

# La lumière pour une meilleure connaissance des œuvres d'art

Mady Elias

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>Résumé</b>    | L'optique a permis de développer de nouvelles techniques d'analyses non destructives, sans contact, réalisables <i>in situ</i> , adaptables à toute position de l'œuvre d'art et dont les résultats sont obtenus en temps réel. L'identification des pigments et des colorants est effectuée par spectrométrie de réflexion diffuse dans le domaine du visible ; celle des vernis est réalisée par spectrométrie d'émission de fluorescence-UV. La spectrométrie de réflexion diffuse permet également la détection précoce de l'altération des verres et des glaçures. Enfin, plusieurs techniques artistiques peuvent être discriminées optiquement, toujours sans prélèvement, par goniophotométrie et par colorimétrie. |
| <b>Mots-clés</b> | <b>Spectrométrie, réflexion diffuse, fluorescence UV, goniophotométrie, colorimétrie, vernis, pigment, œuvres d'art.</b>  |
| <b>Abstract</b>  | <b>Optics for a better knowledge of works of art</b><br>Optics allow to develop new techniques to analyze works of art which are non-destructive, without contact, implementable <i>in situ</i> , with results in real time. Identification of pigments and varnishes are realized using respectively diffuse reflectance and UV-fluorescence spectrometry. Different artistic techniques can be discriminated by goniophotometry and colorimetry.  |
| <b>Keywords</b>  | <b>Spectrometry, diffuse reflectance, UV-fluorescence, goniophotometry, colorimetry, varnish, pigment, works of art, glass alteration, gold applying, art glaze.</b>  |

L'un des buts de l'étude scientifique des œuvres d'art est d'identifier leurs constituants ainsi que leur agencement au sein des couches picturales. Ces résultats deviennent de plus en plus nécessaires aux restaurateurs, aux conservateurs et aux historiens de l'art, qui les confrontent à leurs connaissances historiques. Or les œuvres d'art sont uniques et fragiles. Il faut donc faire appel à des techniques non destructives, sans contact, portables, et donnant si possible des résultats en temps réel. Le domaine des ondes électromagnétiques est alors un outil privilégié. Plusieurs techniques répondent actuellement à ces besoins, nous les résumons ici en distinguant les techniques d'examen et les techniques d'analyses. Pour plus de détails et d'exemples d'application, le site du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) [1] ou le dossier « Art et Sciences » du site Sagascience du CNRS [2] pourront être consultés.

Lors de l'examen ou du constat d'état de l'œuvre, il est fait appel à la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 0,38 et 0,78  $\mu\text{m}$ ) lors des photographies noir et blanc, couleurs et en lumière rasante pour l'étude du relief. Le domaine du rayonnement infrarouge est utilisé pour la photographie (films sensibles jusqu'à des longueurs d'onde de 1  $\mu\text{m}$ ) ainsi que pour la réflectométrie (caméras sensibles jusqu'à une longueur d'onde de 2  $\mu\text{m}$ ), pour mettre en évidence les dessins sous-jacents et les repentirs. Le domaine du rayonnement ultraviolet est utilisé en photographie (longueurs d'onde incidentes comprises entre 0,35 et 0,4  $\mu\text{m}$ ) pour mettre en évidence les constituants fluorescents (verniss, colorants, gemmes et certains pigments) et décrire leurs inhomogénéités. Les repeints et les reprises de patines non fluorescents sont également localisés par leur

absence de fluorescence. Les trois domaines du visible, de l'infrarouge et de l'ultraviolet ont enfin été récemment réunis dans les techniques d'imagerie multispectrales [3]. Le domaine du rayonnement X (longueurs d'onde comprises en 0,1  $\mu\text{m}$  et 1 nm) est mis à contribution lors des radiographies, des émissiographies (émission d'électrons secondaires lors d'une excitation par un rayonnement X très énergétique) et des stratiradiographies (scanner), produisant des images par transmission qui permettent d'observer l'état de conservation du support, la structure interne d'une sculpture et la nature des couches picturales.

