques ordinaires. Cette méthode consiste à remplacer par un signal rectangulaire calibré en tension et en durée tous les signaux compris entre un certain seuil et une valeur maximale. Une grande partie des signaux parasites de courte durée et parfois très intenses (notamment ceux provenant du photomultiplicateur) qui étaient auparavant pris en compte et moyennés, se trouve ainsi éliminée.

Ajoutons enfin, que si avant la mesure, l'on n'a aucune connaissance de la nature de l'échantillon et de sa réponse possible en Raman, la durée de son examen peut en être considérablement augmentée. En revanche, si celle-ci est soupçonnée, la vérification de l'existence d'une ou de deux raies peut ne demander que quelques minutes.

### 3.2.2. Détection photoélectrique multicanale

Grâce à l'emploi de nouveaux détecteurs photoélectriques multicanaux, il est devenu possible d'analyser simultanément un grand nombre d'éléments spectraux. Les microsondes Raman qui sont équipées de tels détecteurs ne

comportent plus de système mécanique de balayage des spectres. Ces spectromètres fonctionnent comme des spectrographes, c'est-à-dire comportent un système dispersif associé à un tube intensificateur d'images à gain photonique élevé, couplé à un réseau de photodiodes à très faible bruit.

L'inconvénient majeur de la détection monocanale était de se solder en définitive par une perte d'informations importante. Le temps d'analyse consacré en effet à chaque élément spectral n'était qu'une faible fraction de la durée totale de l'enregistrement du spectre.

Avec un détecteur multicanal, chaque élément spectral est analysé pendant le temps total d'analyse. Le gain en informations ainsi obtenu est assorti d'une meilleure précision des mesures. Un autre avantage est qu'à qualité égale, l'acquisition simultanée de tout le spectre est effectuée dans un temps beaucoup plus court (de 1 à 20 minutes) alors que l'échantillon n'est soumis qu'à des irradiations laser raisonnables (de quelques dizaines à quelques centaines de microwatts). La technique est ainsi totalement non destructive même pour des substances réputées fragiles. Moyennant certaines précautions, la microsonde Raman à détecteur multicanal a pu fonctionner « in vivo » pour localiser par exemple des composés dans une cellule vivante unique observée sous le microscope aux plus forts grossissements.

### *3.3. Microsondes Raman permettant des analyses en résolution spatiale. Images Raman*

La microsonde Raman peut être employée en calant le monochromateur à longueur d'onde fixe, pour isoler une raie Raman caractéristique d'une espèce moléculaire choisie. En balayant ainsi sous le microscope la surface de l'échantillon le long d'un petit segment de droite, on peut établir un profil d'intensité qui révélera la distribution de la substance choisie dans la zone à analyser.

L'extension de cette technique à deux dimensions conduit à visualiser et à enregistrer des images Raman. Ces images sont une carte de la distribution d'une espèce chimique donnée au sein de l'échantillon le plus souvent formé de plusieurs composés.

La spectrométrie Raman résolue spatialement met à profit les avantages particuliers offerts par la détection multicanale et les assemblages matriciels de photodiodes. L'image spectrale peut alors faire l'objet de traitements particuliers par des dispositifs électronique et informatique de mémorisation et de traitements d'images.

Ajoutons que certaines nouvelles microsondes disposent d'un système de balayage optique de l'échantillon par le spot laser lui-même. Un train de lentilles commandé par deux moteurs pas à pas déplace le spot laser en abscisse et en ordonnée, et deux codeurs optiques repèrent la position du spot

dans le champ de l'objectif. L'avantage de ce balayage par rapport à une platine de microscope motorisée est que l'échantillon demeure fixe et que le balayage se fait dans l'espace image (et non dans l'espace objet) ; on profite alors du grandissement de l'objectif du microscope. Il en résulte une meilleure précision ainsi qu'une meilleure reproductibilité des mesures.

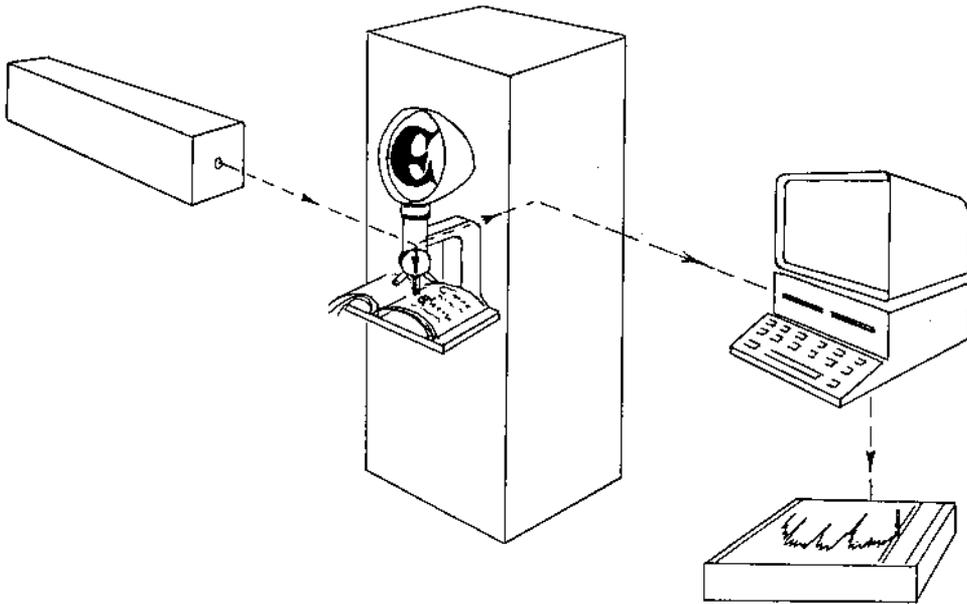


Fig. 6. Exemple de mesure in situ sur la microsonde Raman.

#### 4. CHOIX DE LA SOURCE LUMINEUSE SERVANT À L'EXCITATION

- Les mesures nécessitent l'emploi d'une source lumineuse qui doit être :
- *monochromatique* (raie de longueur d'onde unique), le faisceau excitateur étant exempt de raies parasites et de fond continu ;
  - *stable* (en longueur d'onde et en intensité), les caractéristiques de la source ne doivent pas varier pendant la durée des mesures ;
  - *ponctuelle*, le faisceau excitateur doit pouvoir être focalisé dans un très petit volume de l'échantillon permettant ainsi d'observer une diffusion Raman à partir d'une très petite quantité de matière.

##### 4.1. Source d'excitation laser

On utilisait autrefois, comme source excitatrice, le rayonnement monochromatique issu d'une lampe à vapeur de mercure munie de filtres. Actuellement, le rayonnement monochromatique employé est celui fourni par un laser. Le rayonnement laser présente en effet, toutes les propriétés qui viennent d'être énumérées :

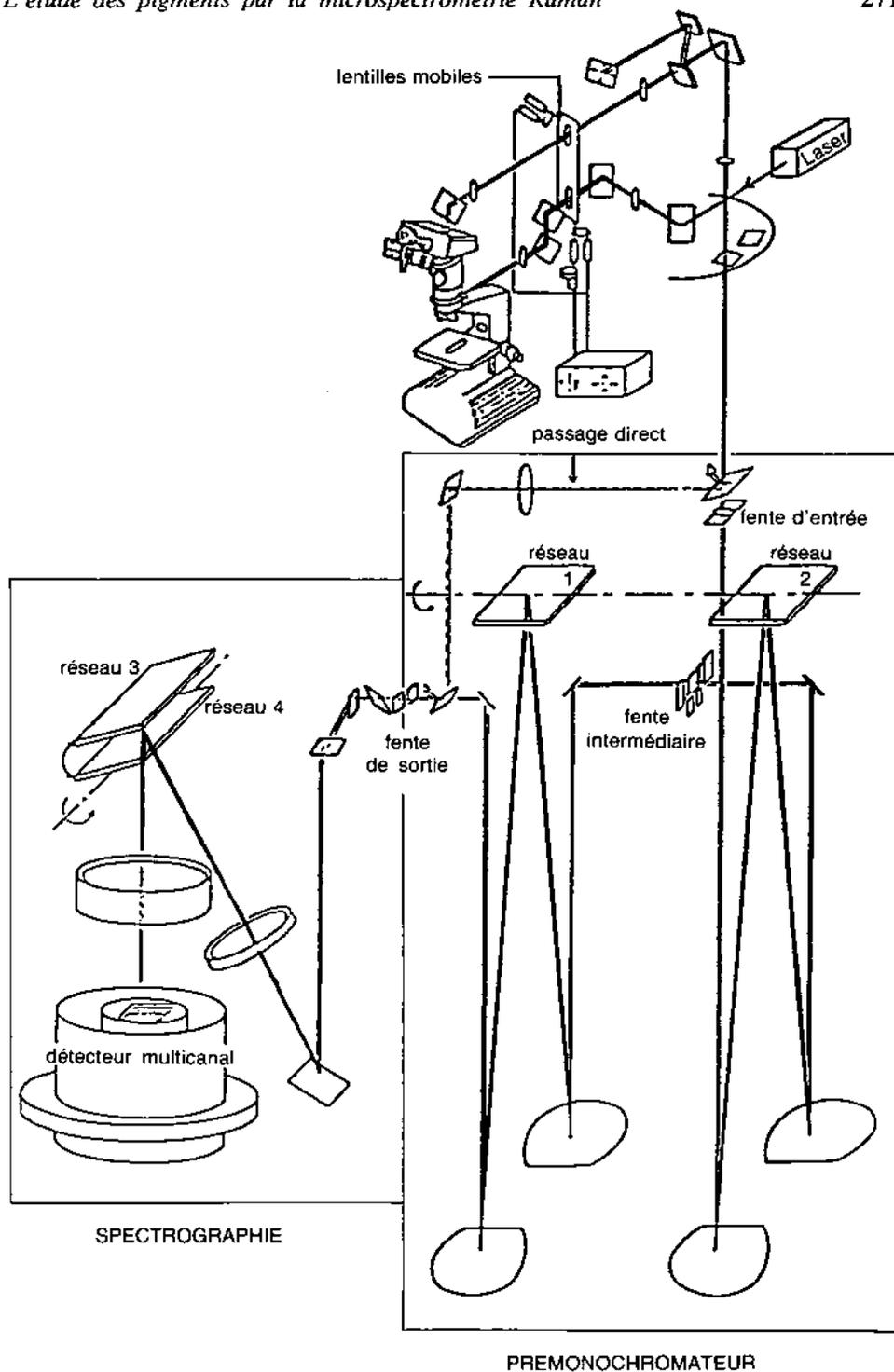


Fig. 7. Schéma de principe du microspectromètre Raman à détection multicanale (d'après la Société Dilor).

