

Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman

Philippe Colomban

Summary

Non-destructive remote Raman spectrometry analysis of antique ceramics

Certification by leading experts is generally made on the basis of stylistic analysis and on a personal feeling forged through the five senses. More objective proofs are mandatory. We demonstrate the utility of Raman spectroscopy as a technique for the characterisation of ancient ceramics. Easy discrimination is made from the spectra of the body crystalline phases, the nanosized pigments and from the spectral components of the enamel (glaze, paint and glaçure). However, silicate glasses are built with more or less connected SiO_4 tetrahedron. The addition of fluxing ions breaks the Si-O linkages and the degree of (de)polymerisation is determined by the relative intensity of the Si-O bending and stretching modes. The components of these Raman massifs are well correlated to the glass structure and hence to the used technology. Selected porcelains, celadons, stonewares, faiences, potteries and glasses representative of the different production technologies used in the Asian, Islamic and European worlds were studied.

Mots-clés

Archéologie, céramiques, verre, pigments, Raman.

Key-words

Archaeology, ceramics, glass, pigments, Raman.

Aussi compétent soit-il, l'avis d'un expert reste subjectif. Une analyse scientifique, neutre et rapide est désirable. Une certification objective est maintenant possible dans de nombreux cas grâce aux progrès de la spectroscopie Raman, une spectroscopie optique permettant d'analyser sans contact la matière. Les prodigieux développements des systèmes de détection CCD et des micro-ordinateurs rendent la technique efficace pour une analyse des matériaux utilisés dans le domaine des arts et de la culture : pierres (semi)précieuses, pigments picturaux, verres et céramiques. Les dernières générations de spectromètres, avec leur source laser incorporée, sont transportables au cœur des musées ; l'appareil vient à la pièce alors qu'autrefois un transport de l'objet vers le laboratoire – ou un prélèvement – était indispensable. La diffusion Raman est une méthode d'analyse déjà très utilisée pour l'étude des systèmes complexes : microélectronique, composites pour l'aviation et l'espace, systèmes biologiques...

La diffusion Raman

La spectroscopie Raman, du nom du physicien indien qui publia les premières expériences sur l'analyse de liquides dans les années 30 – l'application aux solides fut faite quasi simultanément par Y. Rocard, le père du ministre – repose sur le phénomène d'absorption de la lumière par la matière et sa modulation par les vibrations des atomes (et donc de leur nuage électronique). L'amplitude et la fréquence des vibrations dépendent des masses respectives de chaque atome, de la nature des liaisons chimiques inter-atomiques, de la température... La mesure du spectre Raman selon différentes conditions optiques (géométrie, polarisation de la

lumière d'excitation) permet de déterminer la structure cristalline car les symétries cristallines imposent un nombre fini, et calculable, de modes de vibration. Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes – ou modes – d'intensité et largeur variables, véritable empreinte digitale du matériau analysé. Usuellement, l'unité de mesure n'est pas la fréquence f (de l'ordre des téraHertz, 10^{12} Hz) mais le nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ (en cm^{-1}). Les mouvements les plus énergétiques correspondent aux vibrations des atomes le long de la liaison chimique appelée mode d'élongation (stretching) ou de respiration, et ils sont observés à haute valeur du nombre d'onde. Cette valeur est fonction de la masse respective des atomes en jeu, la fréquence augmentant quand la masse en mouvement diminue. Ainsi, le nombre d'onde du mode d'élongation d'une liaison Si-O sera observé vers $900\text{-}1\,000\text{ cm}^{-1}$, celui de Zr-O vers $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ et celui d'une liaison O-H pourra aller de 800 à $3\,700\text{ cm}^{-1}$, selon la force de cette liaison. De même, pour les liaisons entre atomes de carbone qui peuvent être simples, aromatiques, doubles ou triples, les nombres d'ondes seront respectivement proches de $1\,330$, $1\,400\text{-}1\,600$, $1\,650$ et $2\,000\text{ cm}^{-1}$. Il en est de même pour les autres modes de vibration des entités « moléculaires » utilisées pour décrire la matière : mode de déformation angulaire (« bending »), de libration (rotation partielle), d'oscillation de translation. Ces derniers modes, très dépendants de la compacité de la structure, peu énergétiques, sont déterminés en intensité et en nombre d'onde par l'organisation à longue distance (structure). Ils fournissent une information très complémentaire de la diffraction des rayons X. Ils permettent par comparaison avec le spectre infrarouge de déterminer si la structure de la phase examinée

