

Les traces colorées

L'appui de la spectroscopie Raman

Laetitia Heudt et Laurent Lepot

Résumé De nombreux objets colorés peuvent se retrouver sur une scène de crime : peintures d'outils, traces d'encres, fibres textiles... Caractériser l'objet sur la base de sa couleur peut apporter une information essentielle pour, par exemple, relier une trace présente sur la victime à un objet appartenant à l'auteur d'une agression. Par ailleurs, deux objets identiques (un original et sa contrefaçon) peuvent avoir visuellement la même couleur, mais différer dans la molécule à l'origine de celle-ci. Quand les experts s'intéressent à la couleur d'une trace, la spectroscopie Raman peut se révéler un outil analytique puissant pour détecter, comparer et parfois identifier la matière colorante, sans altérer l'objet ou la trace, si minime soit-elle. Cet article rappelle les bases théoriques de la spectroscopie Raman et présente quelques applications concrètes dans plusieurs domaines d'expertise criminalistique où la couleur est un élément déterminant.

Mots-clés Criminalistique, spectroscopie Raman, couleur, peintures, fibres textiles, encres.

Abstract **Raman spectroscopy to characterize colored traces**
All the colored objects can be found on a crime scene: tool paints, inks, fibers... In some cases, it is essential to characterize the color of an object to make a link between a victim and the suspect's object. Otherwise, two identical objects (an original and counterfeit) can have visually the same color, but the molecules at the origin of the color are different. Raman spectroscopy is a powerful tool for experts who are interested in the color of a particular trace. This non-destructive method is able to detect, compare and in some cases identify very small traces of dyes and/or pigments. This article presents the Raman theoretical concept and some practical cases in which the characterization of color is crucial.

Keywords Forensic science, Raman spectroscopy, color, paints, textile fibres, inks.

Nous vivons dans un monde où la couleur est omniprésente : elle décore et structure notre environnement, en intervenant dans une multitude d'applications ou d'objets du quotidien. Dès la plus tendre enfance, nos parents nous apprennent à décrire un objet sur la base de sa couleur : la pomme verte, le vélo bleu, le Soleil jaune... Plus tard, notre institutrice nous apprend à donner une nuance à cette couleur : rouge foncé, bleu clair, jaune fluo...

La couleur trouve son origine dans l'utilisation de colorants et de pigments : il s'agit de composés organiques ou inorganiques, tant d'origine naturelle que synthétique. Cependant, caractériser un objet sur la base de sa couleur reste une information subjective, car tout le monde ne perçoit pas les couleurs de la même façon et avec la même capacité de discrimination.

Qu'est-ce que la couleur ?

Le spectre lumineux est la région du spectre électromagnétique de longueurs d'onde comprises entre 380 et 720 nm. Cette zone spectrale est visible par l'œil humain et est décomposée en régions caractéristiques d'une couleur déterminée. L'ensemble des ondes électromagnétiques du spectre lumineux visible correspond à la lumière blanche [1].

L'observation d'une couleur est réalisée grâce à la combinaison de trois éléments :

- une source lumineuse, caractérisée par un ensemble de longueurs d'onde étalé sur une gamme plus ou moins large selon les cas,

- un objet qui interagit avec la source lumineuse,
- l'œil de l'observateur.

Lorsque la lumière interagit avec l'objet, une partie du spectre de la source lumineuse est absorbée. Le reste du spectre lumineux (ce qui n'est pas absorbé) détermine la couleur de l'objet. La couleur donnée par l'observateur est par conséquent le résultat de l'interprétation, par son cerveau, des longueurs d'onde restantes qui viennent frapper les récepteurs de ses yeux. Ce sont les molécules appelées colorants ou pigments, présentes dans l'objet, qui sont à l'origine de l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde du spectre de la source lumineuse.

Comment caractériser objectivement une couleur ?

Si l'œil humain est remplacé par un détecteur capable de mesurer, dans le domaine du spectre visible, l'amplitude de chaque longueur d'onde, on obtient un spectre d'absorption qui est le reflet des colorants présents dans l'échantillon. À partir de ce spectre et d'un modèle mathématique approprié, il est possible de calculer des coordonnées X et Y, appelées coordonnées de chromaticité, qui sont des valeurs universelles de description de la couleur [2] (figure 1). Ces coordonnées sont reconnues universellement, mais elles ne peuvent être comparées que pour une source lumineuse commune et un même angle d'observation. Cette technique instrumentale est nommée colorimétrie ou spectroscopie d'absorption dans le domaine du visible et permet de caractériser la couleur d'un objet.