- il est émis sur une longueur d'onde (une « couleur ») bien définie aux fluctuations extrêmement faibles ;
- il est directif : le faisceau émis est quasiment parallèle, sa divergence est très faible ;
- il a une très grande brillance : on sait faire des laser de toute puissance, de la fraction de milliwatt à des impulsions géantes de plusieurs gigawatts ;
- il est cohérent, c'est-à-dire que tous les photons émis ont même fréquence, même phase, même polarisation et même direction.

Nous en rappellerons brièvement le principe de fonctionnement, en soulignant la fonction de chacun des trois éléments constitutifs indispensables d'un laser : le corps actif, la source de pompage, la cavité.

#### 4.1.1. Le corps actif

Nous avons représenté précédemment un milieu matériel par un diagramme où chaque niveau d'énergie était figuré par une ligne horizontale. On montre que les populations sur chacun de ces niveaux décroissent (exponentiellement) en fonction de l'énergie propre à chaque niveau, le niveau inférieur était le plus peuplé. Le passage d'un niveau  $E_m$  à un niveau  $E_n$  provoqué par une interaction lumière - matière, c'est-à-dire mettant en jeu un photon, peut se produire suivant des processus différents appelés transitions. Il peut y avoir absorption ou émission, émission spontanée ou émission stimulée. Dans le cas d'une transition d'émission stimulée (celle qui concerne l'émission laser), le système au niveau  $E_1$  recevant un photon d'énergie  $h\nu = E_1 - E_0$  peut en retombant sur  $E_0$  émettre deux photons ayant exactement même fréquence, même phase, même polarisation, même direction que le photon incident. L'onde incidente équivalente au photon de fréquence  $\nu$  est ainsi amplifiée par ce mécanisme, le système constituant un amplificateur de gain 2. On montre cependant qu'à la température ordinaire, l'émission stimulée ne joue qu'un rôle négligeable pour des atomes ou des ions dans le domaine visible. Pour que cette émission soit prépondérante, il est nécessaire de provoquer un déséquilibre par rapport à la distribution des populations en rendant artificiellement la population au niveau supérieur  $E_m$  plus importante que la population au niveau inférieur  $E_n$ . Cette situation énergétique anormale s'appelle « inversion de population ».

Toutes les substances ne sont pas également douées pour accepter un tel déséquilibre et on sélectionne celles qui présentent le plus de facilités pour réaliser l'amplification souhaitée. Le corps actif peut être solide (les atomes du chrome dans le rubis, ceux du néodyme dans le grenat, des semiconducteurs comme l'arséniure de Gallium), gazeux (neutres comme le Néon, ou ionisés comme l'Argon), ou liquide (des colorants organiques).

#### 4.1.2. La source de pompage

Bien que difficile à provoquer dans le domaine visible, on utilise pour réaliser cette inversion de population le procédé communément appelé « pompage ». Ce procédé consiste à soumettre le milieu matériel (le corps actif choisi) à divers phénomènes d'échanges énergétiques : irradiations à partir de sources de lumière très intenses (pompage optique), bombardement au moyen d'électrons ou de particules chargées (pompage électronique), etc.

Quel que soit le procédé de pompage utilisé, une fois réalisée l'inversion de population, l'arrivée d'un seul photon (de fréquence correspondant à la transition entre les deux niveaux sur lesquels on a réalisé cette inversion de population) déclenchera alors une avalanche de photons ayant tous même fréquence, même phase, même direction, même polarisation. Cette avalanche constitue une onde électromagnétique cohérente.

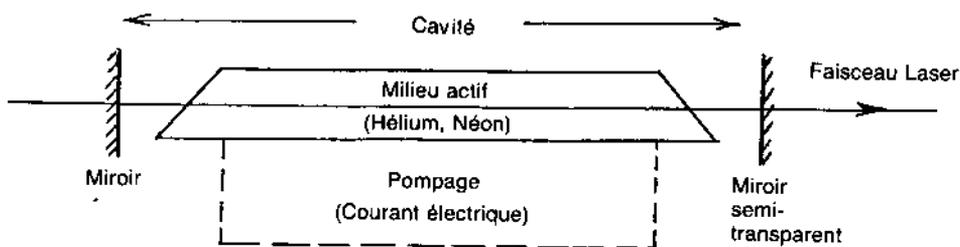


Fig. 8. Schéma de principe d'un laser à gaz.

#### 4.1.3. La cavité

Pour donner naissance à l'oscillation laser, on fait osciller l'onde lumineuse ainsi créée à l'intérieur d'une cavité. La forme et les dimensions de cette enceinte sont choisies pour favoriser un phénomène de résonance pour certaines fréquences et pour certains directions particulières du rayonnement par suite de l'existence d'ondes stationnaires.

La nécessité de favoriser une direction privilégiée et de réaliser une amplification suffisante impose le choix d'une cavité très allongée, terminée à ses extrémités par des parois réfléchissantes constituées de miroirs de grande qualité optique et parfaitement alignés. Cette cavité permet de concentrer toute l'énergie lumineuse sur un faisceau très étroit. Pour les solides, les miroirs peuvent être les surfaces mêmes de la substance active, convenablement traitées. En spectrométrie Raman, on utilise généralement des laser à gaz rare (Argon, Krypton). Ces laser présentent un gain très élevé pour plusieurs raies situées dans le domaine visible.

Les raies les plus intenses situées à 647,1 nm, 514,5 nm et 488 nm sont le plus souvent utilisées.

Il est possible aussi d'employer des laser à colorants continûment

accordables. De tels laser, dont la réalisation semble actuellement se développer, permettent d'étendre à une large gamme spectrale le choix des raies excitatrices utilisables. Nous donnons ci-dessous un exemple des nombreuses raies fournies par un laser à colorant et pouvant être utilisées en microspectrométrie Raman.

Par rapport aux sources lumineuses conventionnelles que l'on employait autrefois en spectrométrie Raman, les sources laser présentent indiscutablement d'énormes avantages :

Le premier avantage tient à la très forte intensité lumineuse que l'on obtient dans les faisceaux laser. Ce n'est pas que les laser produisent des puissances lumineuses supérieures à celles des sources conventionnelles, leurs ordres de grandeur sont en fait comparables. Mais la lumière produite par un laser est toute entière rassemblée dans un faisceau lumineux très fin et très directif, alors que celle d'une source conventionnelle est dispersée dans toutes les directions de l'espace. Cette concentration de l'énergie lumineuse dans un faible volume conduit localement à une intensité lumineuse extrêmement élevée.

Le deuxième avantage est lié à la sélectivité en longueur d'onde. Un laser émet généralement sur une longueur d'onde unique, alors que la puissance

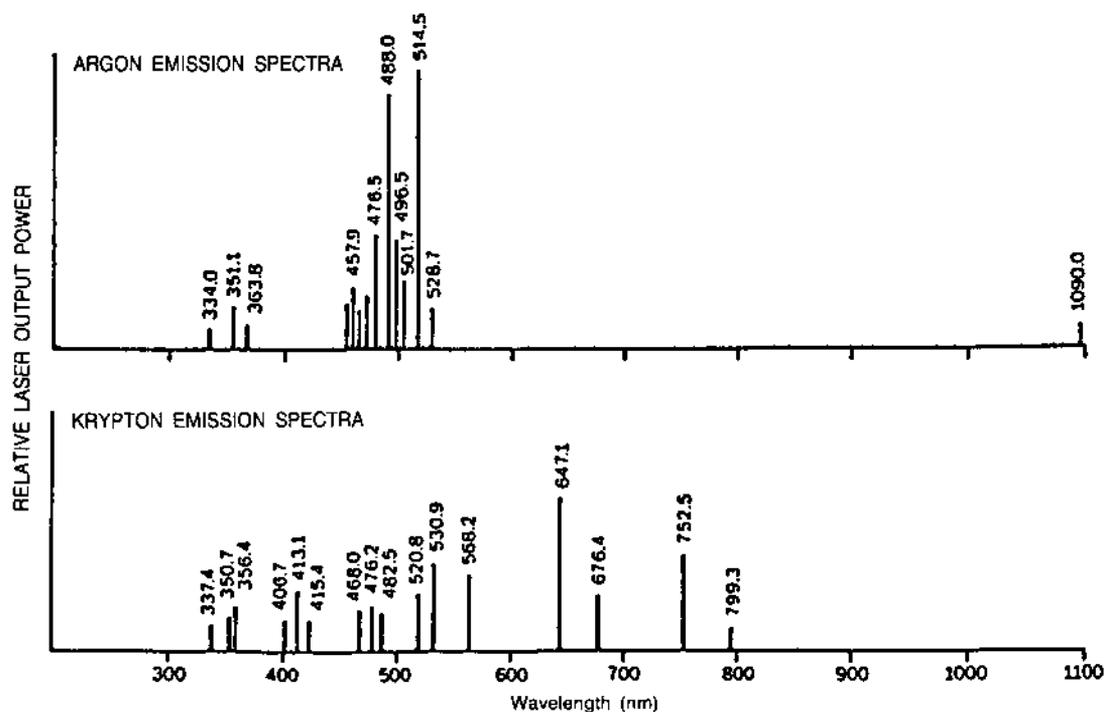


Fig. 9. Exemple de raies fournies par un laser Argon et par un laser Krypton.

lumineuse d'une source courante se trouve au contraire répartie en un certain nombre, voire en un très grand nombre de longueurs d'onde, ce qui diminue son intensité lumineuse utile pour une mesure à une longueur d'onde déterminée. En définitive, l'intensité lumineuse dont on dispose dans un faisceau laser est couramment un million de fois plus importante que dans un faisceau lumineux ordinaire. Ceci permet la réalisation de nombreuses mesures qui étaient impossibles dans les conditions ordinaires.