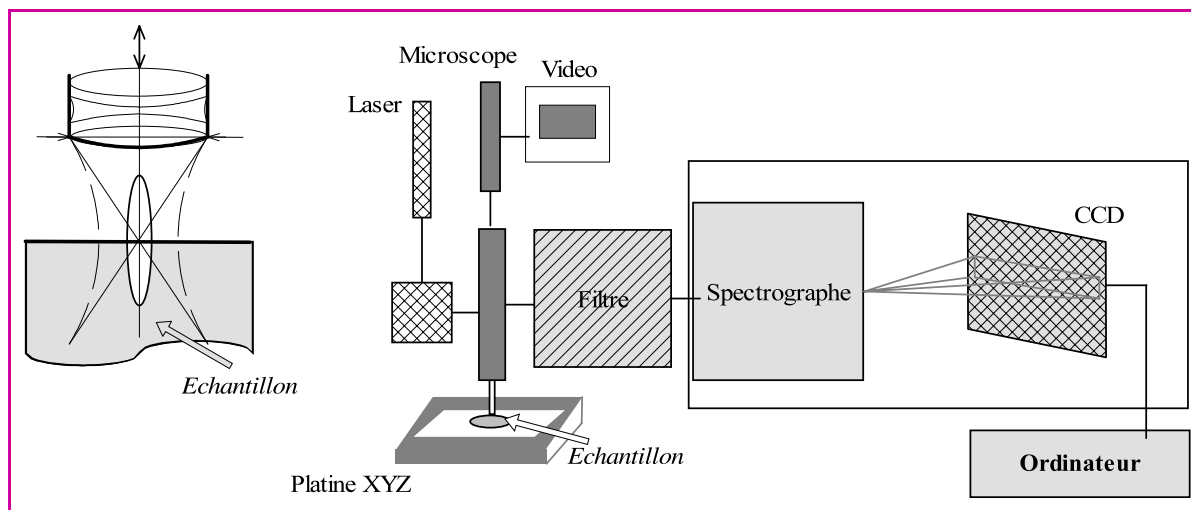


Figure 1 - Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

L'objet à analyser est illuminé par la lumière monochromatique, polarisée d'un laser, la zone analysée étant définie par l'optique d'illumination (objectif type appareil photo ou microscope longue focale). La lumière diffusée avec échange d'énergie (diffusion inélastique « Raman ») ne représente qu'une faible proportion de la lumière diffusée ($\sim 1/1000000000$) ; elle est collectée par l'optique d'illumination elle-même (microscope, montage en retour : zone analysée quelques μm^2 , en surface, quelques dizaines de microns en profondeur – voir détail –, cette dernière résolution pouvant être améliorée en utilisant un « microscope » confocal) ou par une deuxième optique (à 90° généralement pour l'analyse macro : zone analysée quelques mm^2). Le premier étage du spectromètre est un filtre qui élimine la lumière diffusée élastiquement, par diffusion Rayleigh, le second (voire le troisième étage si besoin) permet de projeter et d'étaler le spectre sur le détecteur, une matrice CCD à haute sensibilité.

est centro- ou non centrosymétrique, information capitale pour la résolution des structures par diffraction des RX.

L'intensité Raman sera maximale pour les liaisons fortement covalentes et ce d'autant plus que les atomes seront riches en électrons périphériques. Au contraire, l'intensité sera quasi nulle pour des systèmes très ioniques. La description moléculaire utilisée ci-dessus pour des raisons didactiques n'est pas toujours opérationnelle, mais le nombre de modes et leur symétrie restent calculables. Un schéma de l'instrumentation Raman est donné *figure 1*.

Les spectroscopies vibrationnelles utilisant différentes sources de « lumière » (infrarouge, visible (effet Raman), neutrons, électrons) ont des avantages et contraintes différentes. L'interaction se faisant avec les dipôles électriques, les spectres IR sont larges, les phases minoritaires peu observables, mais les spectres IR sont faciles à obtenir ; par contre, les possibilités d'optique IR étant réduites, l'analyse ne peut être locale, la zone analysée par un « microscope IR » est de l'ordre de la centaine de microns² alors qu'un microscope Raman a une résolution de l'ordre du micron. Les autres spectroscopies vibrationnelles ne s'appliquent qu'à des cas particuliers (HREELS, monocouches) et utilisent des appareillages très spécifiques (réacteurs nucléaires pour la spectroscopie neutronique, canons à électrons pour l'HREELS). Outre la faible largeur des bandes, le principal avantage de la spectroscopie Raman est son mode d'excitation par une lumière visible (en fait, le domaine de travail est un peu plus large que le domaine de sensibilité de l'œil, allant de l'ultraviolet au proche infrarouge), domaine où l'optique et la détection sont remarquablement efficaces. Ainsi, dans l'analyse d'une porcelaine, il sera possible en utilisant des optiques appropriées d'illumination et de collection de la diffusion, d'analyser sélectivement, sans contact, l'émail de petit feu surmontant une couverte de grand feu, cette couverte et le tessou, voire si besoin un éventuel engobe ou un dépôt sous

couverte. Chacune de ces composantes pouvant être spécifique d'une technologie, leur combinaison pourra être un moyen d'identification objectif.

Les techniques « scientifiques » d'analyses de céramiques et de verres nécessitent traditionnellement des prélèvements : analyse élémentaire par voies chimiques ou physiques, visualisation des microstructures par microscopie optique ou électronique, thermoluminescence (datation) ; sauf dispositif très spécial, la diffraction nécessite un broyage ou la préparation de la surface à analyser. Les techniques lourdes d'analyse nucléaire (par exemple l'accélérateur AGLAE du Musée du Louvre) sont efficaces pour une analyse élémentaire *in situ* mais coûteuses. Si, pour l'étude de la localisation du lieu d'extraction de certaines gemmes, ces dernières techniques sont difficilement remplaçables, les filons de ces phases rares ayant une signature particulière par leurs distributions d'élément-trace, son utilisation pour des matières premières comme les argiles, sables, feldspaths dont la genèse géologique comporte plusieurs étapes, n'est pas aussi efficace.