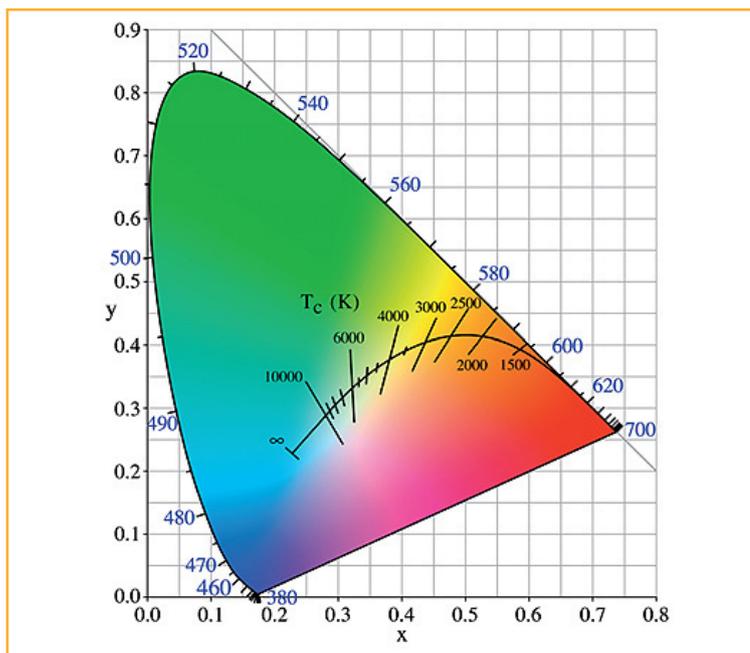


Figure 1 - Diagramme de chromaticité, qui permet de localiser une couleur (teinte et saturation) sur la base des coordonnées de chromaticité [X, Y] obtenues à partir d'un spectre d'absorption (d'après [2]).

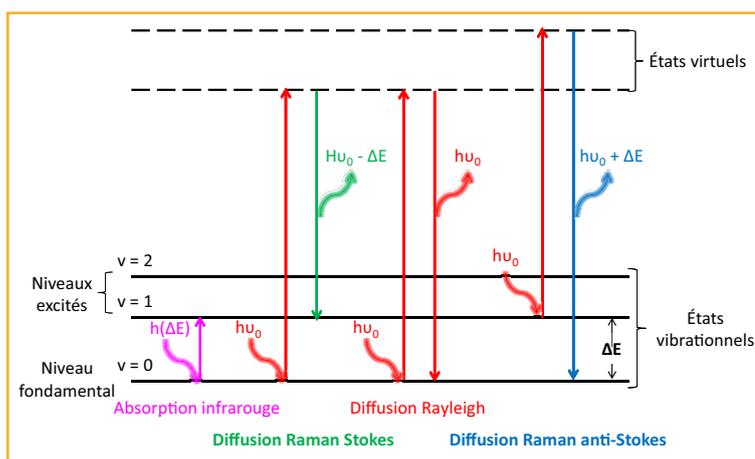


Figure 2 - Schéma des échanges d'énergie des phénomènes de diffusions Rayleigh et Raman et de l'absorption infrarouge (ν_0 est la fréquence de la source monochromatique excitatrice) (d'après [4]).

La colorimétrie ne donne, par contre, aucune information sur la nature de la molécule à l'origine de la couleur de l'objet. Or il est possible d'obtenir, pour deux objets différents, des coordonnées de chromaticité identiques bien que la (les) matière(s) colorante(s) à l'origine de la couleur est (sont) différente(s). Pour obtenir l'information sur la nature moléculaire du colorant ou du pigment, d'autres méthodes d'analyse sont nécessaires, parmi lesquelles la spectroscopie Raman. Les substances colorées sont un des domaines de prédilection de la spectroscopie Raman car ces molécules sont généralement construites autour d'un chromophore hautement conjugué qui génère un signal Raman intense.

La spectroscopie Raman dans les détails

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent, une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes les directions par rapport à celle du

rayonnement incident. La diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh. En 1928, le physicien indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) découvre que la longueur d'onde d'une très petite fraction de la lumière diffusée diffère (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique et, de plus, que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet [3]. Il reçut le prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.

Le principe de la spectroscopie Raman est d'irradier un échantillon par l'intermédiaire d'une source monochromatique produite par un laser. Les molécules de l'échantillon sont alors excitées à un niveau d'énergie virtuel situé entre l'état électronique fondamental E_0 et le premier état électronique excité E_1 . Les molécules réémettent ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux [4] (figure 2) :

- **la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh** : la raie émise a la même énergie que celle du faisceau incident ; les molécules excitées retombent dans leur état vibrationnel initial.

- **la diffusion inélastique ou diffusion Raman** : la raie émise a une longueur d'onde différente de celle du faisceau incident. Les molécules excitées retombent dans un état vibrationnel différent de leur état initial parce qu'un certain nombre de photons (un sur 10^7) ont interagi avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant respectivement les radiations Stokes ou anti-Stokes : Stokes si la raie émise a une énergie plus faible que la raie excitatrice, et anti-Stokes si la raie émise a une énergie plus grande que la raie excitatrice.

