

La photoluminescence révèle l'origine du blanc de plomb de Léonard de Vinci

Résumé L'exploration, de l'échelle de l'atome à celle du tableau, des pigments utilisés dans les peintures anciennes permet d'obtenir des informations précieuses sur les procédés des peintres du passé. L'analyse par spectrométrie et micro-imagerie de photoluminescence du pigment blanc de plomb, un des matériaux les plus importants de la Renaissance, fournit ainsi des indices sur certaines pratiques de Léonard de Vinci.

Mots-clés Pigments historiques, Léonard de Vinci, blanc de plomb, procédés anciens, photoluminescence.

Utilisé en peinture depuis l'Antiquité, le pigment « blanc de plomb » devient omniprésent dans les palettes des peintres à partir du Moyen Âge, jusqu'à son interdiction au XX^e siècle en raison de sa toxicité. C'est l'un des matériaux les plus importants de l'histoire de la peinture, et un des principaux pigments de la palette de Léonard de Vinci (1452-1519). Chimiquement, ce pigment est un carbonate de plomb composé de deux phases cristallines : la cérusite (Cer) PbCO_3 et l'hydrocérusite (HCer) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ [1]. Leur stabilité dépend du pH, la cérusite se formant en conditions acides ($\text{pH} < 6$), tandis que l'hydrocérusite est stable à des pH plus alcalins ($8 < \text{pH} < 10$).

Contrairement à la plupart des pigments anciens, qui étaient naturels, le blanc de plomb était fabriqué via un procédé complexe basé sur la corrosion du plomb métallique [2]. Hérité de l'antiquité gréco-romaine, ce procédé a été peu modifié jusqu'à l'essor de la chimie moderne au XIX^e siècle. Différentes qualités de pigment étaient produites et vendues à des prix très différents. Dans un de ses carnets, Léonard de Vinci indique ainsi l'achat de deux blancs de plomb différents, dont l'un est 30 % plus cher (figure 1). Deux procédés de traitement du blanc de plomb étaient utilisés à cette époque : un broyage du pigment brut dans du vinaigre, et l'exposition du pigment au soleil. Aujourd'hui, retrouver les marqueurs de ces procédés au sein des œuvres d'art et proposer des hypothèses quant aux propriétés conférées à la peinture par ces traitements doit permettre d'obtenir de nouvelles informations sur les pratiques picturales des artistes du passé.

La photoluminescence pour révéler la chimie du blanc de plomb

La plupart des travaux analytiques sur le blanc de plomb ont jusqu'alors été réalisés par diffraction des rayons X (DRX) [3]. Mais cette méthode nécessite de longs temps d'acquisition et peut induire des endommagements sous le faisceau X. Ainsi, le développement de nouvelles sondes analytiques est un enjeu important pour les sciences du patrimoine. Nous nous sommes tournés vers les propriétés de photoluminescence (PL) du blanc de plomb afin d'identifier des signatures de la synthèse du pigment, des procédés post-synthèse, et son utilisation par l'artiste.

La photoluminescence est une propriété mettant en jeu deux étapes successives dans l'interaction entre la lumière et la matière. La première (l'excitation) est l'absorption d'un photon lumineux par un atome ou une molécule, les faisant passer de leur état électronique fondamental à un état excité instable de plus haute énergie. Très rapidement, l'environnement de

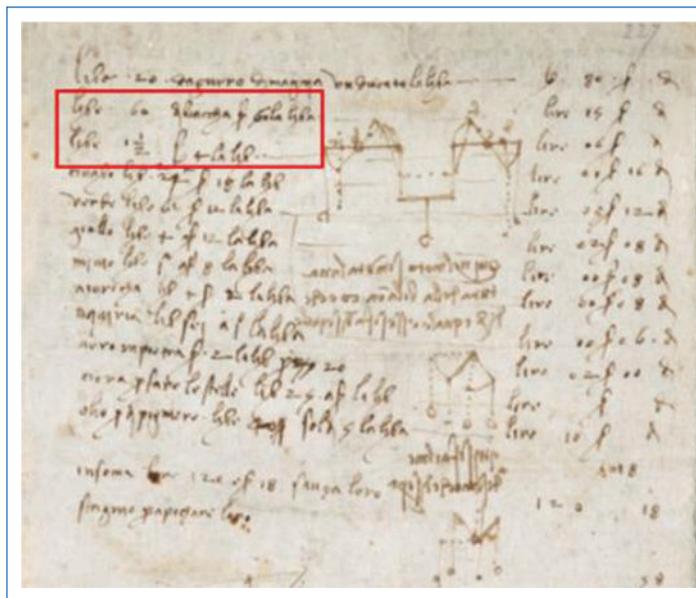


Figure 1 - Détail d'une commande par Léonard de Vinci de deux qualités de blanc de plomb (rectangle rouge) à des prix différents. Manuscrit Arundel 263. © British Library.

