

# La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS)

## Un nouvel outil analytique pour l'étude *in situ* de la peinture murale et des polychromies

Vincent Detalle, Quentin Glorieux, Romain Bruder, Daniel L'Hermite et Alexandre Semerok

### Résumé

La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (« laser-induced breakdown spectroscopy » ou LIBS) est une méthode d'analyse élémentaire sans contact, permettant de caractériser tout type de matériau. Elle a été proposée pour la première fois en 1997 dans le domaine du patrimoine pour l'identification de pigments. Cette technique repose sur l'interaction d'un laser pulsé avec le matériau à analyser, ce qui induit la vaporisation de la matière et la formation d'un plasma. L'analyse du spectre d'émission du rayonnement du plasma permet d'accéder à la composition atomique élémentaire de l'échantillon. La mise en œuvre de la technique ne nécessite pas de préparation d'échantillon et peut être directement déployée sur le terrain. Les méthodes *in situ* permettant d'obtenir de façon instantanée un premier niveau de réponse aux questions posées lors de l'étude ou de la restauration d'une œuvre, cette technique est donc particulièrement intéressante pour le domaine du patrimoine culturel. Cet article présente quelques exemples d'application à des peintures et des objets polychromes : l'analyse de pigments, l'analyse stratigraphique et l'identification d'alliages sont quelques unes des nombreuses applications pour lesquelles la LIBS est susceptible de fournir des solutions, éventuellement couplée avec la spectroscopie Raman.

### Mots-clés

Laser, LIBS, analyse élémentaire, émission optique, art, polychromies.

### Abstract

**Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new analytical technique for *in situ* study of painted artworks**

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a relatively new technique in the field of cultural heritage since it has been first proposed in 1997. Based on the action of a pulsed laser which vaporises the material to analyse and induces plasma, it provides the atomic elementary composition of the sample, by spectrally analyzing the light coming from this plasma. As this technique is non-contact, rapid, and detects all the atomic elements, on every kind of materials without preparation, it could be implemented *in situ* in a number of fields, and especially in the cultural heritage. Indeed, preliminarily to analyses of artworks for restoration and conservation purposes, it would enable to obtain instantaneous information about the materials used in the object and the nature of potential degradations products. Examples of application to painted object and polychromes are given in this paper: pigment analysis, alloy identification and depth profiling are few of the numerous issues to which LIBS can answer in the field of artworks, possibly in association with Raman spectroscopy.

### Keywords

Laser, LIBS, elemental analysis, optical emission, art, polychromes.

## Connaître le patrimoine culturel pour le valoriser

Témoignages des siècles passés, les monuments et les œuvres d'intérêt historique revêtent une valeur inestimable au regard de notre mémoire collective. Néanmoins, ce patrimoine souffre souvent des outrages du temps, des intempéries et des conséquences des activités humaines. Le nombre important de chantiers de restauration d'œuvres et de bâtiments, la mise en place de mesures de sauvegarde et de conservation de nombreux sites, sont autant de manifestations de l'intérêt que présente le patrimoine aux yeux des

pouvoirs publics, incités dans cette démarche de valorisation par la demande de visiteurs désireux de mieux connaître leur héritage culturel.

Au cours de cette démarche, les expertises concernant l'état de conservation des œuvres, la nature des matériaux utilisés, la technique d'exécution et les éventuels produits de dégradation, sont une étape cruciale, conditionnant les mesures de conservation et les traitements à mettre en place pour la préservation de l'œuvre. Ces analyses sont menées parfois directement sur l'œuvre, lorsqu'il s'agit d'un objet mobilier par exemple, ou sur des prélèvements, ce qui est toujours le cas pour les œuvres monumentales.