De plus, on est capable de contrôler la longueur d'onde émise par un laser avec une marge d'incertitude (ou largeur en longueur d'onde) mille fois plus petite que celle d'une source lumineuse conventionnelle. Il en résulte une précision bien supérieure des mesures spectroscopiques.

## 5. CHOIX DE LA RAIE EXCITATRICE

Le choix de la longueur d'onde de la lumière irradiant l'échantillon à analyser est guidé par plusieurs considérations :

- l'intensité de la lumière diffusée croît, en première approximation, comme la quatrième puissance de la fréquence, ce qui tendrait à faire choisir la longueur d'onde excitatrice la plus courte possible ;
- les raies fournies par les laser n'ont pas toutes la même intensité. Le choix se porte généralement, nous l'avons vu, sur les raies fondamentales les plus intenses ;
- si la raie excitatrice choisie se trouve au voisinage d'une bande d'absorption électronique de l'échantillon, il peut en résulter un effet Raman de résonance. Cet effet de résonance se traduit par une forte exaltation des raies Raman (pouvant aller jusqu'à un facteur  $10^6$ ). Celles-ci correspondent aux vibrations du chromophore, c'est-à-dire la partie de la molécule qui est impliquée dans la transition électronique. Cette propriété permet d'obtenir, avec des espèces très complexes comme les molécules biologiques, des spectres relativement simples et spécifiques du chromophore excité. Il est ainsi possible d'observer sélectivement avec différentes radiations excitatrices appropriées, la présence de différents chromophores absorbant à des longueurs d'onde caractéristiques au sein d'une même espèce ou d'un mélange de plusieurs espèces. Ce phénomène présente un très grand intérêt pratique lors de l'étude de substances colorées, possédant des bandes d'absorption dans le spectre visible.

Aussi est-il particulièrement instructif pour l'analyse des états électroniques excités, de tracer pour chaque mode de vibration le profil d'excitation, c'est-à-dire la courbe expérimentale qui représente l'évolution de l'intensité Raman en fonction de la fréquence de la radiation excitatrice.

Cette courbe permet de choisir ensuite la raie excitatrice la plus appropriée à la détectivité la meilleure possible. Nous en fournissons ici deux exemples :

### 1<sup>er</sup> exemple

#### *Spectre Raman du Cinabre (ou Sulfure de Mercure $\alpha$ HgS)*

Deux spectres ont été obtenus à partir du même échantillon. Le premier résulte de l'excitation de l'échantillon à l'aide de la radiation 514,5 nm fournie par un laser à Argon ionisé. Le spectre obtenu présente une raie de faible intensité située à  $255\text{ cm}^{-1}$ . Cette raie Raman correspond à un mode de vibration  $A_1$  du cristal HgS totalement symétrique, c'est-à-dire pour lequel l'édifice polycristallin conserve malgré sa déformation tous les éléments de symétrie qu'il possédait au repos. Ce mode de vibration est toujours actif en Raman.

En excitant le même échantillon à l'aide de la radiation 647,1 nm fournie par un laser Krypton, la raie à  $255\text{ cm}^{-1}$  que l'on observe sur le spectre Raman est beaucoup plus intense. Cette raie excitatrice dont la longueur d'onde est proche d'un maximum d'absorption, provoque un effet Raman de résonance qui se traduit par une très forte augmentation de l'intensité de la raie Raman à  $255\text{ cm}^{-1}$ .

Par un choix judicieux de la fréquence de l'excitation, on peut ainsi accroître considérablement la sensibilité de la méthode. Celle-ci permet alors la détection de quantités infimes de *Cinabre*, par exemple dispersées au sein d'un autre composé plus abondant.

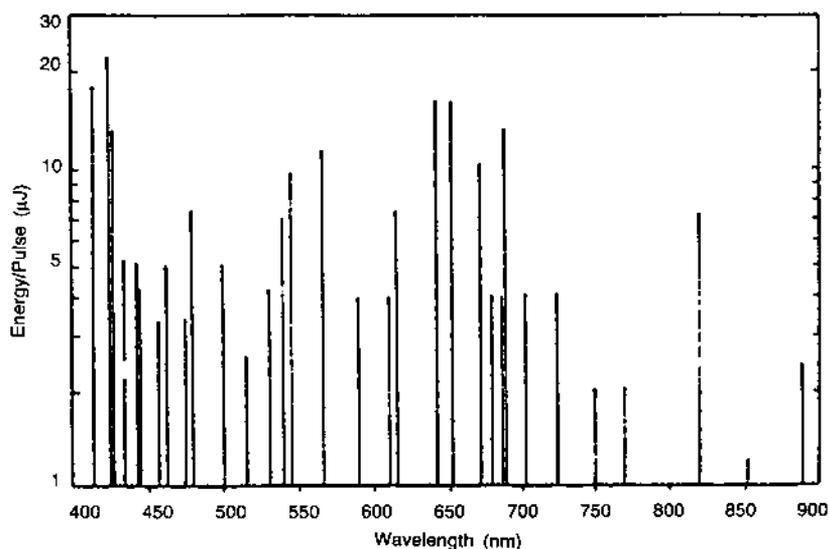


Fig. 10. Raies excitatrices obtenues en utilisant un laser à colorants. Typical output from LN105 pumped by LN1000.

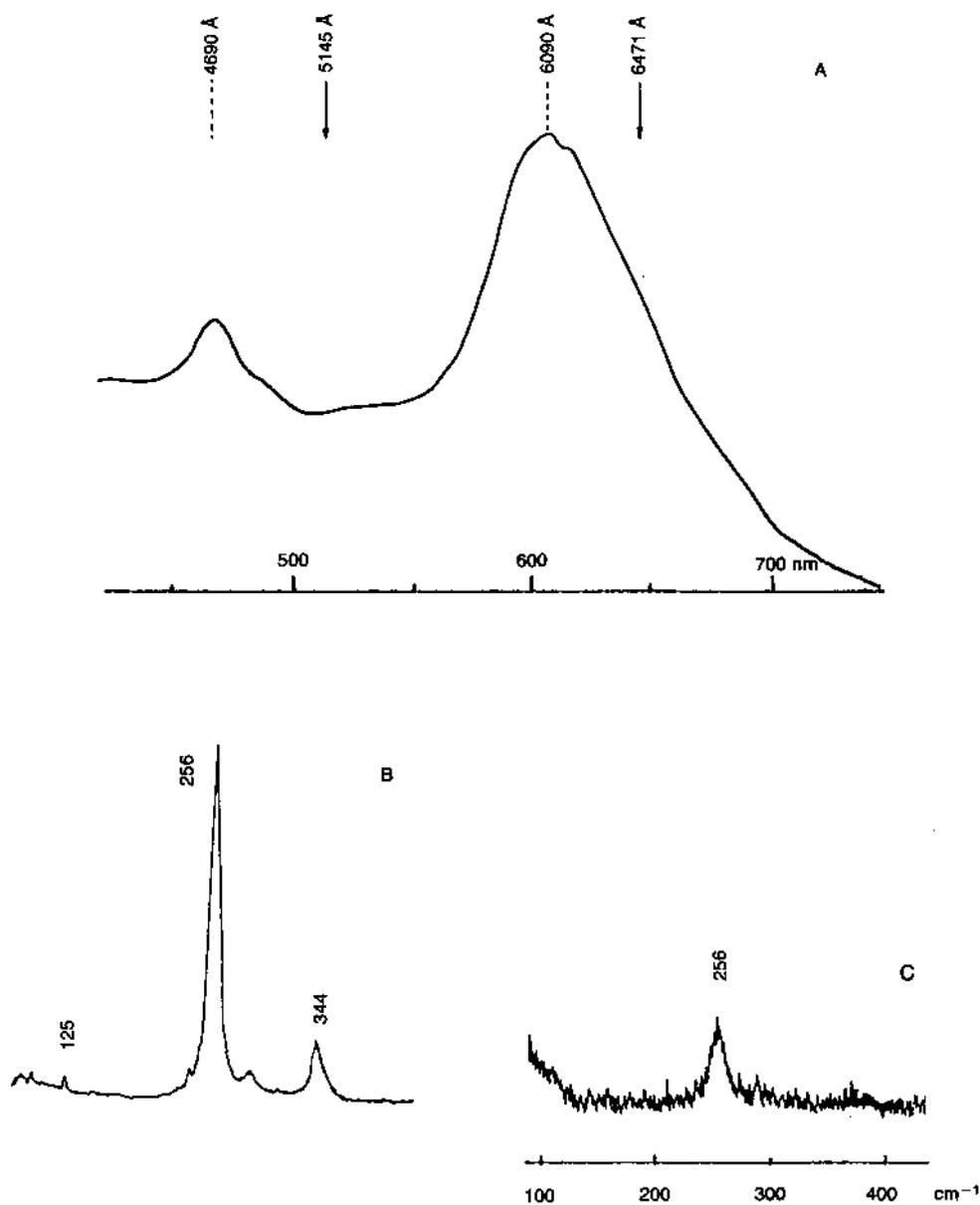


Fig. 11. Spectres du Cinabre (ou Sulfure de mercure à HgS)

- A — Spectre d'absorption visible (les flèches indiquent la position en longueur d'onde des raies excitatrices laser utilisées en spectrométrie Raman ; en pointillé, sont indiqués les maxima observés en réflexion diffuse).
- B — Spectre Raman obtenu en utilisant la raie excitatrice  $\lambda = 647,1$  nm d'un laser Krypton.
- C — Spectre Raman obtenu à l'aide de la raie excitatrice  $\lambda = 514,5$  nm d'un laser Argon.