Identification Raman par les tessons

La différenciation entre une porcelaine tendre et une porcelaine dure est simple et rapide : le premier type de tessou donnera un spectre dominé par les bandes de phases comme la wollastonite (CaSiO_3) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), alors que le quartz ou des phases minoritaires des sables, kaolins et argiles comme le rutile seront observés dans le spectre d'une porcelaine dure. La phase mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), signature des porcelaines dures, doit être visible ; mais sa faible section efficace Raman (les liaisons ionocovalentes y sont fortement ioniques) nécessite souvent une analyse en de multiples points pour trouver un endroit où la zone analysée ne contient pas trop de grains de quartz, voire de feldspath incomplètement dissous dont les spectres

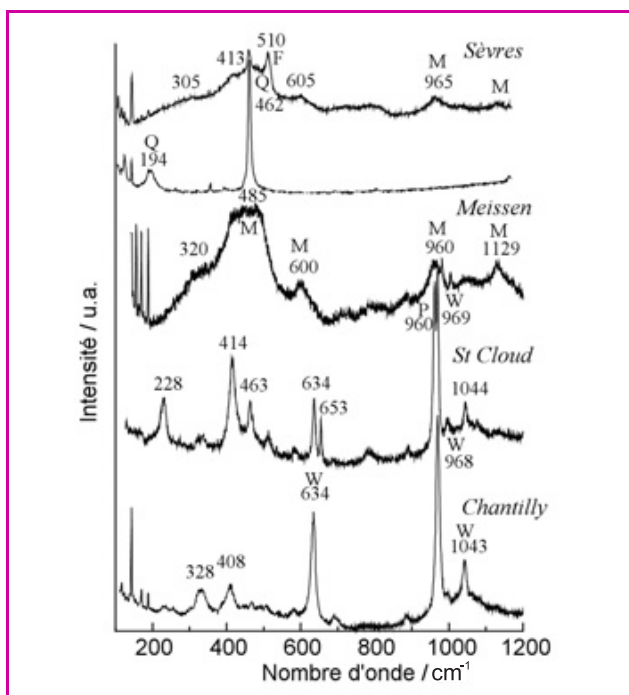


Figure 2 - Spectres Raman de quelques tessons typiques de porcelaines tendres (Chantilly, Saint-Cloud) et dures (Sèvres, Meissen). Les bandes principales du quartz α (Q), des feldspaths résiduels (F), de la mullite (M), de la wollastonite (W) et du phosphate tricalcique (P) sont notées. Les raies très fines en-dessous de 200 cm^{-1} sont des parasites du plasma laser.

intenses peuvent masquer celui de la mullite à un œil non exercé. Ce problème est facilement résolu par la soustraction des contributions gênantes avec un logiciel approprié. Le jeu de composantes spectrales pouvant être obtenu sur une surface déterminée et les intensités respectives des phases présentes sont en soit une signature de la production. Une détermination préalable des informations quantitatives sur des échantillons de référence, à l'origine indiscutable, est alors l'étape indispensable pour constituer une base de données auxquelles les spectres obtenus sur des pièces « douteuses » pourront être confrontés. La *figure 2* montre des spectres représentatifs d'échantillons de porcelaines conservés à la Manufacture nationale de Sèvres. Les marqueurs des porcelaines tendres et dures sont évidents. Les phases principales ne sont pas les seules permettant d'identifier un tesson. Des phases secondaires comme la cristobalite, la trydimite, phases formées lors de la cuisson ou résiduelles comme le rutile, l'anatase, des amphiboles, le zircon, phases suffisamment réfractaires et inertes pour ne pas avoir été dissoutes lors du processus de frittage, peuvent aussi être des signatures d'un type de cycle thermique, ou d'un lieu de production ou d'approvisionnement en matières premières.

Identification Raman par les glaçures et couvertes

Les émaux sont des verres dont la base aluminosilicatée constitue le squelette. Initialement formés de tétraèdres SiO_4 tous connectés par leur sommet dans le verre de silice ; la substitution de certains ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} ou B^{3+} compensée par l'incorporation d'ions alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Ca^{2+}) ou plombeux (Pb^{2+}), entraîne une