Les techniques d'analyses quantitatives font également appel aux mêmes domaines électromagnétiques. Le domaine du visible est utilisé dans la spectroscopie de réflexion diffuse, la goniophotométrie et la colorimétrie. Ces trois méthodes d'analyse seront développées dans la suite de ce texte. Il est également fait appel à la lumière visible lors de la mise en œuvre de la spectroscopie Raman [4] qui conduit à une analyse structurale des constituants non fluorescents. Dans ce cas, un rayonnement laser (rouge ou vert généralement) excite les niveaux d'énergie vibrationnels des liaisons, qui se dés excitent en diffusant un rayonnement de fréquence inférieure (Stokes) ou supérieure (anti-Stokes) à la fréquence du laser exciteur. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier [5] permet l'identification structurale des composés organiques à partir de leurs groupements fonctionnels, mais elle nécessite encore un prélèvement et n'appartient pas pour le moment au domaine des techniques non destructives. La spectroscopie de fluorescence sous rayonnement ultraviolet est parfois utilisée pour identifier certains pigments ou colorants [6]. Par opposition aux photographies dans le même domaine, c'est

un rayonnement monochromatique qui est utilisé ici et qui permet l'analyse des spectres d'émission dans le visible. Selon la source de rayonnement (laser pulsé ou lampe xénon associée à un monochromateur), cette technique fournit soit une cartographie des composants fluorescents par mesure et comparaison de leur intensité et de leur temps de désexcitation (méthode FLIM [7]), soit une identification des composés fluorescents par l'étude de leurs spectres d'émission. Cette dernière application sera détaillée ici lors de l'identification des vernis. Enfin, la spectrométrie de fluorescence X [8], par étude de l'énergie des photons X secondaires émis sous l'excitation d'un rayonnement X plus énergétique, conduit à une analyse élémentaire des composants lourds (de fort poids moléculaire) des couches picturales.

Les techniques décrites ci-dessous ont comme origine l'observation de la couleur des œuvres sur leur lieu d'exposition, sujet qui a étonnamment émergé il y a moins d'une décennie chez les physiciens. L'analyse physique de la couleur a ainsi conduit à des techniques d'identification des matériaux et des techniques artistiques ainsi qu'à la compréhension de l'aspect visuel des œuvres polychromes à partir de leurs constituants, par l'étude de l'interaction lumière-matière dans le domaine privilégié du visible.

## Un goniospectrophotocolorimètre adapté

Pour répondre aux critères précédents, un appareil portable a été développé au sein du C2RMF, puis finalisé à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [9]. Il est visible en haut à gauche de la *figure 1*.

Un faisceau de fibres optiques éclaire en lumière blanche un disque de 6 mm de diamètre de l'œuvre étudiée. Un second faisceau de fibres optiques entremêlées aux



Figure 1 - Pastel de Quentin Delatour (Musée de Troyes) analysé par goniospectrophotocolorimétrie (cliché INSP).

précédentes recueille la lumière diffusée par cette zone, dans la même direction et en sens inverse de la lumière incidente. Cette configuration de rétrodiffusion minimise l'encombrement de l'appareil et le rend portable. L'ensemble est monté sur une table de translation, une rotule de rotation, un goniomètre, et enfin sur un pied photographique pour que la position de l'appareil soit adaptable à n'importe quelle position de l'œuvre, sur son lieu d'exposition. Une lentille achromatique ainsi qu'un vernier permettent d'assurer la focalisation du faisceau lumineux, sans contact entre l'appareil et l'œuvre et tout en maintenant leur distance constante. La lumière recueillie est analysée par un spectromètre à réseau muni d'une CCD (« coupled charge device ») reliée à un ordinateur et fournit des résultats immédiats. Ceci permet aux différents acteurs de prendre une décision devant l'œuvre pendant l'analyse ou de demander une mesure à un autre emplacement.

Plusieurs types de mesures sont possibles. La spectrométrie de réflexion diffuse permet l'identification des pigments et des colorants des couches picturales superficielles. Elle sert également à établir un diagnostic précoce de l'état d'altération des verres et des glaçures. La goniophotométrie permet de chiffrer l'état de la surface des œuvres et ses écarts par rapport à la planéité. La colorimétrie permet d'établir un constat d'état chiffré de la palette des couleurs à des fins d'archivage ou de comparaison, mais aussi d'identifier certaines techniques artistiques. Enfin, la fluorescence sous ultraviolet sert à l'identification des vernis et sera, dans un futur proche, associée aux techniques précédentes sur le même appareil, en remplaçant la source de lumière blanche par un rayonnement ultraviolet monochromatique.

Nous décrivons dans un premier temps les différentes méthodes d'identification des constituants des couches picturales, puis nous développerons les méthodes permettant de reconnaître différentes techniques artistiques.