*2<sup>ème</sup> exemple**Spectre Raman de la Lazurite*

(ou Alumino-Silicate alcalin :  $(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}]_2(\text{Al SiO}_4)_6$ )

On présente ici les spectres Raman obtenus à partir d'un même échantillon de Lazurite bleue à l'aide des raies excitatrices 457,9 nm, 514,5 nm et 647,1 nm. Sur chacun des spectres on observe une raie Raman intense située à  $548 \text{ cm}^{-1}$ , et une autre de moindre intensité à  $1.096 \text{ cm}^{-1}$ . Ces raies correspondent à la transition électronique de l'ion chromophore  $\text{S}^{3-}$ , la raie à  $1.096 \text{ cm}^{-1}$  étant un harmonique de la raie fondamentale ( $2 \times 548$ ). On observe que ces raies sont plus intenses lorsque l'échantillon est excité par les raies à 514,5 nm et 457,9 nm. Cette exaltation des raies correspond à un effet de résonance de l'ion chromophore  $\text{S}^{3-}$ . De la même manière, la raie Raman située à  $586 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la transition électronique de l'ion chromophore  $\text{S}^{2-}$  n'apparaît distinctement sur les spectres que lorsque l'échantillon est excité par la raie laser à 457,9 nm. Là encore, un effet de résonance propre à l'ion chromophore  $\text{S}^{2-}$  exalte l'intensité de cette raie Raman.

Le choix de la fréquence d'excitation peut donc modifier sensiblement l'allure des spectres. Il permet toujours une investigation plus approfondie de l'échantillon à analyser.

Cet avantage est cependant limité dans son application par les obstacles suivants :

- il n'est pas toujours possible de disposer de la raie excitatrice appropriée. La recherche d'un effet de résonance peut nécessiter l'emploi de plusieurs laser à moins que l'on ne dispose d'un laser à colorants continûment accordable ;
- dans les conditions de résonance, la radiation excitatrice peut provoquer par absorption un échauffement important de l'échantillon voire sa décomposition photochimique. On peut y remédier soit en diminuant la puissance du faisceau exciteur, soit lorsque la quantité d'échantillon dont on dispose est suffisante, en renouvelant continuellement et rapidement la zone soumise à l'irradiation laser. Plusieurs dispositifs peuvent être alors utilisés : cellules en rotation rapide pour les liquides, disques tournants pour les solides ;
- l'effet Raman de résonance s'accompagne souvent d'un phénomène de fluorescence. Cette fluorescence, générée quand on excite un échantillon au voisinage de sa bande d'absorption, se superpose sur les spectres aux raies Raman et peut gêner considérablement les mesures en masquant presque entièrement les raies que l'on cherche à observer. On peut remédier dans une certaine mesure à cet inconvénient, en diminuant une fois encore la puissance du faisceau exciteur.

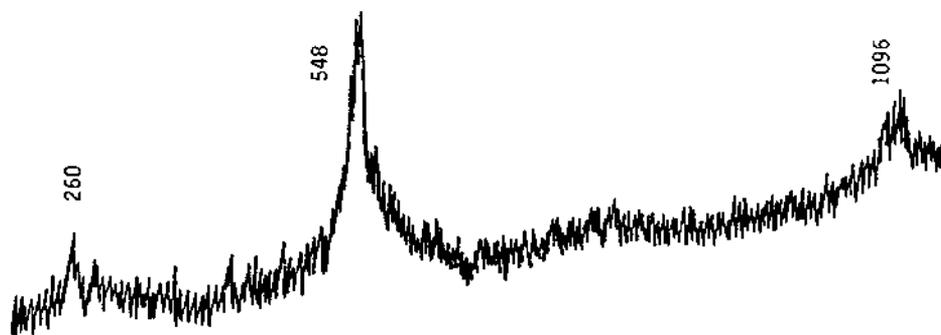


Fig. 12a. Spectre Raman d'un échantillon de Lazurite.  
Raie excitatrice utilisée  $\lambda = 647,1$  nm.

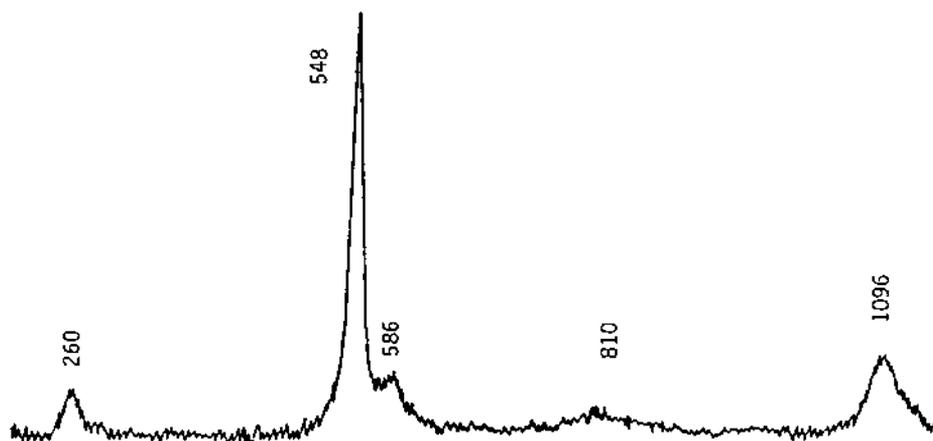


Fig. 12b. Spectre Raman du même échantillon de Lazurite.  
Raie excitatrice utilisée  $\lambda = 514,5$  nm.

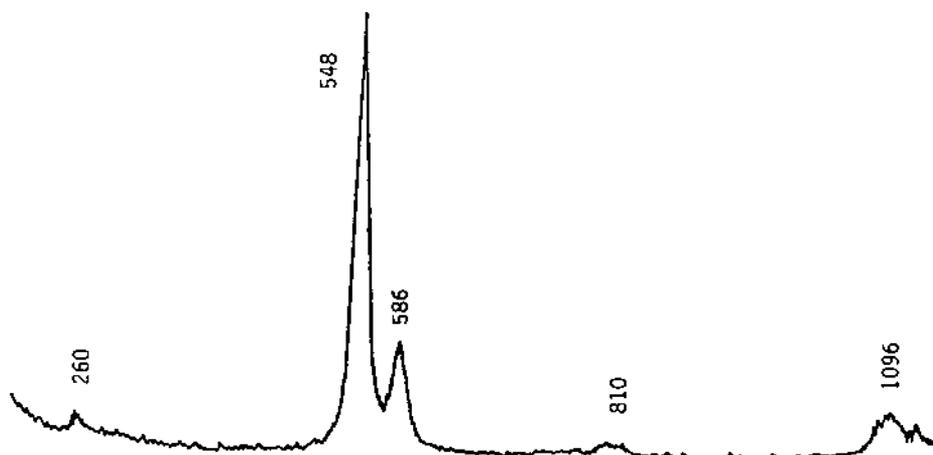
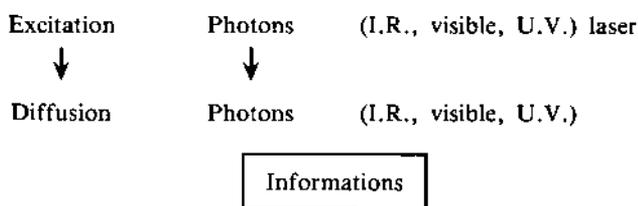


Fig. 12c. Spectre Raman du même échantillon de Lazurite.  
Raie excitatrice utilisée  $\lambda = 457,9$  nm.

*Analyse de micro-échantillons par spectrométrie Raman laser*



Caractérisation des espèces moléculaires

Localisation spatiale

Zone analysée  $1\ \mu \rightarrow 100\ \mu$

Résolution spatiale  $1\ \mu$

Profondeur d'analyse  $1\ \mu \rightarrow$  quelques  $\mu$

Limite de détection  $10^{-8}\text{g} \rightarrow 10^{-12}\text{g}$

## 6. EXEMPLES D'APPLICATIONS

Les exemples que nous donnons ici ne sont présentés que pour illustrer quelques cas d'application de la méthode à l'étude de couches picturales, en vue de l'identification des composés présents et de leur caractérisation.

Certains composés colorés présentent, comme nous l'avons vu, pour une raie excitatrice donnée, un effet Raman de résonance qui permet de les identifier beaucoup plus facilement que d'autres composés dont les modes de vibrations sont faiblement actifs en Raman.

L'identification d'un composé présent même en très faible quantité dans un mélange reste, au demeurant, le meilleur atout de la microspectrométrie Raman.

L'exploration ponctuelle qu'elle autorise permet l'identification d'impuretés ou d'inclusions microscopiques qui peut servir à caractériser certaines couches picturales.