l'espèce excitée se distord, ce qui abaisse légèrement son énergie, avant qu'elle retourne à son état initial en émettant un photon de lumière d'énergie plus faible (plus grande longueur d'onde) que celle du photon incident.

Les deux phases constitutives du blanc de plomb absorbent toutes deux la lumière UV à des énergies de photons supérieures à 4,5-5 eV. Cette absorption est due aux ions Pb^{2+} (configuration $6s^2$) de la matrice, faisant passer un électron $6s$ dans une orbitale $6p$. Sous excitation vers 5 eV, le blanc de plomb émet une PL dans le visible vers 2,8 eV (dans le bleu) pour Cer et 2,1 eV (dans l'orange) pour HCer (figure 2a) [4]. Cette émission, située à beaucoup plus basse énergie que l'excitation, ne peut pas correspondre au retour direct de Pb^{2+} excité (noté Pb^{2+*}) à son état fondamental. Le mécanisme est plus complexe et fait intervenir à la fois les ions Pb^{2+} et leurs voisins CO_3^{2-} [4]. Le mécanisme proposé, schématisé sur la figure 2b, fait intervenir trois étapes. Considérons une paire d'ions $\text{Pb}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$ de Cer ou HCer. L'ion Pb^{2+*} excité transfère un électron dans une orbitale antiliante de l'ion CO_3^{2-} voisin, donnant une paire $[\text{Pb}^{3+}-\text{CO}_3^{3-*}]$. L'ion CO_3^{3-*} , de forme plane comme l'ion CO_3^{2-} , se stabilise en se repliant en forme de « parapluie » (figure 2b). Le retour à l'état fondamental du système s'effectue en transférant un électron de l'ion CO_3^{3-*} à l'ion Pb^{3+} avec émission de lumière visible, redonnant ainsi la paire dans son état initial [4].