La différence entre la fréquence des raies Stokes et la fréquence d'excitation est égale, au signe près, à la différence entre la fréquence des raies anti-Stokes et celle de la raie d'excitation. Dès lors, le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh, ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Par contre, l'intensité des raies situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice (figure 3). Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux

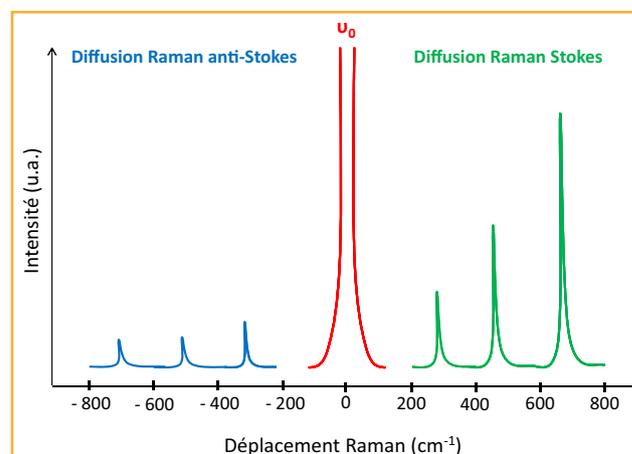


Figure 3 - Schéma d'un spectre de diffusion d'une molécule (d'après [4]). Les raies Stokes et anti-Stokes sont distribuées symétriquement par rapport à la raie de diffusion Rayleigh.

niveaux excités. Dans la pratique, les raies Raman Stokes sont observées et le spectre Raman est représenté en traçant l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en fréquence entre la lumière diffusée et la lumière excitatrice. Ce décalage correspond, en termes d'énergie, à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels concernés par la transition.

La théorie de la diffusion Raman montre que le phénomène résulte du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées que celles rencontrées en spectroscopie infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge pour une molécule donnée présentent donc de grandes analogies ; il y a cependant suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman pour rendre les techniques complémentaires plutôt que compétitives. La spectroscopie Raman est un phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition. Seuls les modes vibrationnels qui peuvent modifier la polarisabilité de la molécule sont actifs en Raman. La spectroscopie infrarouge est un phénomène d'absorption lié à la variation du moment dipolaire de la molécule au cours de cette même transition.

Au niveau instrumental, la spectroscopie Raman prend l'avantage. En effet, contrairement à la spectroscopie infrarouge, la présence d'eau et l'utilisation de cellules en verre ne sont pas gênantes lors d'une analyse Raman. De plus, les échantillons peuvent être analysés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Par contre, la spectroscopie Raman est gênée par le phénomène de fluorescence qui peut avoir lieu lorsque le milieu étudié n'est pas parfaitement transparent. Le rayonnement incident excite alors un rayonnement de fluorescence qui est généralement beaucoup plus intense que l'effet Raman, au risque de le masquer. Cette difficulté peut être levée, en grande partie, par l'utilisation de sources d'excitation dans le proche infrarouge ou, dans certains cas, dans l'ultraviolet. Effectivement, l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice, contrairement au phénomène de fluorescence.

Changer la longueur d'onde d'excitation peut également être intéressant pour augmenter le signal Raman car, dans certaines circonstances, l'effet Raman habituellement faible peut s'intensifier naturellement de manière importante. Ce phénomène se produit pour les molécules colorées lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche du maximum d'une bande d'absorption électronique. L'intensité initiale de la diffusion Raman en est alors multipliée d'un facteur de l'ordre de 10^2 à 10^6 .

L'expert et la spectroscopie Raman : une passion naissante

En ce début de XXI^e siècle, la spectroscopie Raman a connu un essor fulgurant. Elle le doit notamment aux nombreux progrès techniques réalisés dans le domaine des lasers, des filtres de réjection de la diffusion Rayleigh et de la conception de microspectromètres de haute résolution. Les appareillages modernes offrent de nombreuses possibilités d'évolutivité ou d'automatisation, à des coûts relativement acceptables. La criminalistique ne déroge pas à la règle, et notamment lorsqu'il s'agit de comparer la couleur de différents échantillons.