Quelques exemples sont donnés pour montrer que les mesures peuvent dans certains cas être réalisées « in situ » et/ou à travers un matériau transparent de surface, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un prélèvement ou de pratiquer une coupe, lesquels sont toujours dommageables pour l'œuvre conservée. Dans tous les autres cas, un prélèvement de dimensions de quelques dizaines de micromètres suffit aux besoins de l'analyse microspectrométrique. Ce micro-échantillon est prélevé sous la loupe binoculaire à l'aide d'une fine aiguille de tungstène et emprisonné entre deux lames de verre au milieu d'une rondelle de papier gommé pour son transport sur le lieu de l'analyse. La mesure se fait à l'air libre et ne nécessite, on l'a vu, aucune préparation particulière de l'échantillon.

On ne présente ici que des analyses comparatives, c'est-à-dire dont l'interprétation repose essentiellement sur la comparaison du spectre obtenu avec des spectres de référence (mesurés à partir de standards). Une interpréta-

tion plus complète des spectres donnant l'explication théorique des effets observés, c'est-à-dire leur traduction en modes de vibrations ou en degré de polarisabilité moléculaires, aurait nécessité d'autres développements qui n'auraient pu être donnés que d'une façon trop incomplète. Le lecteur pourra s'il le désire, se reporter aux ouvrages spécialisés dont quelques titres sont donnés dans la bibliographie.

### 6.1. Spectres Raman de pigments ou de colorants

#### Exemples d'application

- Blancs de craie
- Blancs de plomb
- Jaune d'orpiment
- Carbonates de cuivre bleu et vert
- Acétate de cuivre ou Vert-de-gris
- Rouge de garance

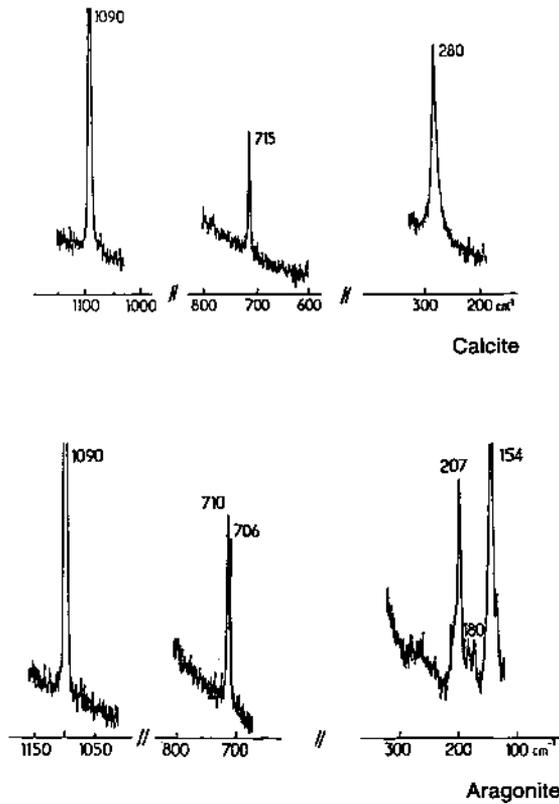


Fig. 13. Spectres Raman de Carbonate de Calcium (CaCO<sub>3</sub>) permettant l'identification de deux formes cristallines différentes : Calcite ou Aragonite. (D'après H.J.-B., Laboratoire d'Application Jobin-Yvon).

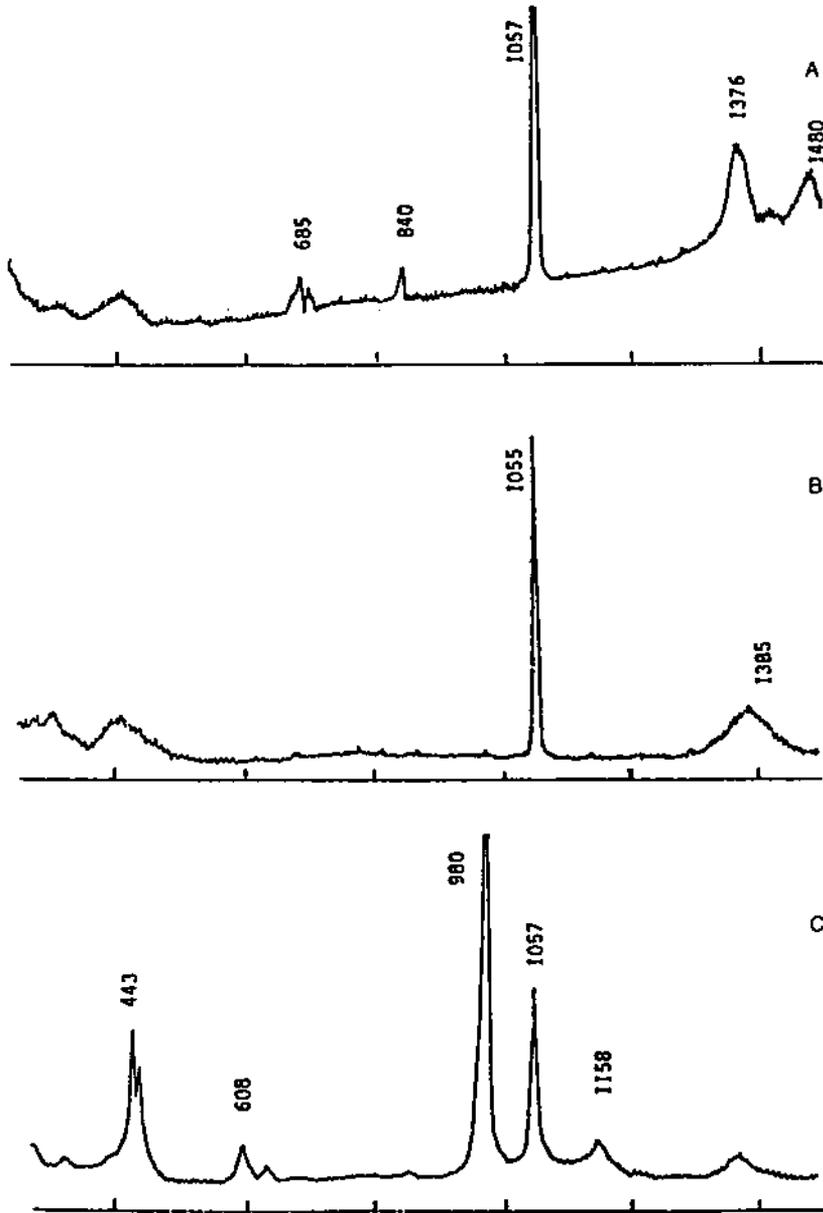


Fig. 14. Spectres Raman de différents blancs de plomb

a — Cérusite ( $\text{Pb CO}_3$ ),

b — Hydro-Cérusite ( $2 \text{ Pb CO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ),

c — Anglésite ( $\text{Pb SO}_4$ ).

Les spectres de blancs de plomb sont présentés séparément, mais le plus souvent on rencontre le mélange de deux, voire des trois formes présentées.

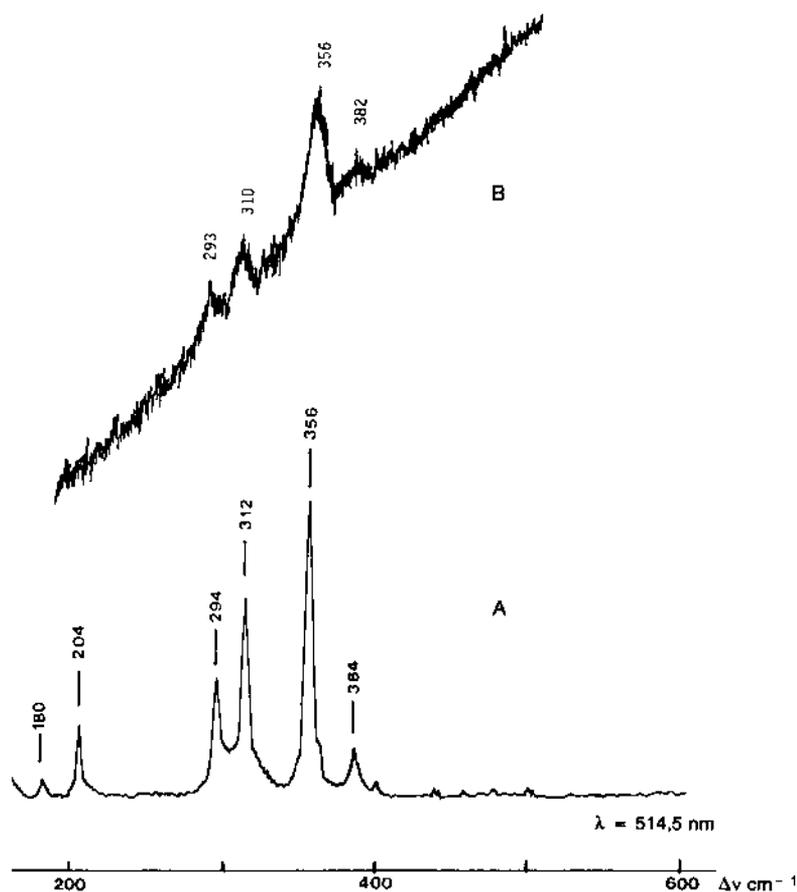


Fig. 15. Identification d'orpiment jaune ( $As_2S_3$ ) dans la peinture d'un fragment de masque mortuaire égyptien (Nécropole de Mirgissa, Nubie soudanaise, XIII<sup>e</sup> Dynastie).

A — Spectre Raman d'un échantillon d'orpiment

B — Spectre Raman obtenu sur la couche picturale jaune du masque

Avec la participation de B. GRATIEN, Institut d'Égyptologie, Université de Lille III.