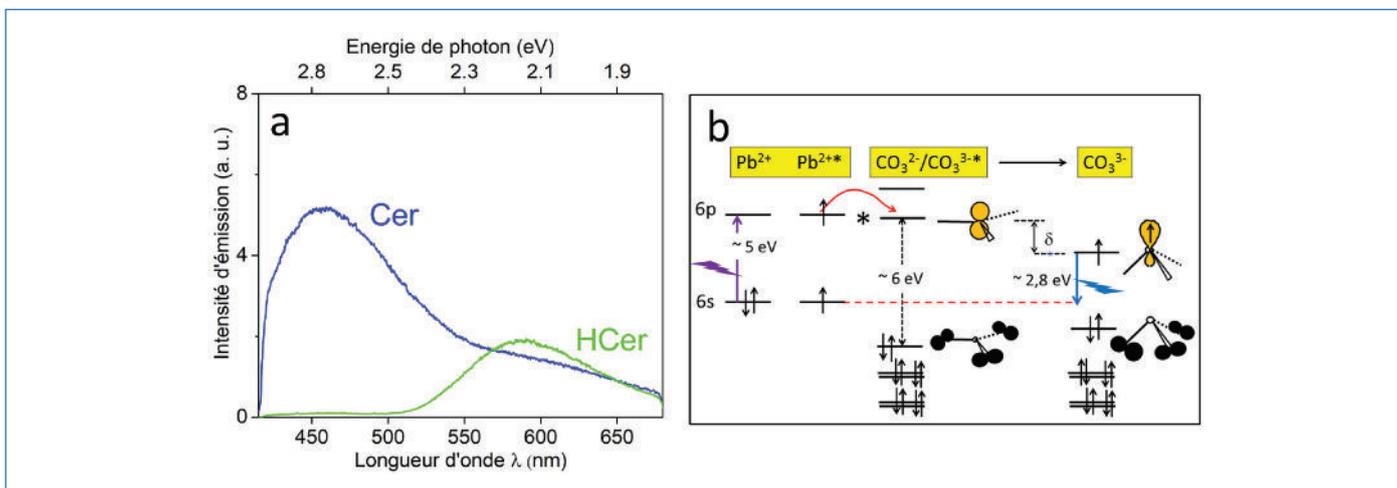


Figure 2 - Photoluminescence du blanc de plomb : a) spectres PL à température ambiante de Cer et HCer excités à 5 eV ; b) diagramme simplifié des orbitales atomiques de Pb^{2+} et des orbitales moléculaires des ions CO_3^{2-} et CO_3^{3-*} illustrant le mécanisme de transfert de charge à l'origine de l'émission dans le visible.

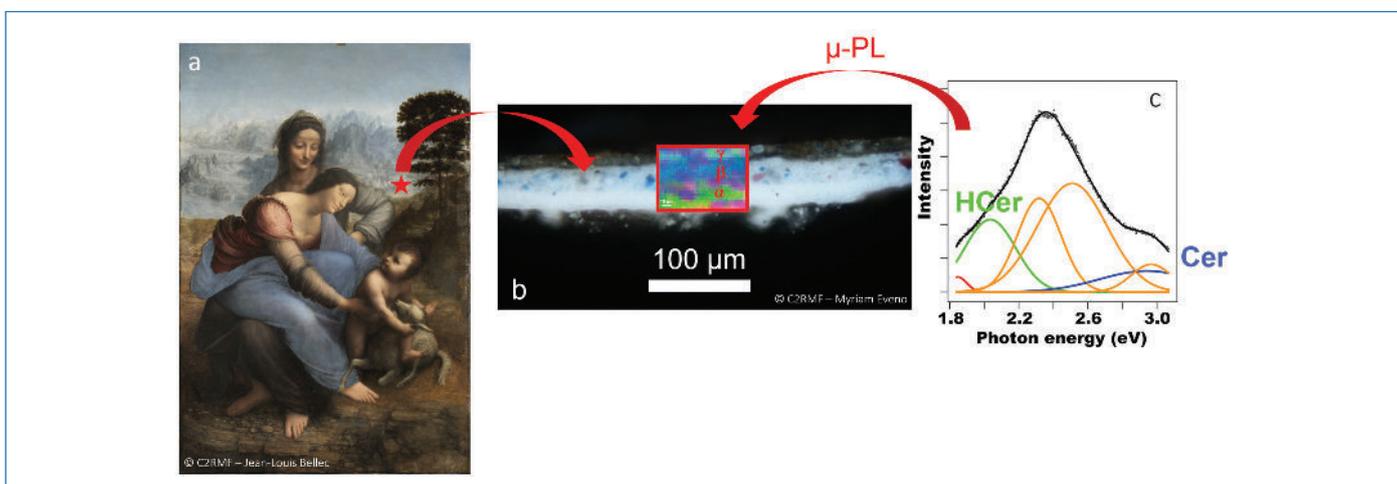


Figure 3 - a) *La Vierge et l'Enfant avec Sainte Anne* de Léonard de Vinci (Musée du Louvre, © C2RMF). L'étoile rouge indique l'emplacement du micro-prélèvement. b) Image de microscopie optique de la section de l'échantillon, avec une portion de cartographie PL en fausses couleurs superposée à l'image visible. c) Ajustement moyen des spectres PL pour la couche β ; les composantes rouge, bleue et verte correspondent aux bandes d'émission cartographiées en b).

Stratigraphie d'une couche picturale par luminescence

Peu de micro-prélèvements sont possibles sur des tableaux aussi précieux que ceux de Léonard de Vinci, mais ils permettent de révéler la stratigraphie des couches picturales. La figure 3a montre *La Vierge et l'Enfant avec Sainte Anne*, peint entre 1503 et 1519, ainsi que l'image par microscopie optique de la section d'un prélèvement effectué dans une zone bleutée du tableau (étoile sur la figure 3a). On y distingue deux couches de peinture, notées α et β sur la figure 3b, toutes deux composées principalement de blanc de plomb.