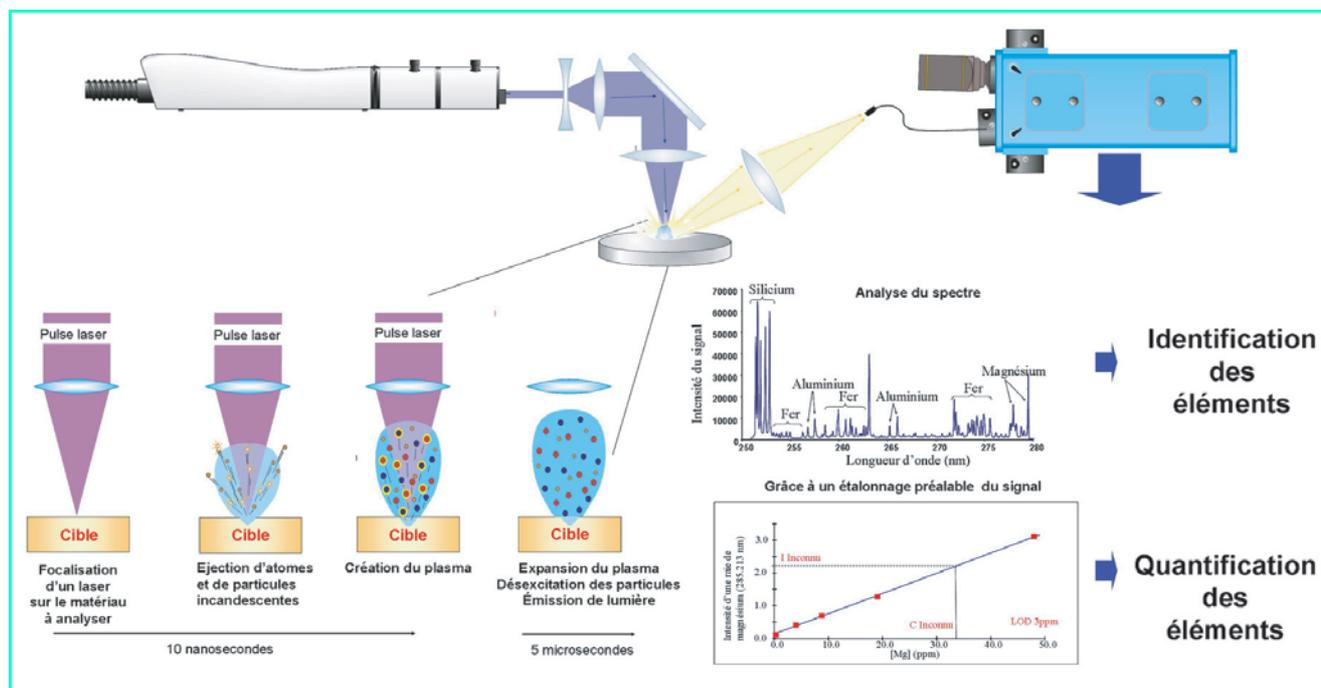


Figure 1 - Schéma de principe de la technique LIBS. © CEA/DEN/DPC/SCP/LRSI.

Des laboratoires spécialisés et dédiés à l'étude du patrimoine culturel, comme le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) ou le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) sont chargés de ces études. En laboratoire, un éventail assez large de tests physico-chimiques et de méthodes analytiques est à la disposition des spécialistes. Parmi ces techniques se trouvent notamment la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies Raman, infrarouge, UV-visible ou de masse, la diffraction des rayons X, la fluorescence X, l'émission de rayons X induite par particules chargées, les chromatographies liquide haute performance ou en phase gazeuse. Néanmoins, pour les œuvres monumentales, et donc intransportables, l'étape de prélèvement est nécessairement destructive. De plus, ce processus d'analyses en laboratoire est coûteux en temps, et prolonge la durée nécessaire pour obtenir la réponse au problème soulevé par la conservation et la restauration de l'œuvre.

Sans remettre en cause l'analyse de laboratoire, l'ensemble des considérations précédentes plaide en faveur du développement de l'instrumentation de terrain. Les appareils de laboratoire resteront des outils indispensables en terme de précision d'analyse et d'informations complémentaires au sujet de l'échantillon. L'instrumentation de terrain permettra pour sa part de disposer de réponses instantanées sur le chantier, afin de cibler les prélèvements et d'en diminuer le nombre.

Cette évolution des pratiques incite les laboratoires spécialisés, et notamment le LRMH, à évaluer le potentiel de nouvelles méthodes *in situ*. À l'heure actuelle en effet, la spectroscopie Raman, la fluorescence X et la spectrophotométrie ont montré les possibilités d'une analyse de terrain. Ces techniques ne peuvent cependant pas répondre à toutes les questions posées par l'étude d'une œuvre, d'autant qu'elles ne donnent que des informations analytiques relatives à la surface de la zone échantillonnée.