## 6.2. Exemples d'identifications de pigments employés dans des peintures murales

Dans l'étude des peintures murales, la présence du support (ou intonaco) généralement constitué de matériaux argileux, peut entraver beaucoup les mesures. L'abondance de calcite, par exemple, gêne l'observation de raies de diffraction (ou de bandes d'absorption infrarouge) de faible intensité, caractéristiques de composés présents en plus faibles quantités. L'exploration ponctuelle que permet la microspectrométrie Raman facilite le choix de zones favorables aux mesures et par suite la détection de pigments dans des couches picturales de très faible épaisseur en moyenne. En outre, certains composés colorés présentent dans certaines conditions un effet Raman de résonance qui

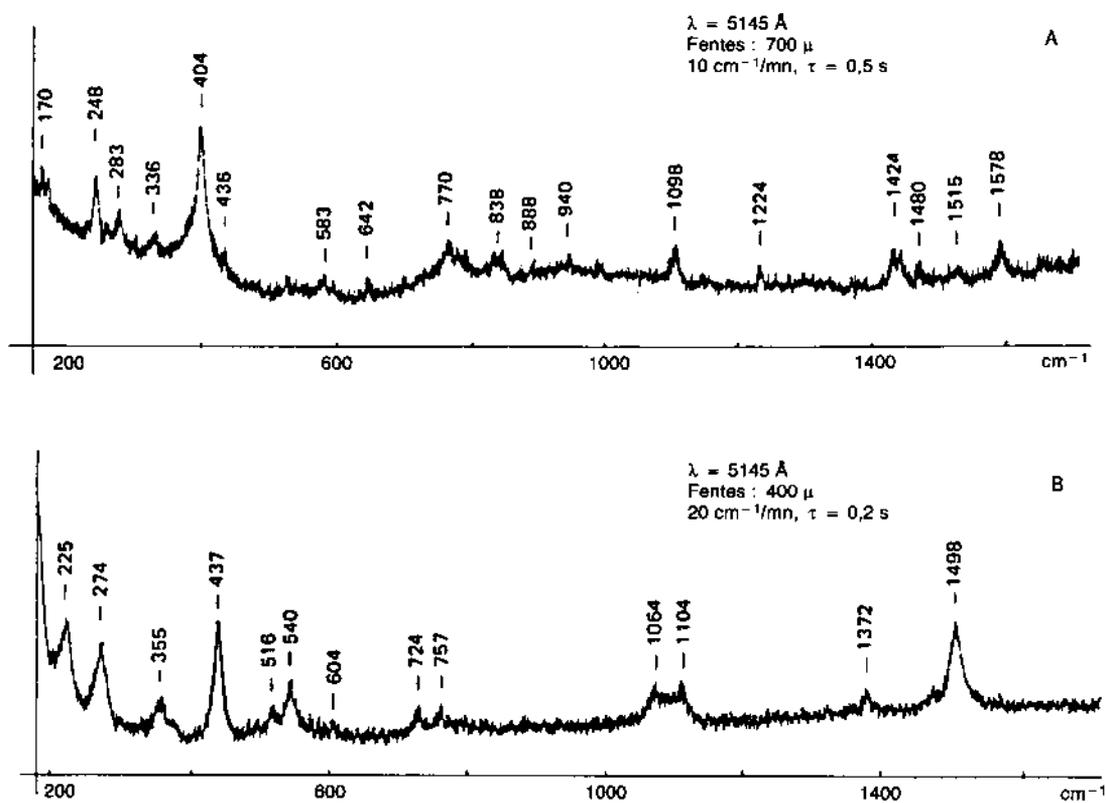


Fig. 16. Spectres Raman de deux pigments à base de carbonate de cuivre.

A — Bleu d'azurite :  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

B — Vert malachite :  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

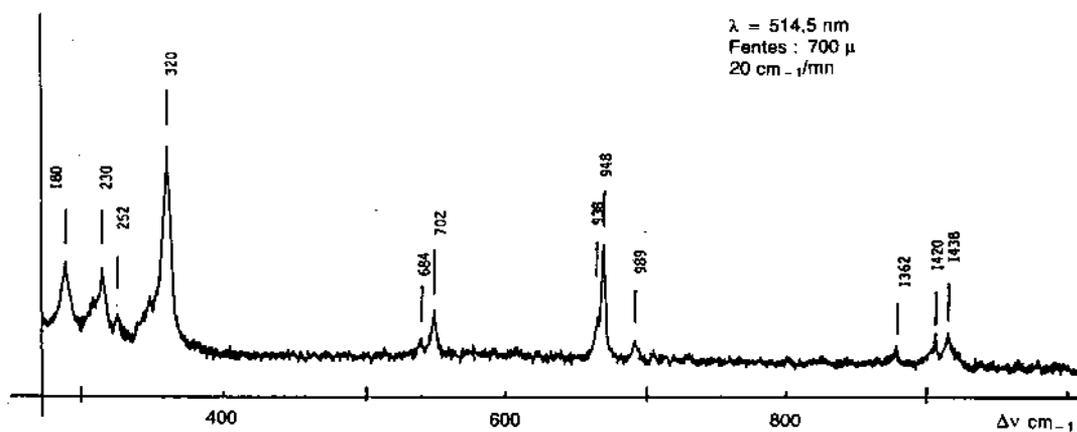


Fig. 17. Spectre Raman du Vert-de-gris (acétate de Cuivre).

permet de les identifier beaucoup plus facilement que d'autres composés aux modes de vibrations plus faiblement actifs.

a — Spectre Raman d'un micro-échantillon de peinture murale « bleu Maya »

b — Spectre Raman d'un échantillon d'indigo.

### 6.3. Exemples d'identifications de pigments employés dans les peintures des manuscrits ornés du Moyen Âge

Les fragiles enluminures des manuscrits médiévaux sont généralement de très petites dimensions. Sur ces « miniatures » ne peuvent être réalisés, quand ils sont autorisés, que d'infimes prélèvements ne mettant pas en danger la bonne conservation des couches picturales. Les exemples présentés montrent que de tels micro-prélèvements, invisibles à l'œil nu, peuvent cependant être analysés. Le résultat de ces analyses apporte de précieuses informations sur la nature des pigments, des charges minérales ou des liants picturaux utilisés. On observera que, même dans le cas de couleurs composées, les différents constituants du mélange ont pu être déterminés.

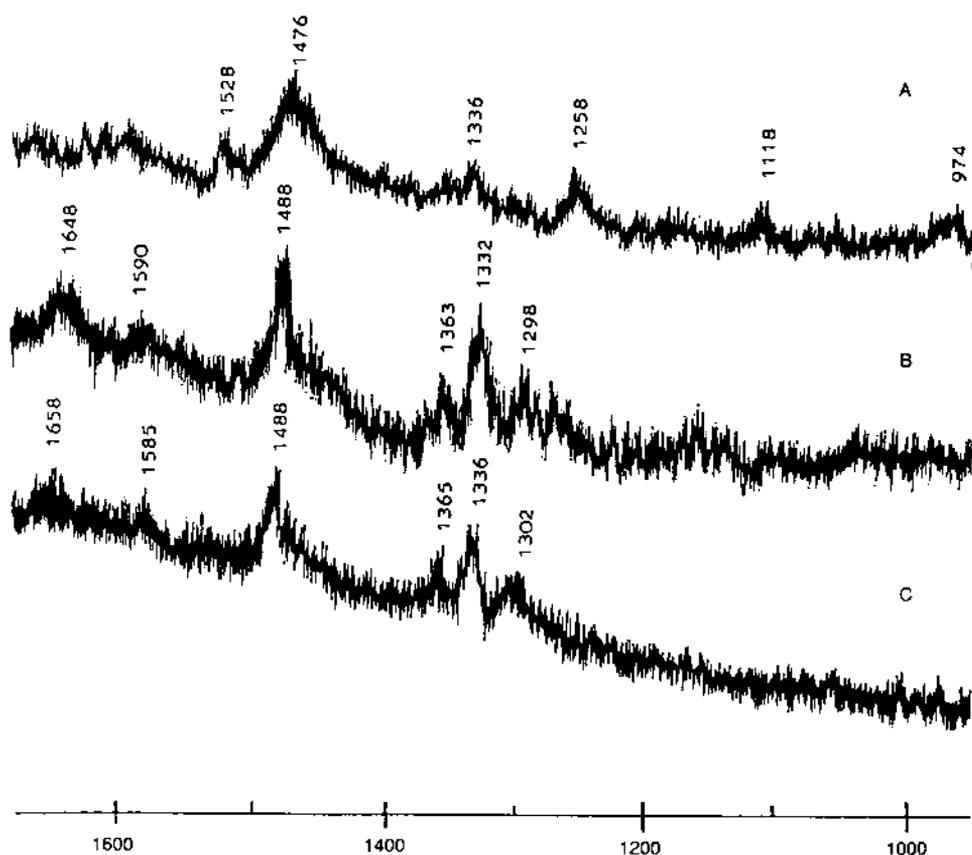


Fig. 18. Spectres Raman des composés de la garance.  
A — Purpurine ; B — Alizarine ; C — Laque de garance.