## Identification des pigments et colorants

Le spectre de réflexion diffuse représente la répartition de la lumière diffusée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. C'est l'étiquette optique du chromophore (pigment, colorant ou mélange) présent dans la surface analysée. Une base de données spectrales d'environ deux cents pigments et colorants de référence a donc été construite, en respectant toujours la même configuration. L'angle de rétrodiffusion est choisi égal à 16°, donc loin de l'incidence normale, ce qui minimise la lumière spéculaire caractéristique de l'état de surface au bénéfice de la lumière diffuse caractéristique du chromophore et recueillie par l'instrument. La comparaison informatique entre un spectre inconnu et ceux de la base donne immédiatement les six meilleurs choix possibles [10]. L'état géométrique de la surface étudiée ainsi que la présence d'un éventuel vernis sont pris en compte dans la comparaison. La rugosité de la surface étudiée se traduit par une translation ascendante du spectre inconnu (exemple de la *figure 2*). La présence d'un vernis sur la surface étudiée se traduira soit par une translation descendante du spectre due au lissage de la surface, soit par une homothétie descendante due à l'indice du vernis et à son absorption.

L'identification des composants d'un mélange pigmentaire peut également être réalisée par spectroscopie de réflexion diffuse, mais elle n'est pas aussi directe. Elle



Figure 2 - Le martyre de Sainte Apolline, Jean Fouquet, 1420-1480, *Livre d'heures d'Étienne Chevalier*, Musée de Chantilly (cliché Musée de Chantilly). En bas : Spectres de réflexion diffuse des zones bleues du pastel de J. Fouquet et d'un lapis-lazuli de la base de données. La translation  $R_{surf}$  traduit la rugosité du pastel.

nécessite de comparer les coefficients d'absorption et de diffusion des chromophores inconnus à ceux d'une base de données des mêmes coefficients de pigments de référence. Enfin, si la technique décrite ci-dessus ne s'adresse qu'aux couches superficielles, la reconnaissance des composants de couches picturales stratifiées est en cours de réalisation à partir d'une technique de tomographie optique cohérente spectrale (SOCT) [11], également non destructive.

### Altération des verres et de glaçures

La restauration des verres archéologiques altérés lors d'un enfouissement prolongé en milieu terrestre ou marin fait

appel à des techniques destructives car elle consiste à retirer au scalpel les zones atteintes. Ces dégradations correspondent en général à la migration d'ions. Or de nouvelles techniques sol-gel (simple polymérisation à faible température des précurseurs moléculaires du verre en solution et à viscosité variable) développées récemment permettent de stopper cette altération lorsqu'un diagnostic précoce est effectué, ce que permet également la spectroscopie de réflexion diffuse. Lors de l'altération des verres, les réactions chimiques (diffusion d'ions  $Pb^{2+}$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$  du verre vers le milieu d'accueil) entraînent tout d'abord une augmentation de la rugosité de la surface du verre, puis la création d'une couche superficielle transparente donnant lieu à des phénomènes d'iridescence. Ces deux phénomènes sont observables sur un spectre de réflexion diffuse : une première translation ascendante du spectre traduit l'augmentation de la rugosité, puis des oscillations dues aux réflexions multiples dans la couche superficielle se surimposent au spectre précédent [12]. La modification de l'état de surface ainsi que l'épaisseur de la couche altérée peuvent également être déduites et chiffrées à partir des spectres enregistrés. La comparaison des spectres de différentes zones du même objet permet ainsi de détecter le début d'une altération précoce de glaçures ou de verres archéologiques ou de vitraux.

### Identification des vernis

Les vernis vieillissent mal et leur allègement représente le principal travail des restaurateurs. La nature de la résine composant un vernis est essentielle pour choisir le solvant à utiliser lors de cette opération. Cette identification était jusqu'ici réalisée par chromatographie en phase gazeuse à partir d'un prélèvement. Par ailleurs, la photographie sous rayonnement ultraviolet conduisant à une émission de fluorescence est couramment utilisée par les restaurateurs pour visualiser l'inhomogénéité des vernis d'une peinture. Pour mettre en œuvre une technique non destructive de reconnaissance de ces vernis, l'étude quantitative des spectres de fluorescence ultraviolet a donc été choisie et réalisée à partir d'un rayonnement ultraviolet monochromatique. Le spectre d'émission étudié est comparé à ceux d'une base de données de vernis de référence, de recettes de référence, d'âges différents, tous réalisés avec la même longueur d'onde excitatrice [13]. La comparaison informatique permet d'identifier la nature de la résine ainsi que la recette utilisée (huile, térébenthine ou mixte). À ce jour, le spectre d'émission est obtenu grâce à un spectrofluorimètre Spex FluoroLog 3 (Jobin Yvon) à partir des cotons d'allègement fournis par le restaurateur. Dans un futur proche, la méthode sera couplée au goniospectrophotocolorimètre précédemment décrit, en remplaçant la lumière blanche incidente actuelle par un rayonnement ultraviolet monochromatique.