dépolymérisation. Certains tétraèdres ne sont plus connectés que par 3, 2, 1 oxygènes ou même restent isolés, comme dans la séquence tecto-phylo-inno-néso-soro-silicates des phases cristallines. Ces modifications dont l'effet est bien connu sur des paramètres physiques tels que la température de fusion, la viscosité, la dilatation... entraînent aussi des modifications profondes du spectre Raman : modifications des intensités relatives des modes de déformation et d'élongation Si-O, déplacement du nombre d'onde des modes d'élongation. Ainsi, le spectre du quartz – comme de la silice amorphe, phases où tous les oxygènes sont donc « pontants » – est dominé par le mode de déformation vers 500 cm^{-1} , seules la largeur et les composantes variant avec la structure, alors que les phases dont la structure est à base de tétraèdres peu connectés, la forstérite Mg_2SiO_4 par exemple, montrent un spectre Raman dominé par le mode d'élongation Si-O vers 850 cm^{-1} . Ces modifications spectrales proviennent de la variation de la distance entre atomes et de la charge effective portée par les ions oxygène dans chacune des structures. Les travaux de différentes équipes sur de nombreuses phases aluminosilicatées (phosphates, borates...) ont démontré la validité de la décomposition des massifs Raman en sous-bandes spécifiques des différents types de tétraèdres : tétraèdre isolé « SiO_4 », paire Si_2O_7 , triangle Si_3O_9 , chaîne, ruban, plan, réseau tridimensionnel, tous ces types se résumant en cinq configurations appelées Q_0 (tétraèdre isolé ou SiO_4 , valeur moyenne $\sim 850\text{ cm}^{-1}$), Q_1 (un oxygène pontant ou $-\text{SiO}_3$ $\sim 950\text{ cm}^{-1}$), Q_2 (deux oxygènes pontant ou $=\text{SiO}_2$, $\sim 1\,015\text{ cm}^{-1}$), Q_3 (trois oxygènes pontant ou $=\text{SiO}-$, $\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$) et Q_4 (tous les oxygènes pontant, $=\text{Si}=\text{,} \sim 1\,140\text{ cm}^{-1}$). Cette décomposition est aujourd'hui facilitée par les logiciels d'analyse et de traitement mathématique des données. La comparaison des spectres – une soustraction de « ligne de base », en particulier pour les pièces provenant de fouilles, est parfois nécessaire du fait de la fluorescence provoquée par des résidus organiques s'étant adsorbé à la surface des porosités ouvertes – permet de mettre en valeur aussi bien les différences que les ressemblances. Ainsi, dans l'analyse de couvertes de céladons datant des dynasties Ly et Trân (Vietnam, XIII-XV^e siècles), il a pu être mis en évidence la similitude des couvertes utilisées pour les productions de deux fours de la même province (autrefois appelée Hai Hung, maintenant Hai Duong) alors qu'un troisième utilisait un autre type d'émail. La *figure 3* compare les spectres d'ensemble et le détail du massif d'élongation Si-O pour différentes couvertes de la Manufacture nationale de Sèvres : pâte tendre « classique » (PT) ou d'un type enrichi en silice du XIX^e siècle (PTSi), pâte dure ancienne (PDA, époque Maquer) ou nouvelle (PDN, époque Salvetat). La forte intensité du massif d'élongation Si-O dans les pâtes tendres résulte de la dépolymérisation du réseau silicaté par l'ajout de plomb. Au contraire, les couvertes de pâtes dures restent très connectées et les composantes de tétraèdres peu connectés, en-dessous de $1\,020\text{ cm}^{-1}$, sont peu intenses (*figure 4*) (le massif à $1\,400\text{ cm}^{-1}$ est dû à la présence de bore). L'identification de pièces nécessite, là-aussi, la construction d'une base de données, mais la construction de courbes de corrélations entre les paramètres chimiques, structuraux et thermiques des émaux (rapports des teneurs en formateurs de réseau (Si/Al), fondants ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$)/réseau hôte ($\text{Al}^{3+} + \text{Si}^{4+}$), température de fusion voire coefficient de dilatation) et les paramètres Raman (intensités, nombres d'onde) est en cours. Les corrélations entre ces grandeurs et