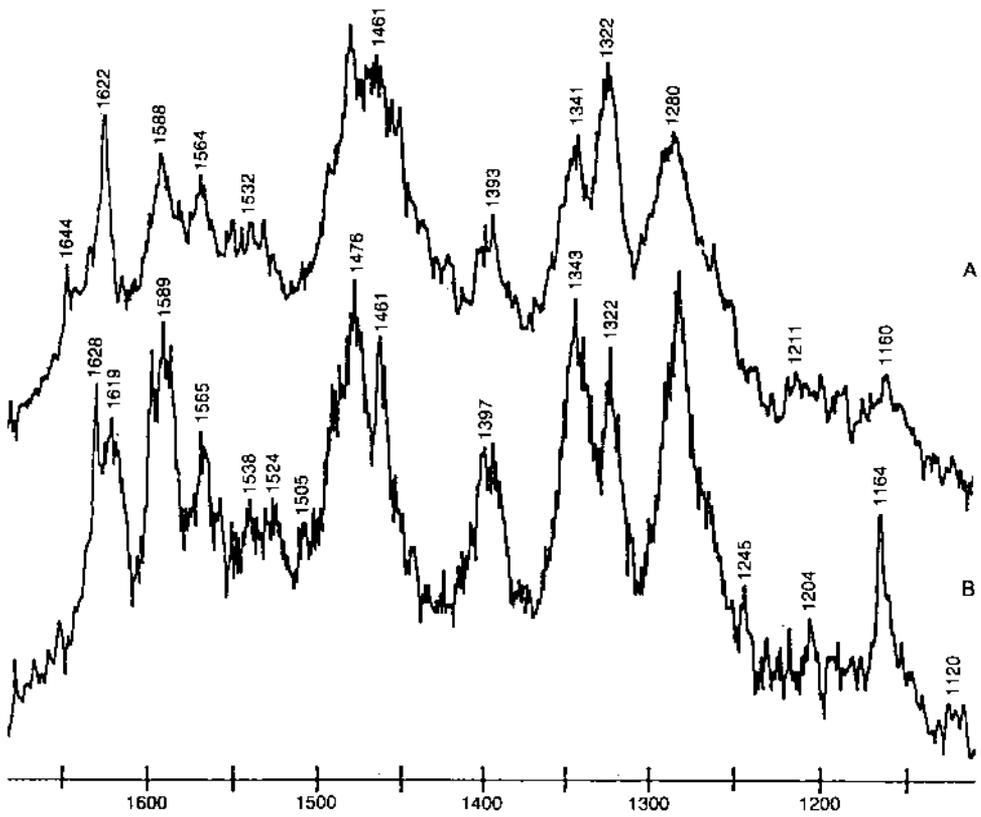


Fig. 19a. Identification du colorant rouge d'une tranchefile d'une reliure ancienne (après extraction d'un brin d'une longueur d'un centimètre). (D'après V. Guichard).  
 A — Tranchefile rouge (XIII<sup>e</sup> s.) ; B — Échantillon de référence d'alizarine.

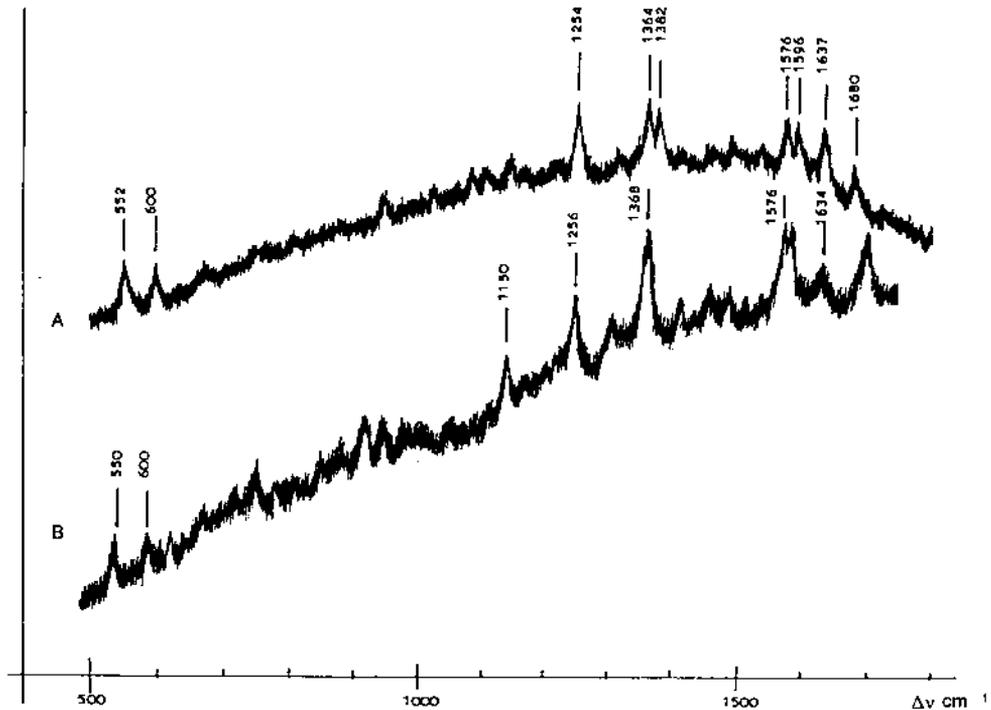


Fig. 19b. Identification dans un fragment de peinture murale « bleu Maya » d'un colorant indigo fixé sur une argile (Palygorskite).

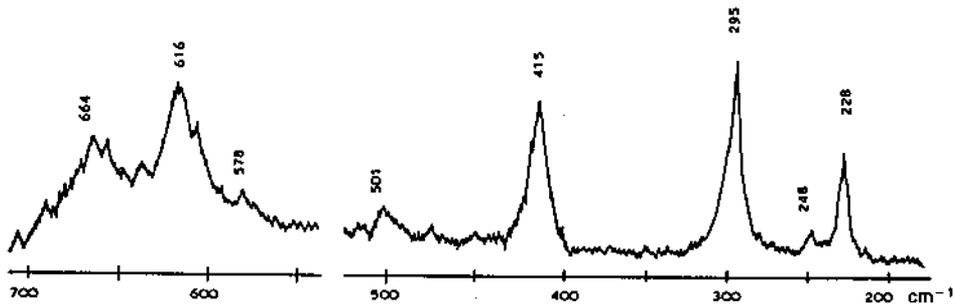


Fig. 20. Identification par microspectrométrie Raman d'un grain d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans un fragment de peinture murale de couleur rouge provenant de Stabies (Pompéi). Le choix de la longueur d'onde de la source excitatrice (raie 632,8 nm d'un laser He/Ne) favorise l'exaltation des raies 228  $\text{cm}^{-1}$ , 295  $\text{cm}^{-1}$ , 415  $\text{cm}^{-1}$  (effet de résonance Raman).

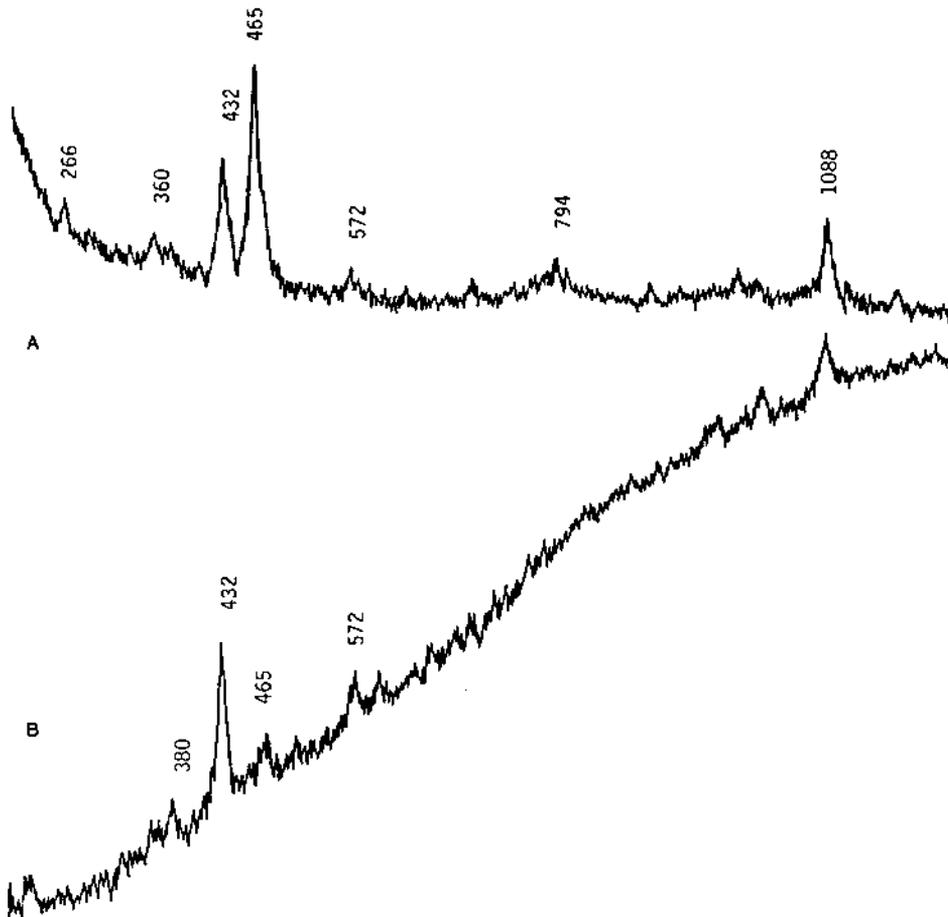


Fig. 21. Spectres Raman de bleus égyptiens (Cuprorivaite)  
 A — Échantillon de référence de bleu égyptien (Collection Forbes)  
 B — Fragment de peinture murale bleue (Karnak).  
 En collaboration avec le Centre Franco-Égyptien des temples de Karnak, Mission permanente du CNRS en Égypte.