### Identification des techniques d'application de l'or

Selon les époques et les régions, l'or a connu différentes techniques d'application en art. Les artistes italiens du XV<sup>e</sup> siècle appliquaient la feuille d'or sur un « bol », constitué d'une terre (ocre rouge le plus souvent) mélangée à un liant aqueux. Au cours du séchage, la feuille d'or était polie pour obtenir une surface relativement lisse. Les artistes d'Europe du Nord de la même époque appliquaient la feuille d'or sur un mélange oléo-résineux au séchage lent. Le polissage était donc impossible et la surface obtenue était plus rugueuse.

Enfin, la peinture à l'or, dite « or coquille », produit des surfaces fortement rugueuses.

La goniophotométrie permet de distinguer ces différentes techniques d'application en quantifiant l'état géométrique de la surface étudiée. Il est ainsi possible de deviner ce qui se cache sous l'or sans avoir de prélèvement à effectuer. La configuration de rétrodiffusion est ici encore particulièrement adaptée. Si l'on suppose que la surface rugueuse étudiée est composée d'un grand nombre de microfacettes formant des angles variables avec le plan moyen, seules les microfacettes dont l'angle est égal à l'angle de rétrodiffusion participeront à la lumière recueillie. Ainsi, une surface parfaitement plane ne produira de la lumière rétrodiffusée que pour un angle de  $0^\circ$ . En faisant varier l'angle de rétrodiffusion, à une longueur d'onde fixe, la luminance recueillie sera donc proportionnelle à la répartition angulaire de ces facettes. Plus la surface sera rugueuse, plus cette courbe sera étalée angulairement. Enfin, l'état de surface, chiffré par le rapport rugosité r.m.s./longueur de corrélation, est déduit directement de ces résultats graphiques. Ces courbes permettent de comparer les trois techniques d'application de l'or décrites précédemment [14], comme le montre la *figure 3*. Elles permettent alors de déterminer la technique employée, lorsqu'un doute est émis, comme dans le cas de la colonne d'or du Concert des Anges du retable d'Issenheim attribué à Grünewald (*figure 3*).

## Identification des glacis

La technique des glacis a été développée par les Primitifs flamands (Van Eyck, Van der Weyden) au XV<sup>e</sup> siècle. Elle consiste à moduler la clarté d'un aplat (souvent un drapé) en jouant sur le nombre de couches picturales, toutes de même composition (pigment unique fortement dilué dans de l'huile de lin). A la même époque, les peintres italiens jouaient sur la quantité de pigment blanc ou noir ajouté au pigment de base pour moduler cette clarté. L'effet obtenu n'est cependant pas le même. Les glacis conduisent à une saturation exceptionnelle de la couleur, qui n'est jamais atteinte par un mélange pigmentaire. Dans le premier cas, la couleur semble être construite à l'intérieur de la couche picturale, alors que dans le second, elle semble n'être produite que par la réflexion de la lumière à la surface de l'œuvre [15].

La colorimétrie définit trois coordonnées (teinte, clarté et saturation par exemple), directement déduites du spectre de réflexion diffuse. Elle permet de distinguer les deux techniques artistiques précédentes en étudiant, dans un même aplat, les variations de clarté en fonction de la saturation. Elle a été mise en œuvre, après validation, sur des œuvres où la technique utilisée par le peintre n'était pas historiquement évidente (Primitifs français ou allemands). Cette exceptionnelle saturation obtenue par les glacis a été expliquée théoriquement en modélisant la diffusion de la lumière dans de tels milieux diffusants hétérogènes : les glacis privilégient la diffusion multiple de la lumière par plusieurs pigments ainsi que la diffusion par la couche de préparation, alors que le mélange pigmentaire donne lieu essentiellement à de la diffusion simple, d'où une plus faible saturation de la couleur [16].