La composition du blanc de plomb de ces couches a été analysée par spectroscopie et micro-imagerie PL (μ -PL) au synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette). Sous excitation à 250 nm (5 eV), les spectres PL des pixels de chaque couche ont été ajustés et décomposés en plusieurs bandes (figure 3c). Les amplitudes des bandes dues aux émissions de Cer et HCer ont été cartographiées et combinées en une image RGB (rouge-vert-bleu) en fausses couleurs, superposée à l'image microscopique de la figure 3b. Le contraste de l'image montre que la couche inférieure α présente une signature dominée par l'émission de HCer vers 2,03 eV, tandis que la couche médiane β présente une signature dominée par la bande d'émission de Cer

à 2,9 eV. Léonard a donc bien utilisé deux qualités distinctes de blanc de plomb dans un même tableau [5].

Nous avons confirmé ces résultats en déterminant les concentrations en HCer et Cer dans ces couches par DRX à haute résolution angulaire au synchrotron ESRF (Grenoble). Cette analyse a révélé que la couche supérieure β est plus riche en cérosite ((HCer)/(HCer+Cer) = 46 ± 2 w%) que la couche α (65 ± 2 w%). De plus, la couche β est composée de cristallites de tailles nanométriques. Ces caractéristiques de la couche β pourraient indiquer que le peintre a employé un procédé post-synthèse de broyage du pigment dans le vinaigre, qui a pour effet de redissoudre les cristallites de HCer et de faire précipiter des micro-cristallites de Cer, plus stables à pH acide [5].

Faire du bleu avec du blanc

Pourquoi peindre une couche avec des cristallites de si petites tailles ? En plus de son art, Léonard de Vinci est réputé pour ses études de nombreux phénomènes naturels. Ainsi, dans son manuscrit *Leic*, écrit vers 1506-1510, il montre une compréhension très précoce de la façon dont la couleur bleue du ciel est liée à la présence de particules dans l'atmosphère : « *J'affirme que l'azur que nous voyons dans l'atmosphère n'est*

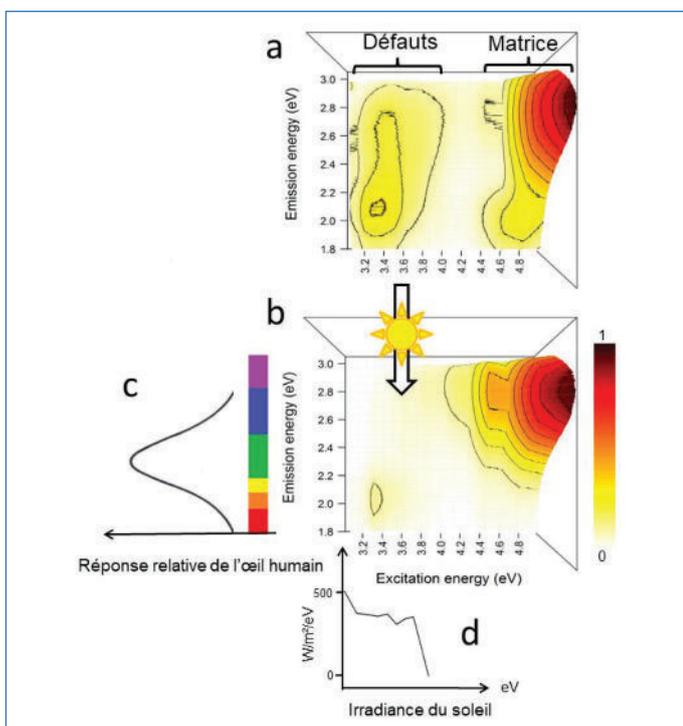


Figure 4 - Représentation 2D du spectre PL de la cérusite avant (a) et après (b) illumination prolongée par le simulateur solaire, avec en abscisse l'énergie des photons absorbés et en ordonnée l'énergie des photons émis. c) Courbe de sensibilité de l'œil humain. d) Limite haute énergie du spectre solaire. L'émission intense à 2,8 eV et excitée à 5 eV correspond à la PL de la matrice cérusite. La PL excitée vers 3,2-3,6 eV est due à des défauts atomiques du carbonate de plomb. L'émission correspondante, bien que peu intense, s'étale de 2 à 2,8 eV, dans une zone de sensibilité optimale de l'œil humain. Cette émission a quasiment disparu après excitation prolongée de ces défauts par le simulateur solaire.

pas sa couleur propre, mais est causé par une humidité chaude qui s'évapore en particules très petites et invisibles et qui est frappée par les rayons du soleil et devient lumineuse [...]».