Effectivement, la couleur se retrouve partout. Il n'est donc pas rare d'observer des traces colorées sur une scène de crime, délit ou infraction. Ces traces peuvent être utilisées

pour lier un suspect à une scène de crime. C'est pourquoi l'expert se charge de caractériser au mieux la couleur de la trace. Son œil n'est dès lors pas suffisant et il doit recourir à des instruments spécialisés. À cet effet, la spectroscopie Raman est particulièrement intéressante car adaptée à l'étude des molécules colorées en fournissant une information moléculaire spécifique. Longtemps réservée aux initiés, elle ne figure pas encore dans les manuels de criminalistique mais commence à séduire divers laboratoires, notamment dans les domaines des drogues, des peintures et des fibres textiles où son caractère non destructif est particulièrement apprécié. Par conséquent, elle peut s'intégrer facilement à la séquence analytique d'échantillons aussi variés que des peintures, des fibres, des encres...

La spectroscopie Raman au service de la justice

L'utilité de la spectroscopie Raman dans la comparaison d'échantillons colorés est démontrée à travers les quelques exemples suivants.

Rien ne sert de partir...

En Belgique, le nombre d'accidents avec délit de fuite est en hausse, que ce soit pour les accidents mortels ou avec blessés. Lors de l'impact entre zones colorées de deux véhicules, ou entre un véhicule et un piéton, des traces de peinture sont transférées. Analyser ces traces et les comparer avec le véhicule d'un suspect permet d'appuyer ou non les déclarations d'un témoin ou encore d'orienter une enquête.

Lundi matin, une plainte est portée par le propriétaire d'une Jeep. Il a retrouvé son véhicule endommagé au niveau du pare-chocs avant gauche alors que celui-ci était correctement stationné sur l'accotement de plain-pied devant son garage. Le témoignage d'une voisine oriente l'enquête vers la recherche de propriétaires de quads de couleur bleue dans la région où l'accident a eu lieu.

L'enquête amène les policiers à inspecter minutieusement le quad d'un voisin en particulier. Ils constatent un renfoncement au niveau du tube métallique extérieur du repose-pied droit, au creux duquel une trace de couleur vert foncé est visible. À première vue, cette trace pourrait correspondre à la peinture de la Jeep endommagée... Le magistrat demande à l'expert de comparer la trace de peinture prélevée sur le quad du suspect à un prélèvement de peinture de référence réalisé sur la Jeep, à l'endroit de l'impact.

Le spectre Raman de la trace verte retrouvée sur le quad correspond, après recherche dans une base de données Raman, au « Pigment Green 7 », pigment de type phthalocyanine dont certains atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de chlore (*figure 4*).

Le spectre Raman enregistré sur la référence de peinture qui provient de la Jeep ne correspond pas en tout point à celui de la trace suspecte (*figure 4*). Certains pics sont « dédoublés », comme celui à $1\,214\text{ cm}^{-1}$ ou celui à $1\,339\text{ cm}^{-1}$. Ce spectre Raman est compatible avec un autre type de pigment vert, le « Pigment Green 36 ». Celui-ci est également un dérivé de type phthalocyanine, substitué par des atomes de chlore et de brome.

En conclusion, bien que les échantillons paraissent identiques sous l'œil de l'observateur, une analyse chimique poussée des matières colorantes met en évidence l'utilisation de deux pigments différents pour obtenir le rendu de couleur. Ces deux pigments sont de la même famille, mais présentent

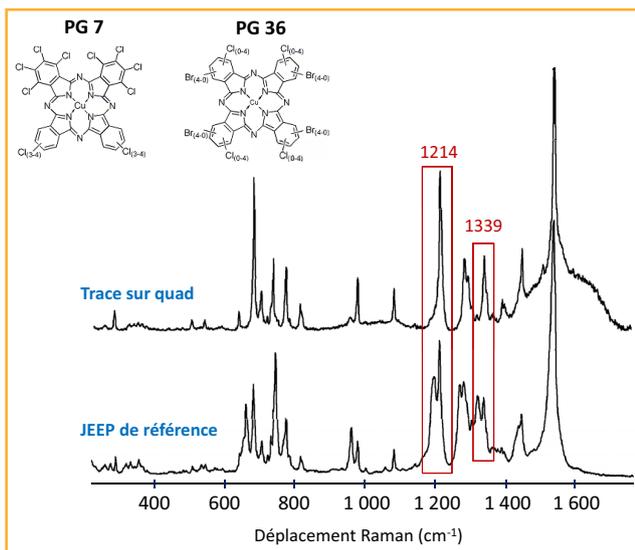


Figure 4 - Superposition des spectres Raman (laser 633 nm) de la trace de peinture verte retrouvée sur le quad et de la peinture de la Jeep accidentée.

Tous les pics du spectre Raman de la trace verte correspondent à ceux du spectre du Pigment Green 7. Des bandes Raman additionnelles sont mises en évidence dans la peinture de la Jeep et peuvent être expliquées par la présence du Pigment Green 36.

des caractéristiques structurales suffisamment différentes pour être différenciés par la spectroscopie Raman. Les résultats analytiques de cette expertise écartent la possibilité que la Jeep soit à l'origine de la peinture verte retrouvée au niveau de l'enfoncement sur le quad du suspect.