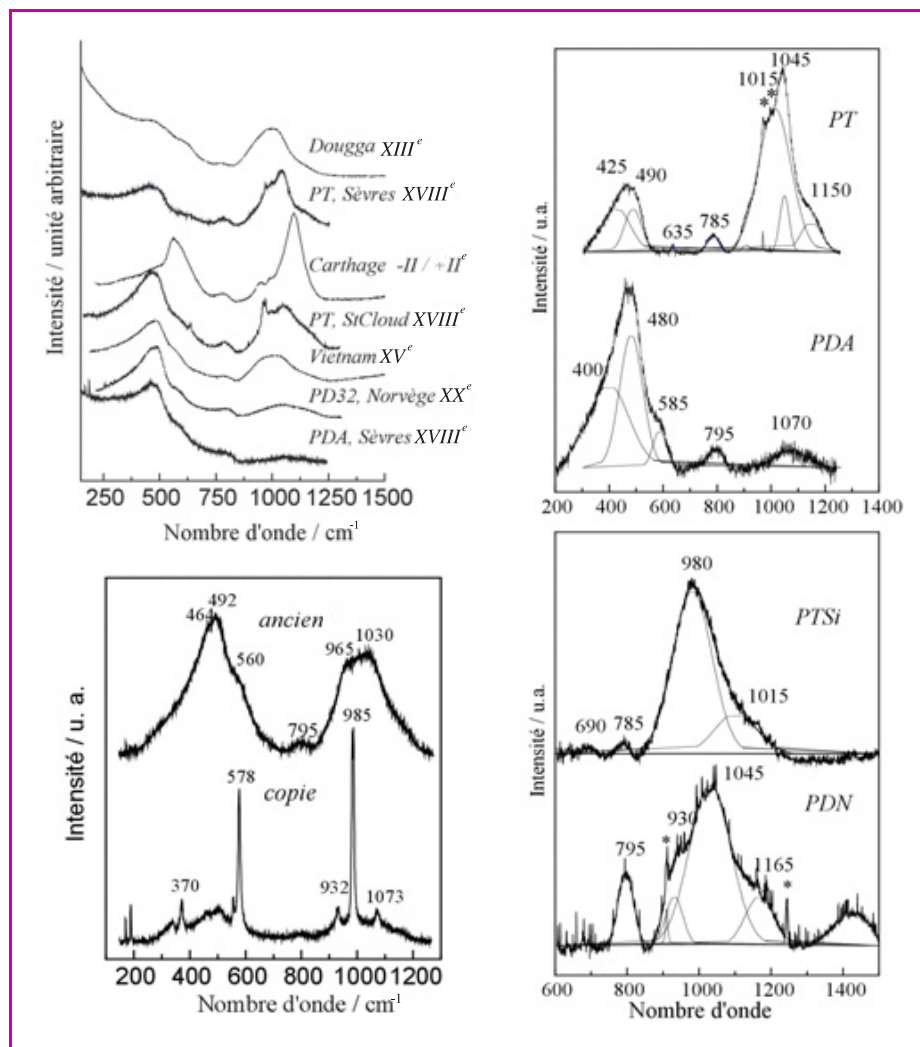


Figure 3 - Signature Raman d'émaux et verres de différentes époques et technologies. Exemple de décomposition de massifs d'élongation Si-O et de déformation pour quelques couvertes. Noter les variations d'intensité respectives des massifs et de leurs composantes (détail de la région spectrale d'élongation) selon le type de porcelaines : PT, pâte tendre de Sèvres (> XVIII^e) ; PTSi, pâte tendre siliceuse de Sèvres (> XIX^e) ; PDA, pâte dure ancienne et PDN, pâte dure nouvelle de Sèvres (> XIX^e). Les bandes marquées d'une * sont des contributions du tesson. Comparaison entre les spectres d'un céladon (XIII^e siècle, Nord Vietnam) et d'une copie moderne.

les paramètres Raman devraient être un bon outil d'analyse à distance, sans contact. La présence de phases résiduelles incomplètement digérées lors de la préparation de l'émail peut être utilisée comme source d'information : ainsi la présence d'anatase, un polymorphe naturel de TiO_2 qui se transforme en rutile vers 800-1100 °C selon la taille des grains et le cycle thermique est la preuve que la matière analysée n'a pas été chauffée au-delà de 1200 °C.

La présence ou l'absence de wollastonite dans les céladons du Vietnam est un critère pour reconnaître les imitations (figure 3). La qualité d'un émail céladon provient de la « profondeur » et de la luminosité de l'éclat de l'émail. La dispersion de très petites bulles ou de petits cristaux, c'est-à-dire d'une phase dont l'indice optique est différent de celui de la matrice vitreuse, induit une forte diffusion qui, à la limite d'un effet opaline, donne profondeur et luminosité à l'émail. A ce jour, tous les céladons Ly (XI-XII^e siècles) et Trân (XII-XIV^e siècles) examinés mettent à profit les bulles formées à la réaction interfaciale émail/tesson alors que les imitations utilisent une dispersion de wollastonite.

Identification Raman par les émaux colorés

La coloration d'un émail provient soit de la dissolution d'un ion dont la liaison chimique absorbe dans le visible (Cu^{++} , par exemple), soit de la présence d'une phase colorée (par des ions), (nano)cristalline dispersée dans l'émail incolore, cette phase ayant été incorporée dans l'émail (pigment) ou résultant de sa précipitation lors du refroidissement, l'émail ayant été saturé en certains éléments. Pour un même ion, la couleur « exacte » sera fonction de la géométrie du site que l'ion occupe dans la phase cristalline, parfois aussi de la présence dans le voisinage d'atomes ou de défauts spécifiques. Pour une même composition de la matrice, la couleur dépendra de la cristallinité. Ceci est bien connu pour les verts Victoria, les pinks mais aussi le vert et le bleu égyptien où le passage du vert au bleu se fait par cristallisation de la cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). On aura une signature Raman différente et cette signature permettra d'identifier la « phase » colorante. Dans le premier cas où un ion est dissout dans une matrice vitreuse, le spectre Raman de la couverture colorée restera identique à celui de la même couverture transparente (ces émaux sont parfois appelés « couleur transparente »). Des couleurs difficilement discernables à l'œil pouvant être obtenues avec des combinaisons d'éléments différents, les spectres Raman seront très informatifs.

La couleur blanche peut résulter de la présence d'une sous-couche

(engobe) ou d'un tesson blanc, l'émail surmontant étant transparent, ou bien provenir de la nano-précipitation d'une phase ayant un indice optique élevé (cassitérite (SnO_2), rutile (TiO_2), zircon (ZrSiO_4), voire zircone (ZrO_2)), solution assez efficace pour masquer la couleur du tesson. Toutes ces phases ont des spectres Raman reconnaissables au premier coup d'œil, obtenus en des temps de comptage de quelques secondes à quelques minutes, selon le spectromètre et l'échantillon, ces phases étant très covalentes et/ou constituées d'atomes riches en électrons.