Pour prouver sa théorie, il utilise le blanc de plomb, mais en précisant qu'il faut utiliser un pigment d'une qualité particulière : « [...] mais elle doit être très fine et bien moulue ». Nous avons vérifié qu'un blanc de plomb composé de cristallites de dimensions nanométriques (< 100 nm) possède des propriétés de diffusion Rayleigh, processus dépendant de la longueur d'onde en λ^{-4} , en sorte que la lumière bleue est diffusée beaucoup plus efficacement que la lumière rouge, communiquant une forte teinte bleutée au matériau [5].

Un coup de soleil pour blanchir le pigment

Dans son fameux *Traité de la Peinture*, Léonard conseille d'employer un autre procédé pour traiter le pigment blanc de plomb, mais sans en donner la raison : « Mettez le blanc dans un pot de terre [...] et laissez-le au soleil sans le toucher pendant plus de deux jours [...] ».

Un tel procédé ne pouvant pas induire de modification structurale ou de changement de composition du pigment, nous sommes penchés sur l'émission dans le visible. La figure 4 montre l'effet d'une illumination sur la PL de la cérusite. L'irradiation a été effectuée dans une enceinte reproduisant une illumination solaire à l'air libre. Avant illumination, la cérusite montre une PL excitée vers 3,3-3,6 eV, qui apparaît dans la zone de sensibilité maximum de l'œil. Cette excitation particulière est due à des défauts atomiques de la matrice Cer, qui absorbent les UV solaires [5] (figure 4a). Cette absorption et cette PL ont disparu après illumination prolongée. Seule subsiste une légère émission vers 2,1 eV, donc dans une zone de plus faible sensibilité de l'œil humain (figure 4b et c). Ainsi, l'illumination solaire prolongée aurait pour effet d'annihiler les défauts atomiques du carbonate de plomb. Si un œil exercé peut percevoir une légère nuance verdâtre du pigment, celle-ci disparaît après exposition au soleil.

La spectroscopie et la micro-imagerie de photoluminescence présentent ainsi une sélectivité, une sensibilité et une résolution qui permettent de fournir de nouveaux indices sur les procédés des peintres du passé. Des progrès restent cependant nécessaires, par exemple pour éliminer la contribution de la photoluminescence des composés organiques (liants, vernis) qui se superpose à celle des composants inorganiques et complexifie ainsi considérablement la déconvolution des spectres.

- [1] E. Welcomme, P. Walter, E. van Elslande, G. Tsoucaris, Investigation of white pigments used as make-up during the Greco-Roman period, *Appl. Phys. A*, **2006**, 83, p. 551-556.
- [2] V. Gonzalez, G. Wallez, T. Calligaro, D. Gourier, M. Menu, Synthesizing lead white pigments by lead corrosion: new insights into the ancient manufacturing processes, *Corr. Sci.*, **2019**, 146, p. 10-17.
- [3] V. Gonzalez et al., Synchrotron-based high angle resolution and high lateral resolution X-ray diffraction: revealing lead white pigment qualities in old masters paintings, *Anal. Chem.*, **2017**, 89, p. 13203-211.
- [4] V. Gonzalez, D. Gourier, T. Calligaro, K. Toussaint, G. Wallez, M. Menu, Revealing the origin and history of lead-white pigments by their photoluminescence properties, *Anal. Chem.*, **2017**, 89, p. 2909-18.
- [5] V. Gonzalez et al., Microchemical analysis of Leonardo da Vinci's lead white paints reveals knowledge and control over pigment scattering properties, *Sci. Rep.*, **2020**, art. 21715.

Victor GONZALEZ¹, chercheur postdoctorant (Marie Skłodowska-Curie grant), et **Didier GOURIER**², professeur émérite.

¹Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM, CNRS UMR 8531), ENS Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.

²Chimie-ParisTech-PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) et Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Paris.

* victor.gonzalez@ens-paris-saclay.fr ; didier.gourier@chimieparistech.psl.eu

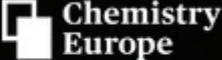


EurJIC
European Journal of Inorganic Chemistry



Wöhler
Vereinigung für Anorganische Chemie

Call for Nominations:
**EurJIC-Wöhler
Young Investigator Prize**



Chemistry
Europe

European Chemical
Societies Publishing

Deadline : March 30, 2023

• <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/hub/journal/10990682c/eurjicwoehleryounginvestigatorprize>