Quand les outils se mettent à parler

Lorsqu'un vol par effraction est commis, il n'est pas rare de retrouver des traces de peinture sur la vitre brisée ou sur le chambranle de la porte endommagée. Ces peintures proviennent de l'outil que le voleur a utilisé pour faciliter son intrusion (burin, marteau, pied-de-biche...).

Dans un village habituellement tranquille (village 1), trois vols sont commis en deux jours dans des habitations privées. Des traces de peinture orange sont observées sur les chambranles des fenêtres forcées par le cambrioleur. Quinze jours plus tard, le village voisin (village 2) est victime du même type de vol, mais le voleur, interrompu par les habitants qui entrent chez eux, laisse derrière lui le pied-de-biche utilisé pour entrer par effraction. Celui-ci est de couleur rouge-orange (figure 5).

La question posée par le procureur à ce propos est de savoir si un lien peut exister entre ce dernier cambriolage et les trois faits précédents.

Microscopiquement, les peintures retrouvées sur les lieux des trois cambriolages se différencient de la peinture du pied-de-biche (figure 5). Par contre, les trois traces de peinture semblent visuellement correspondre.

Des analyses chimiques plus poussées sont réalisées sur ces trois traces de peinture, dont notamment une analyse par spectroscopie Raman pour comparer les échantillons en termes de matières colorantes. Les spectres Raman enregistrés sur les trois morceaux de peinture sont identiques (figure 5). Pour étayer cette hypothèse, les analyses infrarouge montrent que la résine est aussi identique et les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) indiquent que la composition minérale est également identique.

Via les techniques utilisées et aux limites instrumentales près, les trois traces de peinture retrouvées sur les lieux des trois cambriolages sont analytiquement indiscernables. Par contre, le pied-de-biche retrouvé sur les lieux du dernier cambriolage peut être exclu comme source potentielle à l'origine des traces de peinture retrouvées dans les autres habitations cambriolées.

Pour ne pas perdre le fil...

Un couple de personnes âgées est retrouvé mort à son domicile. Les deux victimes ont été étranglées à l'aide d'un objet indéterminé et l'étranglement a causé une hémorragie nasale chez le mari. Le corps du mari est découvert face contre terre et des traces de sang sont observées sur le sol. Dans l'une de ces traces est saisi, partiellement ensanglanté, un amas de fils rouges.

L'état de propreté impeccable du sol de l'habitation et le caractère ensanglanté de la pièce à conviction encourage le juge d'instruction à considérer cet amas de fils rouges comme directement lié aux faits.

L'examen macroscopique de l'amas de fils montre qu'il est constitué de trois fils différents (n° 1, 2 et 3, figure 6), tous trois étant formés de deux brins torsadés. Les fibres textiles composant chacun de ces trois fils sont, sous observation au microscope optique en champ clair, des fibres synthétiques rouges de section transversale circulaire de 12,5 µm de diamètre.

L'analyse des fibres synthétiques rouges par spectroscopie Raman montre un profil spectral commun pour les fibres issues des fils n° 1 et 3, et un profil spectral différent pour les fibres issues du fil n° 2 (figure 7). Cependant, des groupes de pics Raman sont communs aux trois spectres. La combinaison des pics assignés à 860, 1 095, 1 290, 1 615 et 1 725 cm⁻¹ permet l'identification du polymère constituant ces fibres synthétiques comme étant le polyéthylène téréphtalate (PET). Les pics restants sont par conséquent attribuables au(x) colorant(s) utilisé(s) pour la teinture des fibres. L'analyse Raman révèle donc une teinture commune aux fils n° 1 et 3, mais différente pour le fil n° 2.

Suite à ces résultats, divers vêtements rouges sont saisis dans l'environnement de trois personnes suspectes. Toutes

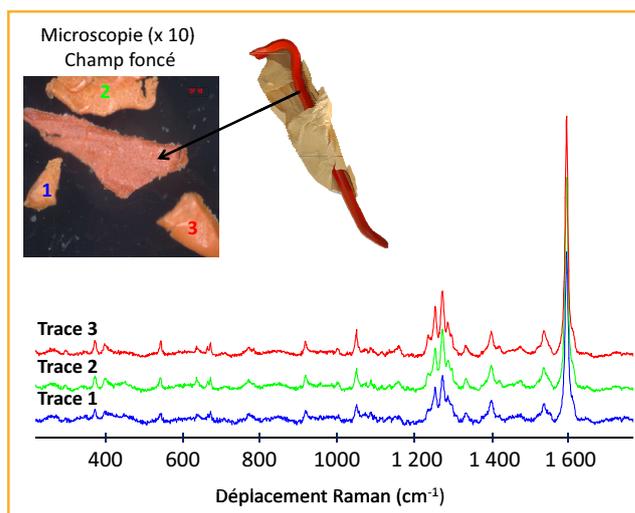


Figure 5 - La teinte de la peinture recouvrant le pied-de-biche trouvé dans le village 2 est différente de celle des trois traces de peinture observées dans le village 1. Les spectres Raman (laser 785 nm) de ces trois traces sont identiques. Celles-ci sont analytiquement indiscernables.