La couleur verte peut résulter de la présence d'ions spécifiques (Cu^{++} , Cr^{+++}), de leur combinaison (simultanément Fe^{++} (bleu) et Fe^{+++} (jaune-rouge) ou bien de pigments (vert Victoria à base de chrome) ou combinés : une couche d'émail bleu (à base de Co par exemple) sera recouverte par une couche jaune (à base de jaune de Naples $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ par exemple). De même, le jaune pourra être un jaune de Naples, un mélange d'oxydes de fer, un uranate de plomb... Toutes ces combinaisons identifiables par leur spectre Raman constituent une signature caractéristique.

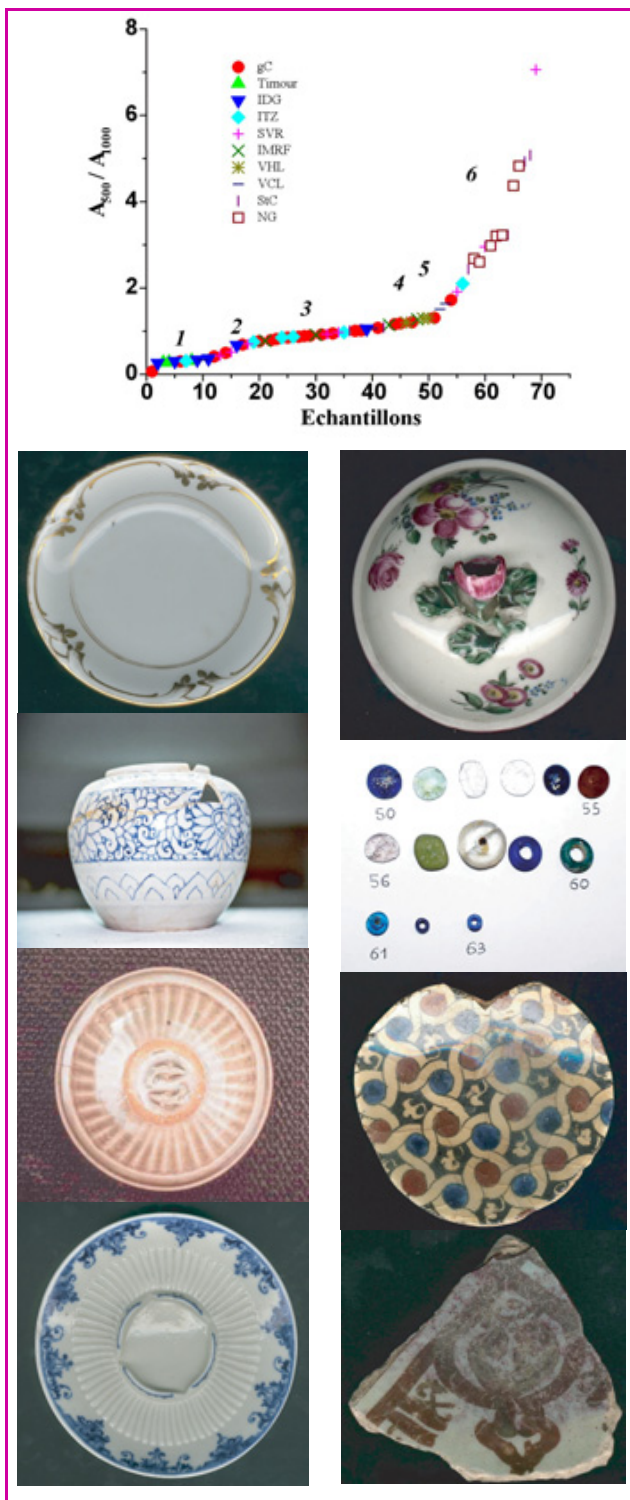


Figure 4 - Courbe maîtresse du rapport des massifs de déformation Si-O (A_{500}) et d'élongation (A_{1000}) mesurant le degré de polymérisation du verre et donc sa température de fusion pour un vaste ensemble d'émaux et de verres des premiers siècles de notre ère à aujourd'hui : gC, verres de Carthage ; Timour, émail bleu d'une brique du mausolée de Bibi Khanum à Samarcand ; IDG : glaçures de poteries islamiques de Dougga, ITZ : de Termez et du Sind (Route de la Soie) ; SVR : couvertes de porcelaines de Sèvres ; IMRF : glaçures et émaux de productions d'Iran et de Syrie ; VHL : émaux céladon de Ha Lan, Nord-Vietnam ; VCL : couverture de porcelaines de Chu Đâu Nord-Vietnam ; StC : émaux des manufactures de Saint-Cloud et NG production moderne d'émaux de pâte dure. Photos d'objets ayant servi à construire la courbe : de haut en bas, à droite, porcelaine dure du XVIII^e, France, du XV^e siècle, Vietnam, céladon de Ha Lan, XIV^e siècle, Vietnam, émaux de pâte tendre de la Manufacture de Saint-Cloud (décor bleu sous-émail) et à gauche, de Mennecy (XVIII^e), perles et anneaux de verre de Carthage (<IV^e siècle), céramiques islamiques provenant des fouilles de Fostat (Égypte, mais alors importées, ~XIV^e siècle). La céramique du bas est une céramique lustrée, une dernière cuisson provoquant la diffusion puis la précipitation de nanocrystallites d'argent et/ou de cuivre (©photos Ph. Colombar, Coll. Particulières sauf Saint-Cloud et Mennecy, Musée national de Céramique, Sèvres).