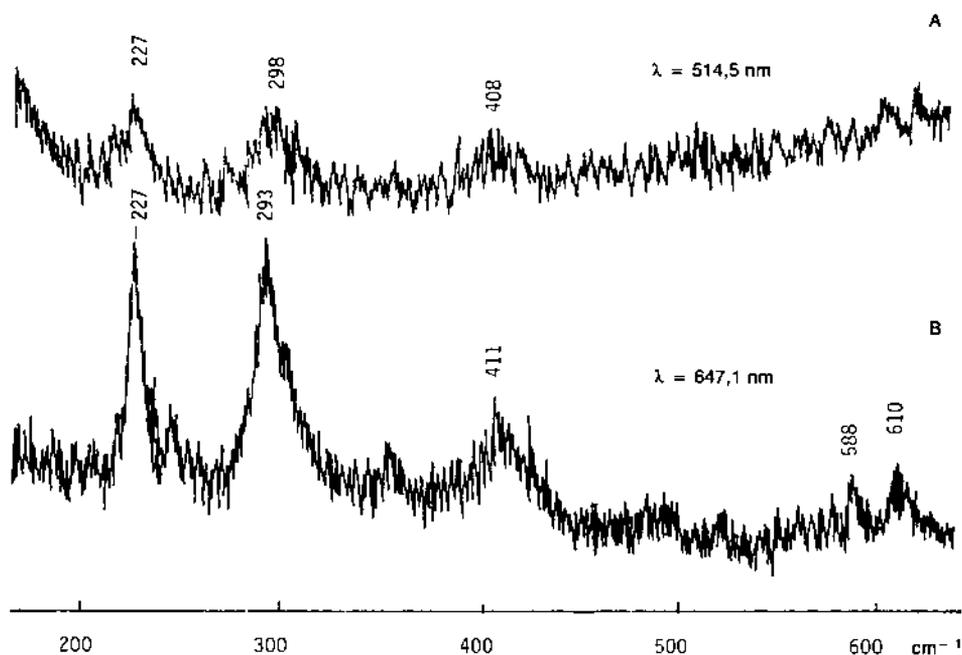


Fig. 22. Spectres Raman d'ocres rouges (Oxyde de fer)  
 A — Fragment de peinture murale ocre rouge (Karnak).  
 B — Échantillon de référence d'ocre rouge ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

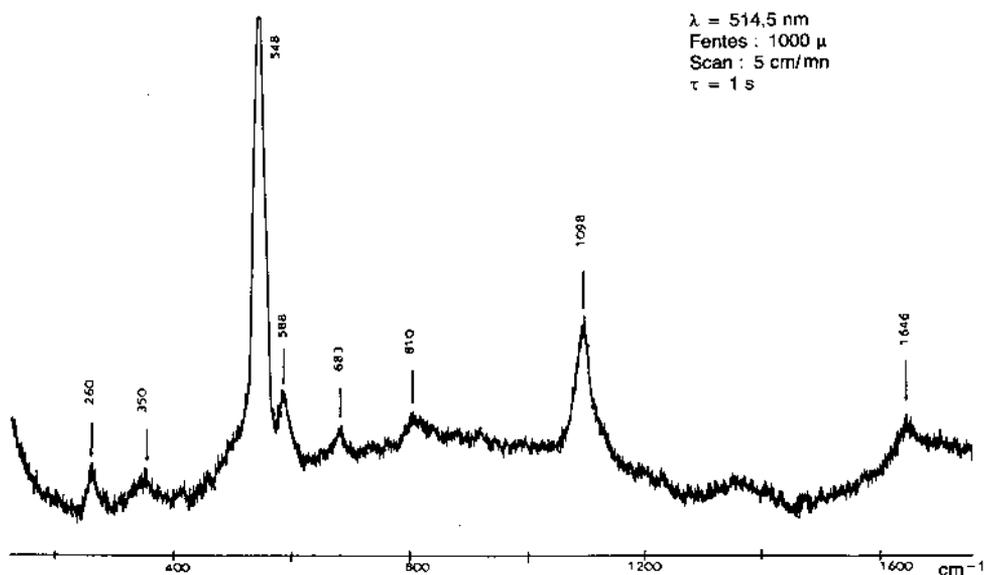


Fig. 23. Spectre Raman d'un échantillon de couche picturale bleu clair, montrant les raies caractéristiques du bleu de lapis-lazuli (Échantillon n° 20 : Ms. 12199, Folio 63 verso, lettre peinte de type C).

#### 6.4. Identification d'impuretés minérales dans un bleu de lapis-lazuli

Certaines impuretés minérales que l'on trouve parfois associées au lapis-lazuli peuvent être significatives du gisement d'origine de cette roche assez peu répandue.

L'identification de certaines inclusions dans des gemmes peut aider à leur authentification. De telles mesures ne peuvent être entreprises, à l'évidence, que par des méthodes non destructives.

#### 6.5. Identification par microspectrométrie Raman de produits de corrosion sur un bracelet en cuivre provenant d'une tombe royale de Suse du III<sup>e</sup> millénaire.

L'étude des chlorures basiques de cuivre par spectrométrie de vibration semble fournir un moyen plus facile de les distinguer que la diffraction X.

Deux de ces composés, l'atacamite et la paratacamite, répondant à la formule  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , très proches en diffraction X, se discernent en Raman,

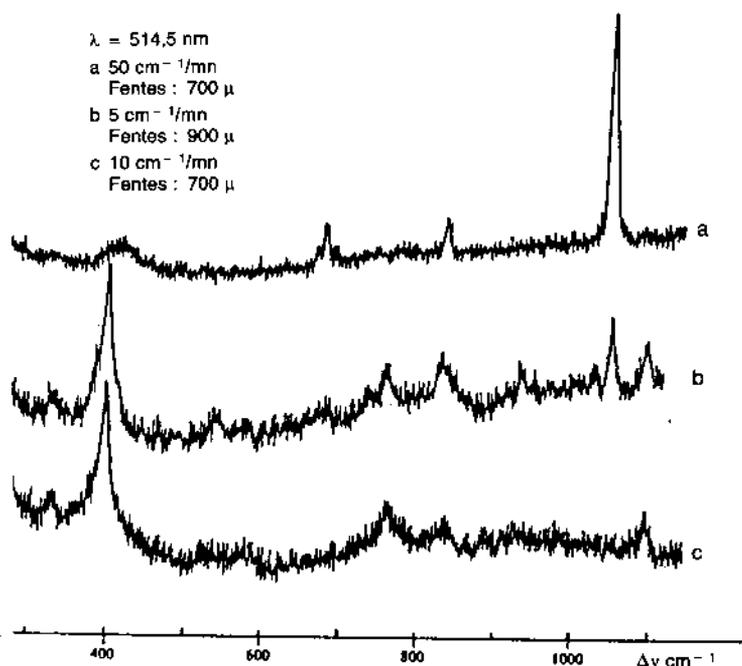


Fig. 24. Spectre Raman d'un mélange d'azurite bleue ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ) et de blanc de plomb ( $\text{Pb CO}_3$ )

a. Échantillon de référence de blanc de plomb (coll. Dærner 1.04.3) ; b. Lettre ornée bleue d'une page de bréviaire, XV<sup>e</sup> siècle (ms fragment n° 511, Archives départementales du Cher) ; c. Échantillon de référence d'azurite (coll. E.W. Forbes).

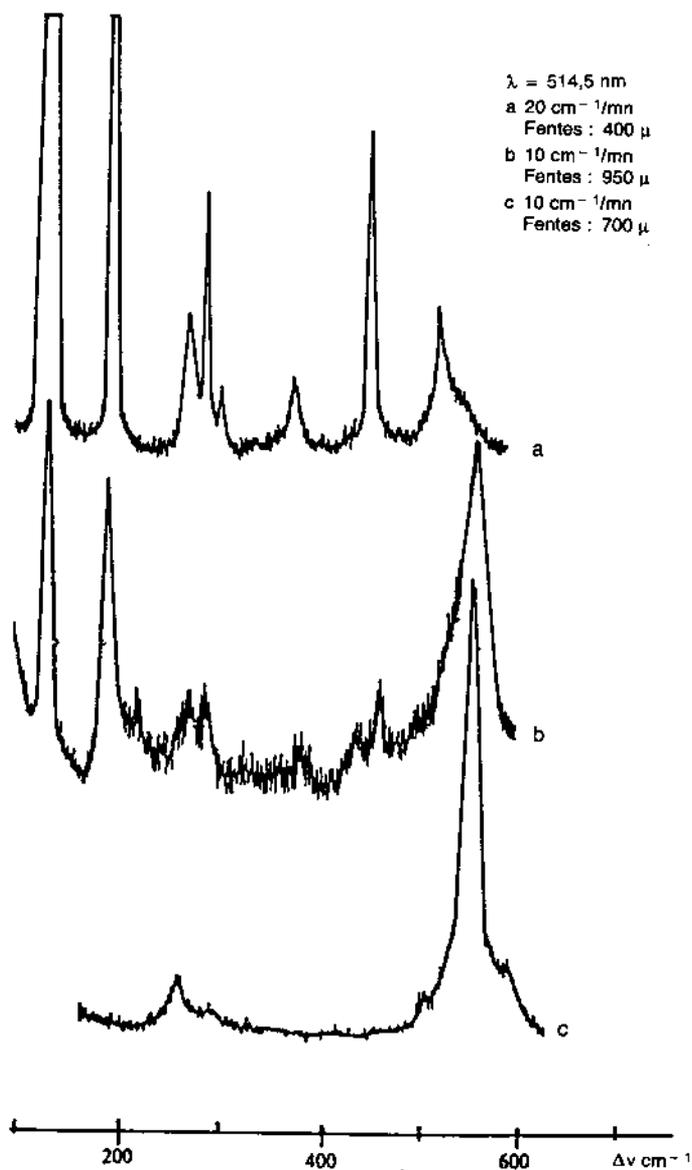


Fig. 25. Spectre Raman d'un mélange de bleu de lapis-lazuli  $((\text{Na}, \text{Ca})_8 [(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2 (\text{Al Si O}_4)_6])$  et de jaune d'étain  $(\text{Pb}_2 \text{SnO}_4)$ .  
*a.* Échantillon de référence de jaune d'étain ; *b.* Lettre ornée verte d'une page de missel, XV<sup>e</sup> siècle (ms fragment n° 512/1, Archives départementales du Cher) ; *c.* Échantillon de référence de bleu de lapis-lazuli (coll. E.W. Forbes).