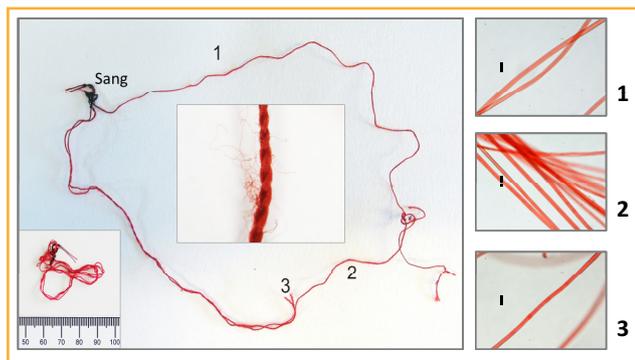


Figure 6 - Photographies de l'amas de fils rouges retrouvé sur la scène de crime (insert coin inférieur gauche), des trois fils n° 1, 2 et 3 constituant cet amas (photo générale) et zoom sur la structure des fils (insert central).

Chacun des fils est formé de deux brins torsadés. À droite, photographies des fibres textiles rouges composant respectivement les trois fils (grossissement 400 x, le repère métrique représente 25 μm).

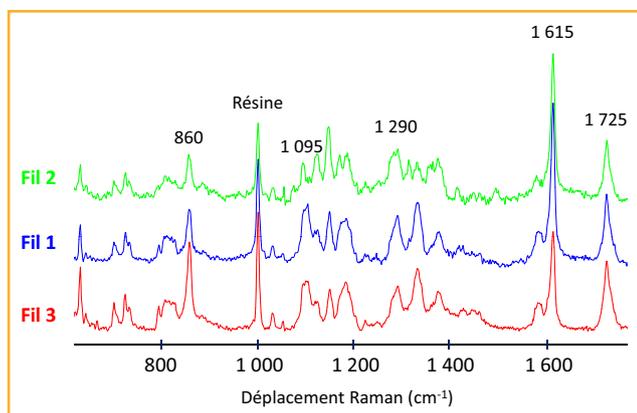


Figure 7 - Superposition des spectres Raman (laser 785 nm) mesurés sur les fibres synthétiques rouges issues respectivement des fils n° 1, 2 et 3.

Les spectres n° 1 et 3 correspondent entre eux alors que le spectre n° 2 présente des différences. Les pics Raman communs aux trois spectres sont assignés aux pics les plus intenses du spectre du polyéthylène téréphtalate (PET). Le pic à 1000 cm^{-1} provient de la résine de montage utilisée pour la préparation des échantillons de fibres et constitue un standard interne.

ces matières textiles sont composées de coton ou de fibres synthétiques autres que du PET. Toutefois, l'examen du polo rouge en coton d'une des personnes suspectes révèle la découpe des étiquettes initialement cousues à l'intérieur du col et du bord latéral sous le bras. Des fils de couture rouges subsistent encore à ces endroits, partiellement attachés au tissu du polo.

La morphologie de ces fils de couture et des fibres synthétiques rouges les composant est compatible avec les trois fils retrouvés sur la scène de crime. L'analyse Raman des fibres des fils de couture identifie, pour chacun d'entre eux, le PET comme polymère de la fibre, mais les pics Raman attribuables au(x) colorant(s) différencient les fibres provenant respectivement des fils de couture rouges du col de ceux du bord latéral. La comparaison des spectres Raman démontre que les fils n° 1 et 3 sont analytiquement indiscernables du fil de couture du col et que le fil n° 2 est lui indiscernable du fil de couture du bord latéral.

En conclusion, les analyses Raman démontrent une concordance des fils rouges retrouvés sur la scène de crime

avec deux types de fils de couture rouges constituant le polo de la personne suspecte. Dans le contexte des faits, ce polo rouge est la source la plus probable des fils retrouvés sur la scène de crime.

Un suspect disculpé par son imprimante

Mardi matin, le professeur Tournesol entre dans la salle des professeurs. Celui-ci découvre, collé sur son casier, une lettre de menace à son encontre. Désabusé, il porte plainte auprès de la police de son quartier. Il suspecte les parents respectifs de deux de ses élèves, parents dont il a reçu des menaces verbales la semaine précédente au cours de la réunion des parents d'élèves.