En conclusion, les techniques optiques non destructives, portables et sans contact, donnant des résultats en temps réel, voient leur développement s'amplifier dans le domaine artistique, tout comme dans le domaine du vivant. Elles auront

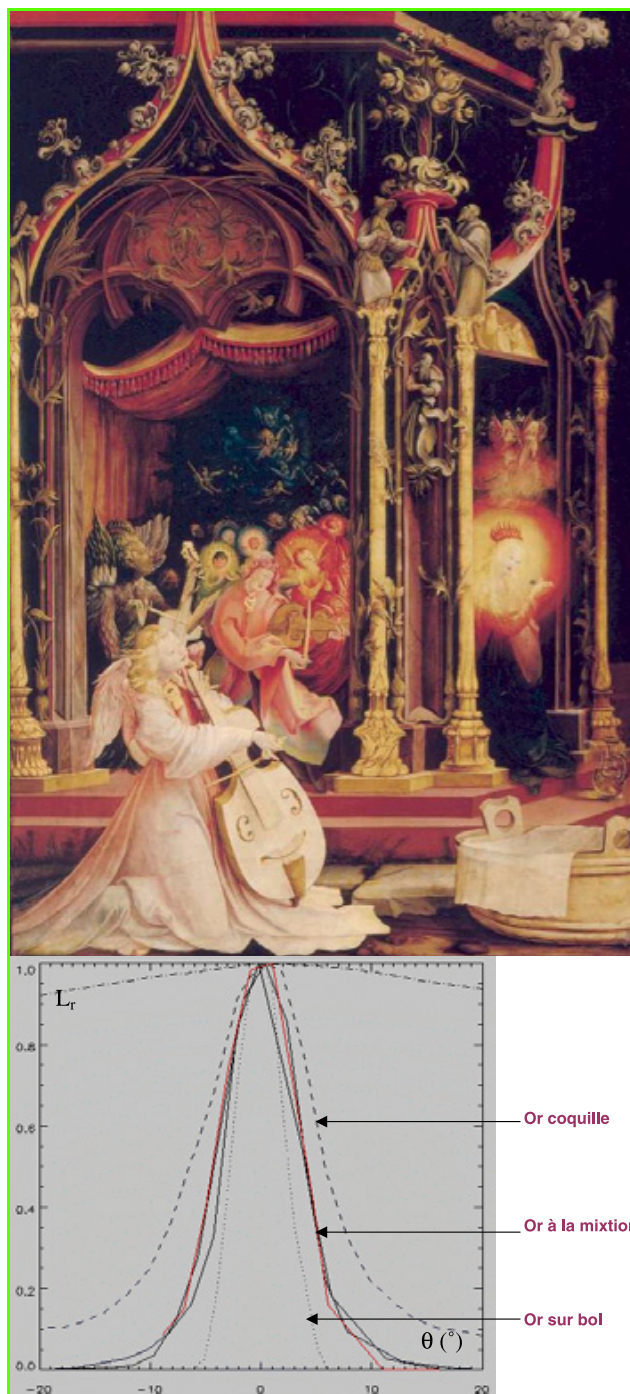


Figure 3 - Concert des anges du retable d'Issenheim, Grünewald, Musée de Colmar (cliché Musée d'Issenheim-Colmar). En bas : luminance relative en fonction de l'angle de rétrodiffusion pour différentes techniques d'application de l'or.

cependant toujours besoin des techniques chimiques issues de prélèvements pour être validées.

## Notes et références

- [1] [www.c2rmf.fr](http://www.c2rmf.fr)
- [2] [www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosart/accueil.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosart/accueil.html)
- [3] Cotte P., Dupouy M., Crisatel high resolution multispectral system, *PICS Conference*, Rochester, NY, États-Unis, 2003, p. 161.
- [4] Edwards H.G.M., Newton E.M., Russ J., Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art, *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 550-551, p. 245.