Un spectre peut aussi être la démonstration claire d'une imitation, certains éléments chimiques et nombre de pigments datant du XIX^e ou même seulement du XX^e siècle. L'œil étant un remarquable instrument d'analyse, les grains de pigment doivent être de très petite taille (100 nm au plus) afin que l'œil ne puisse discerner une hétérogénéité, la qualité d'homogénéité de la couleur étant généralement recherchée. De plus, l'effet très étudié ces dernières années par les chercheurs en physique du solide, de déplacement du gap d'absorption électronique avec la taille et la cristallinité était déjà mis à profit, empiriquement, par les anciens : la belle couleur rouge-orangé de certains dessins des porcelaines

de Meissen est obtenue par un broyage extrêmement fin de l'oxyde de fer (α Fe₂O₃). Le spectre Raman est très sensible à la taille et au degré de cristallinité des phases analysées. Il est facile de comprendre que la vibration des atomes situés à la surface ou auprès de la surface d'un grain sera affectée par l'arrangement particulier des liaisons chimiques à et près de la surface. La figure 5 montre une sélection de spectres de pigments anciens.

Exemple d'analyse

La figure 6 présente le jeu de spectres pouvant être utilisé pour une identification : l'exemple est un bol semblant à l'œil être une pâte tendre. Or, le spectre du tesson est sans discussion celui d'une pâte dure, modérément cuite et peu kaolinitique, puisque les bandes du quartz et de feldspaths résiduels sont bien visibles. Aucune des bandes caractéristiques d'une pâte tendre n'est observée. L'émail vert est obtenu par superposition d'un émail bleu – bande caractéristique vers 820 cm⁻¹ – recouvert par des grains de jaune de Naples (bandes intenses vers 140, 335 et 450 cm⁻¹). Deux types de rouge sont utilisés : l'un qui tire sur le rose (grosse fleur) ne donne pas de spectre caractéristique (on n'observe que celui de la couverture) alors que le second (fests près du bord) donne le spectre d'un rouge de fer (hématite, α Fe₂O₃). Le premier est un rouge à l'or. Le second montre une bande vers 1 340 cm⁻¹ relative à une excitation vibrationnelle magnétique (magnon). Cette bande est d'autant plus intense que les particules

d'oxyde de fer sont petites et bien cristallisées (rouge de fer de Meissen).

Perspectives

L'expérience acquise dans l'utilisation de cette technique permet déjà l'identification de nombreuses porcelaines, la base de données étant en cours d'enrichissement. Ses nombreuses possibilités et l'abaissement rapide du coût d'achat et de maintenance des appareils incitent de nombreux musées à s'associer avec les équipes compétentes. Ainsi en France, le Musée du Louvre s'est

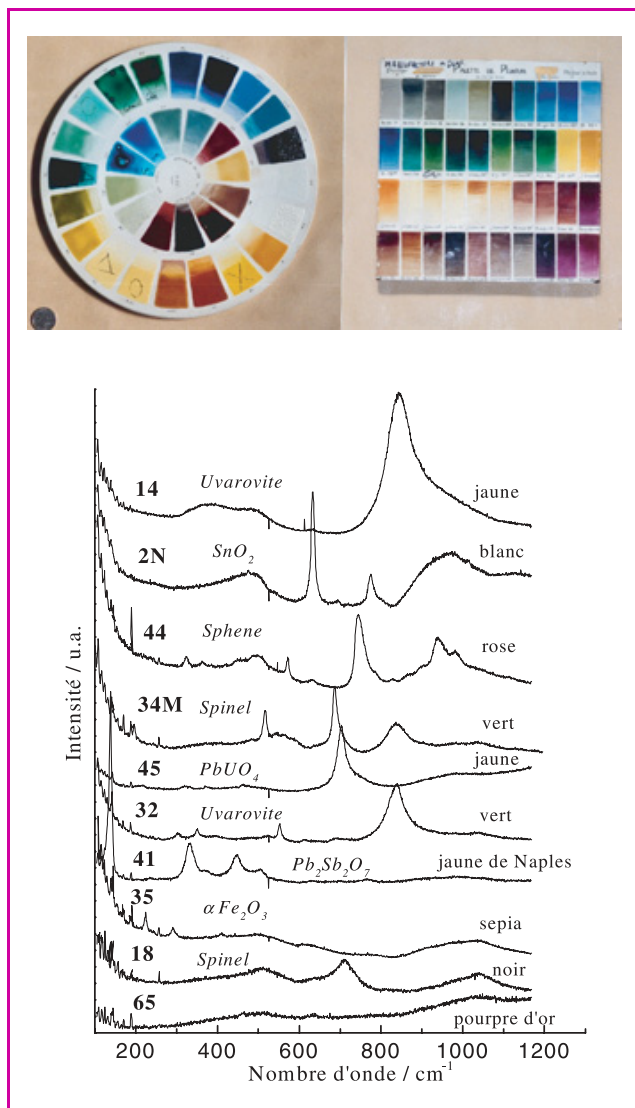


Figure 5 - Quelques spectres caractéristiques d'émaux de porcelaines blanc, jaune, vert, pink, noir et rouge. Les phases correspondantes sont indiquées. Les numéros de référence sont ceux des palettes de la Manufacture de Sèvres. (Photo Ph. Colombar, MNS).