Dans ce contexte, une nouvelle technique a fait son apparition dans le domaine du patrimoine, il y a une dizaine d'années : la spectroscopie d'émission optique sur plasma

induit par laser (« laser-induced breakdown spectroscopy » ou LIBS).

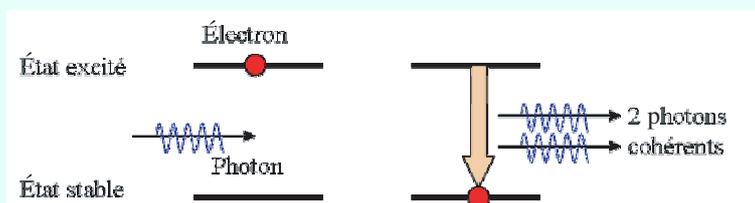
## Principe de la technique LIBS

L'analyse par LIBS, dont le principe est présenté sur la figure 1, repose sur l'interaction d'une impulsion laser (durée de quelques nanosecondes) avec le matériau à analyser (l'analyse est également possible avec des lasers picoseconde et femtoseconde, néanmoins plus coûteux et d'utilisation plus contraignante). Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon, qui induit un dépôt d'énergie important en peu de temps sur une surface réduite : l'irradiance (puissance par unité de surface) atteinte en LIBS est de l'ordre du  $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'échauffement brutal du matériau conduit alors à l'ablation et à la vaporisation de la matière. La vapeur absorbe une partie du rayonnement laser, elle s'échauffe et est ionisée. Un plasma contenant des électrons, des atomes et des ions dans un état excité, se forme alors. L'ensemble de ces mécanismes se produit pendant et après l'impulsion laser (quelques microsecondes). Lors de son expansion dans l'atmosphère environnante, les atomes et les ions émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments atomiques émetteurs. Ainsi, en collectant le rayonnement issu du plasma et en analysant son spectre, il est possible d'identifier les éléments présents dans le plasma et donc dans l'échantillon analysé, à partir des bases de données de raies d'émission.

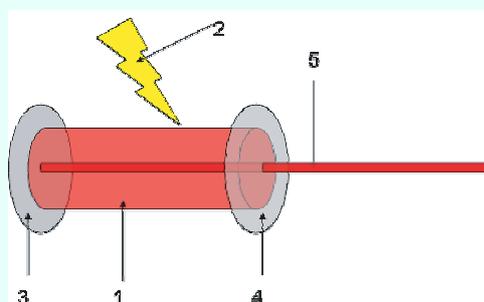
Si la position des raies renseigne sur les éléments présents dans l'échantillon, leur intensité est liée à la concentration de l'élément dans l'échantillon (spectre d'émission optique identique à celui obtenu en spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES). À cet égard, il peut être intéressant, dans le cadre du patrimoine culturel, de connaître la composition des échantillons étudiés pour des applications à des objets métalliques, des vitraux, des minéraux ou des céramiques. Néanmoins, dans le cas de la détermination des pigments pour les peintures murales et les polychromies, la position des raies d'émission

## La lumière laser

Le principe de l'émission laser (« **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation ») : amplification de la lumière par émission stimulée de radiations) repose sur l'émission stimulée de photons à partir d'un milieu excitable. Le phénomène est le suivant : une particule (atome, ion ou molécule) se trouvant dans un état excité émet un photon, grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un photon de même énergie que celui qu'elle pourrait potentiellement émettre en se désexcitant par elle-même. La particularité de ce type d'émission est que le photon émis prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, direction de la trajectoire et phase) que le photon incident : deux photons cohérents sont obtenus à partir d'un photon incident. Il y a donc amplification du rayonnement incident.



Un laser est constitué d'un milieu excitable, placé dans une cavité composée de deux miroirs, dont l'un est totalement réfléchissant et le second, partiellement transparent (miroir de sortie). L'excitation par « pompage » permet de réaliser une inversion de population, c'est-à-dire d'obtenir un nombre de particules à l'état excité plus grand que le nombre de particules à l'état stable. Ainsi, l'émission laser est auto-entretenue : les photons émis vont permettre de réexciter les particules à l'état stable, car ils possèdent l'énergie correspondant exactement à la transition entre état stable et état excité.