La lettre de menace a été rédigée à l'ordinateur puis imprimée. Aucune possibilité pour les policiers de réaliser une analyse graphologique dans ce cas. L'observation au microscope de la lettre met en évidence des gouttelettes de couleurs magenta, jaune et cyan (figure 8). Ces gouttelettes sont caractéristiques d'une impression par jet d'encre. Cette technologie consiste à projeter des gouttelettes d'encre depuis

Analyse des encres jet d'encre sur support papier par spectrométrie Raman

Afin d'obtenir le maximum d'indices dans le cas de documents papiers litigieux (lettres anonymes, faux...) imprimés en jet d'encre, il est nécessaire de rechercher les traces digitales, mais également utile de déterminer l'origine de l'encre et de l'imprimante utilisées. Procéder à ces études pose un réel problème que l'utilisation de la spectroscopie Raman peut permettre de résoudre. En effet, les traces digitales sont, en général, rapidement révélées par un traitement à la 1,2-indanedione et/ou à la ninhydrine (2,2-dihydroxy-1,3-indanedione), qui sont l'une et l'autre partiellement destructives. Par contre, l'analyse des encres, onéreuse et nécessitant appareillage et compétence technique, est centralisée et donc habituellement postérieure au relevé d'empreintes réalisées sur la scène de crime. Sur un papier dégradé, cette seconde analyse ne permet pas d'approcher tous les éléments qui peuvent s'avérer décisifs dans une enquête, comme le type d'imprimante et d'encre utilisés.

Le Département Documents de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) a étudié dans quelles conditions il est malgré tout possible d'obtenir des informations utiles à la découverte de la vérité. Cette étude préliminaire (effectuée sur quatre couleurs et avec deux imprimantes différentes) montre que lorsqu'un traitement préalable de recherche d'empreintes digitales a été réalisé à la ninhydrine, sur un document papier imprimé en jet d'encre couleur, l'analyse Raman avec les sources excitatrices 785 et 514 nm reste un outil utile pour mener des analyses comparatives d'encres jet d'encre. Toutefois, l'expert doit être conscient que le signal de la matière colorante peut être atténué et que deux pics supplémentaires peuvent apparaître à 650 et 800 cm^{-1} avec le laser à 514 nm.

Lorsqu'il s'agit d'un traitement préalable à l'indanedione, seul le laser à 785 nm est en mesure d'apporter des informations utiles. En effet, le laser à 514 nm entraîne une fluorescence du révélateur, menant à une saturation du capteur. Là aussi, l'expert doit être conscient d'une atténuation possible du signal de pics caractéristiques de certaines matières colorantes.

Cette approche, qui permet de gérer la recherche des deux types d'indices, dans l'ordre le plus pratique, mérite d'être validée et généralisée, avec divers modèles d'imprimantes et d'autres techniques d'impression.

Nadège Bousquière (IRCGN/UPMC), **Thibaud Fritz** (IRCGN) et **Franck Partouche** (IRCGN)

Les détails expérimentaux peuvent être obtenus auprès des auteurs (franck.partouche@gendarmerie.interieur.gouv.fr).

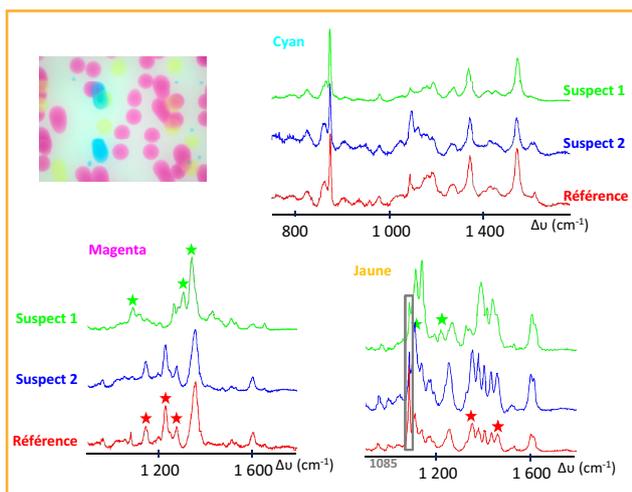


Figure 8 - Spectres Raman enregistrés à partir de gouttelettes respectivement cyan, magenta et jaune présentes sur les trois documents interrogés (lettre de menace, pages tests de l'imprimante du suspect 1 et de l'imprimante du suspect 2).