- [5] Doménech Carbó M.T., Peris Martínez V., Gimeno Adelantado J.V., Bosch Reig F., Moya Moreno M.C.M., Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of sculptures and wall decoration, *Journal of Molecular Structure*, **1997**, 410-411, p. 559.
- [6] Borgia I., Fantori R., Flamini C., Di Palma T.M., Guidoni A.G., Mele A., Luminescence from pigments and resins for oil paintings induced by laser excitation, *Appl. Surf. Science*, **1998**, 127-129, p. 95.
- [7] Cornelli D., D'Aandrea C., Valentini G., Cubeddu R., Colombo C., Toniolo L., Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for non destructive analysis of works of art, *Appl. Optics*, **2004**, 43, p. 2175.
- [8] [www.c2rmf.fr/pages/page\\_id18339\\_u112.htm](http://www.c2rmf.fr/pages/page_id18339_u112.htm)
- [9] Elias M., Menu M., Characterization of surface states on patrimonial works of art, *Surf. Eng.*, **2001**, 17, p. 225.
- [10] Dupuis G., Elias M., Simonot L., Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56, p. 1329.
- [11] Liang H., Gomez Cid M.G., Cucu R.G., Dobre G.M., Podoleanu A.G., Pedro J., Saunders D., En-face optical coherence tomography – a novel application of non-invasive imaging to art conservation, *Optics Express*, **2005**, 13, p. 6133.
- [12] Charbonneau C., Elias M., Frigerio J.M., Non destructive study of lead glasses alteration by reflectance spectroscopy, *Optics Comm.*, **2007**, 270, p. 280.
- [13] Thoury M., Elias M., Frigerio J.M., Non-destructive identification of varnishes by UV-fluorescence, *Actes du congrès SPIE International Symposium on Optical Metrology*, Munich, All., **2005**.
- [14] Elias M., L'or flamand du retable d'Issenheim, *Pour la Science*, janv. **2005**, p. 94.
- [15] Simonot L., Elias M., Special visual effect of art-glazes explained by radiative transfer equation, *Appl. Opt.*, **2004**, 43, p. 2580.
- [16] Elias M., Simonot L., Exceptional saturation of the colour in art-glazes explained by radiative transfer, *Appl. Opt.*, **2006**, 45, p. 3168.



### Mady Elias

est professeur à l'Université d'Évry Val d'Essonne et détachée auprès du CNRS à l'Institut des NanoSciences de Paris\*, où elle anime le groupe « optique et art ».

\* Institut des NanoSciences de Paris (INSP), UMR CNRS 7588, Université Pierre et Marie Curie, Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris.  
Courriel : [elias@physique.univ-evry.fr](mailto:elias@physique.univ-evry.fr)



## Dernières parutions EDP Sciences



### Orbitales frontières

Manuel pratique - 2<sup>e</sup> édition

Nguyễn Trong Anh

Cet ouvrage, profondément remanié après une 1<sup>re</sup> édition maintenant épuisée, traite de la méthode des perturbations ; celle-ci permet, par son approximation des Orbitales Frontières, de résoudre des problèmes de réactivité et de structure rencontrés en chimie. La 1<sup>re</sup> partie introduisant la théorie

des perturbations a été généralement peu modifiée. En revanche, la 2<sup>e</sup> partie traitant des problèmes de stéréosélectivité et de structure a été entièrement réécrite, ainsi que le chapitre traitant de la méthode de calcul des OF, afin de tenir compte de l'évolution de la chimie par ordinateur. Cette nouvelle édition, tout aussi accessible au non-théoricien que la précédente, s'adresse à l'étudiant en master, et à toute personne intéressée par les mécanismes réactionnels.

- Collection *Savoirs Actuels*
- Avril 2007 • ISBN 978-2-86883-879-7 • 304 pages • 32 €



### Énergie et environnement

Les risques et les enjeux d'une crise annoncée

Bernard Durand

Le développement humain est étroitement corrélé à l'utilisation d'énergies. Mais chacun commence à réaliser aujourd'hui que la croissance de la consommation d'énergie et celle de la pollution qui l'accompagne ne peuvent se poursuivre indéfiniment à leur rythme actuel. Cet ouvrage permet de comprendre la nature des difficultés qui nous attendent à brève échéance, d'en prévoir l'importance et d'identifier les actions à mener pour y remédier. L'ouvrage explicite tout cela et le lecteur, ainsi conscient de la gravité de la situation mais aussi des perspectives existantes, pourra s'inscrire dans une démarche d'action appropriée. Il apporte aussi de nombreuses informations chiffrées. Sa lecture est facilitée par une présentation didactique mettant en valeur des connaissances indispensables des thèmes d'approfondissement.

- Collection *Grenoble Sciences*
- Mai 2007 • ISBN 978-2-7598-0001-8 • 328 pages • 29 €

[www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)