associé au Laboratoire LADIR, Unité Mixte de Recherche 7075 (CNRS et université Pierre et Marie Curie) pour l'achat d'un système transportable. L'extraction de paramètres pertinents d'un ensemble de spectres complexes devient possible avec le développement de la mémoire et de la vitesse de travail des microordinateurs. Les corrélations entre les variations de chacune des composantes peuvent être déterminées par des algorithmes. Ainsi, la méthode de corrélation « 2D » permet de visualiser les composantes d'un spectre qui évoluent de concert. On obtient des images qui sont des signatures Raman d'une famille cohérente.

Remerciements

Ce travail initié dans le cadre d'une coopération entre le CNRS et ses homologues du Vietnam (CNST Dr Nguyen Quang Liem, professeur Vu Xuan Quang, CNSSH, professeur Ha Van Tan) s'est développé grâce à la participation de la Manufacture nationale de Sèvres (Mme F. Treppoz et MM. A. d'Albis et X. Faurel) et du Musée

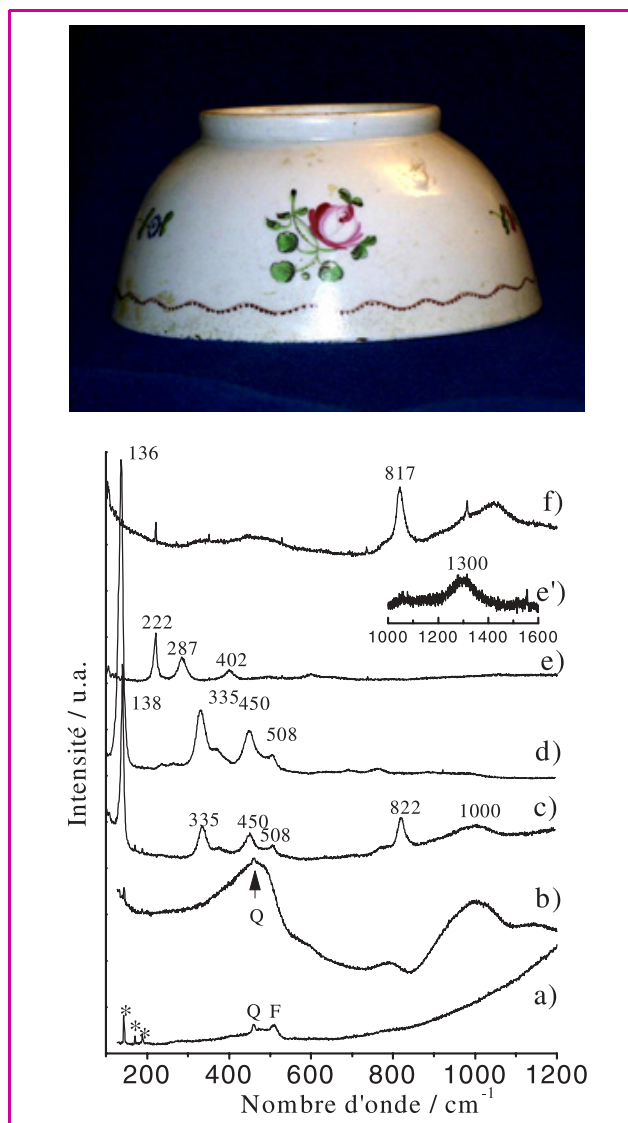


Figure 6 - Bol. Noter la fleur bleue à gauche, le feuillage vert, le feston et la fleur rouge. Les spectres correspondant du tesson (a), de la couverte (b) et des différentes couleurs (c-f) sont indiqués : vert (bleu (c)+ jaune (d)), rouge (feston (e, e')) et bleu (f) (* parasites du plasma laser). (Photo Ph. Colombar, coll. privée).

national de Céramique (Mmes A. Fay-Hallé et V. Milande). Tous mes remerciements à Me A.-M. Lagarde pour la réalisation des figures et à M.G. Sagon pour l'enregistrement des spectres.



Philippe Colombar

est directeur de recherche au CNRS et consultant auprès de l'ONERA. Il anime le Groupe des nanophases et solides hétérogènes du Laboratoire de dynamique, interaction et réactivité du CNRS et de l'université Pierre et Marie Curie à Thiais*. La principale activité du groupe est l'étude Raman *in situ* de systèmes complexes (composites pour l'aviation, systèmes électrochimiques...).

* LADIR-UMR7075 CNRS et Université Pierre et Marie Curie, 2 rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.
Tél. : 01 49 78 11 05. Fax : 01 49 78 11 18.
E-mail : colombar@glvt-cnrs.fr