Tous les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions d'analyses avec le laser émettant à 785 nm. Les spectres des encres cyan sont indiscernables. Par contre, les spectres des encres magenta et jaune du document du suspect 1 présentent des différences par rapport aux spectres des encres correspondantes de la lettre de menace (les étoiles mettent en avant les pics différents). Les encres de l'imprimante du suspect 2 sont analytiquement indifférenciables des encres de la lettre de menace. La bande plus ou moins intense à 1085 cm^{-1} dans les spectres des encres jaunes correspond au CaCO_3 , composé caractéristique de la feuille de papier. La photo représente un agrandissement ($\times 500$) d'une zone imprimée de la lettre de menace. Les gouttelettes sont typiques d'une impression par jet d'encre.

une petite ouverture, appelée buse, sur la feuille de papier de façon à former une image. Les encres magenta, jaune et cyan sont les trois couleurs primaires des cartouches dont sont munies les imprimantes. Leur mélange, dans des proportions différentes, produisent toutes les autres couleurs.

Le microscope dont est muni le spectromètre Raman permet d'enregistrer un spectre spécifique de chacune des gouttelettes de couleur, soit trois spectres au total sur la lettre de menace. Le spectre enregistré est caractéristique du (des) colorant(s) ou pigment(s) utilisé(s) par le fabricant pour générer les différentes couleurs. Ceux-ci peuvent être différents selon la marque et/ou le modèle de la cartouche.

Suite aux perquisitions réalisées au domicile des deux suspects, des imprimantes jet d'encre sont saisies. Des pages tests, en couleurs, sont imprimées avec chacune des imprimantes. Les spectres Raman de chacune des couleurs sont enregistrés puis comparés à ceux obtenus sur la lettre de menace.

Les spectres Raman issus de la couleur cyan des imprimantes suspectes sont tous deux identiques au spectre de la référence. Il en est autrement des spectres des couleurs jaune et magenta. Dans ce cas, seule l'imprimante d'un des suspects est compatible avec les spectres enregistrés à partir de la lettre de menace (figure 8). La variante de colorants pouvant être utilisés pour produire les couleurs magenta et jaune est plus importante que dans le cas de la couleur cyan, cette dernière étant la moins discriminante des trois.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman montrent que les encres issues de l'imprimante du suspect 2 sont

indiscernables, aux limites instrumentales près, des encres présentes sur la lettre de menace. Par contre, l'encre issue de l'imprimante du suspect 1 est, sur la base des matières colorantes, différente de l'encre présente sur la lettre.

Conclusion

Que ce soit pour comparer des traces de peinture après un accident de voiture, lier des cambriolages, comparer des fils laissés par un meurtrier sur sa victime ou analyser une lettre de menace, la spectroscopie Raman s'est montrée adaptée à chaque situation.

Bien qu'il s'agisse d'une analyse moléculaire, le spectre Raman n'est pas nécessairement le reflet de toutes les molécules présentes dans un échantillon complexe. La détection d'une molécule dépend de son caractère diffuseur Raman par rapport à celui d'autres molécules présentes à ses côtés, mais également d'une éventuelle résonance des autres molécules. Par conséquent, toute analyse comparative doit être validée par des techniques complémentaires telles que la microspectrophotométrie, la spectroscopie infrarouge ou l'analyse élémentaire par microscopie électronique à balayage (MEB).

Toutes les traces exploitées sont issues de produits fabriqués en masse qui constituent une importante source de matières de référence indiscernables, même avec les meilleures techniques analytiques. C'est pourquoi il est difficile d'attribuer la provenance de traces à un objet particulier sans exclure tout autre objet de même composition. Par conséquent, les résultats analytiques doivent être évalués en fonction du contexte des faits.

Références

- [1] Christie R.M., *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [2] www.color-models-2.blogspot.com, rubrique « La couleur : les modèles colorimétriques » (T. Dambermont), consulté en mai 2011.
- [3] Raman C.V., Krishnan K.S., A new type of secondary radiation, *Nature*, 1928, 121, p. 501.
- [4] Gilbert B., *Chimie Analytique : Méthodes Physiques d'Analyse*, Éditions de l'Université de Liège, Année académique 2003-2004.



L. Heudt

Laetitia Heudt (auteur correspondant) est chercheur et expert judiciaire au Laboratoire Peinture, Verre et Encres de sécurité, et **Laurent Lepot**, expert judiciaire au Laboratoire Fibres et Textiles, au sein de la section Chimie analytique générale de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) à Bruxelles*.



L. Lepot

L'INCC est sous l'autorité du Ministère belge de la justice mais constitue une institution publique indépendante, sollicitée par la magistrature pour réaliser des expertises scientifiques. Il a pour mission de couvrir un large éventail de domaines d'expertise et de gérer les banques de données nationales balistique et génétique. La recherche et le développement en matière criminalistique sont aussi une de ses attributions.

* Section Chimie analytique générale, Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC), Chaussée de Vilvorde 100, B-1120 Bruxelles (Belgique).
Courriel : laetitia.heudt@just.fgov.be
<http://nicc.fgov.be>