### Principe de fonctionnement du laser :

- 1) milieu excitable
- 2) énergie de pompage
- 3) miroir totalement réfléchissant
- 4) miroir semi-réfléchissant
- 5) faisceau laser

Les photons sont réfléchis sur les miroirs de la cavité, et effectuent des allers-retours jusqu'à ce qu'ils soient « libérés » au niveau du miroir semi-réfléchissant lors d'une impulsion laser. Un laser donne un faisceau monochromatique (une seule longueur d'onde émise) et directionnelle (avec une faible divergence de la lumière dans l'espace), permettant de conduire la lumière sur une grande distance (applications dans le domaine des transmissions, de la spectroscopie) et de concentrer l'énergie lumineuse délivrée sur une surface réduite (applications de perçage, marquage, ablation).

et leur intensité relative est suffisante pour identifier le pigment, l'information recherchée restant qualitative.

Cette technique se distingue par sa capacité à analyser tous types de matériaux, isolants ou conducteurs, sous toute forme physique : solides, liquides ou gaz. Mais surtout, cette méthode multi-élémentaire semble pouvoir répondre aux besoins analytiques exprimés dans le domaine du patrimoine : elle peut être utilisée *in situ*, à distance, sans préparation de l'échantillon, et permet de connaître la composition élémentaire du matériau sondé. Par ce caractère d'analyse élémentaire, la LIBS se révèle cependant mal adaptée à l'analyse des molécules organiques, même si la littérature fait état de quelques travaux dans ce domaine [1].

De plus, cette technique est quasi non destructive, la seule trace tangible de l'analyse étant le cratère d'ablation formé à la surface de l'échantillon. Cet effet sur le matériau reste acceptable, pourvu que la focalisation du faisceau sur l'échantillon n'entraîne pas un cratère visible à l'œil nu (un cratère de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre est considéré comme une trace tolérable). Ce caractère micro-destructif offre la possibilité de réaliser des analyses stratigraphiques, en effectuant une ablation progressive de la surface en un point donné. Cette caractéristique est notamment appréciable dans le cas d'échantillons multicouches. Des ouvrages récents [1-2] proposent une description plus complète de la technique et de la diversité de ses applications actuelles, témoignant ainsi

de l'intérêt croissant que lui portent les milieux industriels et scientifiques.

## Application de la spectroscopie LIBS au patrimoine culturel : pigments et objets polychromes

### État de l'art - exemples bibliographiques

La première utilisation de la spectroscopie LIBS pour l'analyse des objets du patrimoine apparaît véritablement en 1997 [3]. Depuis, cette technique a trouvé un nombre croissant d'applications, sur des matériaux divers (métal, bois, céramique, vitrail, peintures). Dans le domaine des pigments, la technique LIBS a été appliquée à de nombreuses reprises sur des supports de toutes natures : polychromies sur bois, céramiques, peintures sur chevalet ou daguerréotypes (ancêtres de la photographie). Les objectifs de l'analyse par LIBS peuvent être divers : analyse de pigments à la surface d'une œuvre, suivi de nettoyage d'œuvres par laser (des vernis oxydés ou des couches polluantes sont érodés par le laser et éliminés, mais la surface de l'œuvre doit être préservée) ou analyse stratigraphique d'échantillons multicouches. Des exemples d'utilisations de la LIBS pour l'analyse de polychromies et d'objets décorés sont donnés dans le *tableau 1*.

Tableau I - Quelques exemples d'utilisations de la LIBS pour l'analyse d'objets du patrimoine culturel.

\*À la fin de son expansion, le plasma se refroidit et des recombinaisons entre éléments chimiques ont lieu, avec une émission lumineuse caractéristique de la formation de ces molécules. La LIBS n'est pas particulièrement adaptée à la détection de produits organiques et à l'analyse de molécules, mais dans certains cas comme celui évoqué ici, elle donne des informations suffisantes pour conclure.

Nature de l'œuvre	But de l'analyse LIBS	Zone d'intérêt et éléments détectés en LIBS	Interprétation et conclusions	Réf.
<b> Icône de l'Annonciation </b> Grèce, panneau sur bois, XIX <sup>e</sup> s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation rouge : Hg, Pb  Pigmentation jaune : Pb, Cr  Pigmentation blanche : Pb	Mélange de cinabre (HgS) et de blanc de plomb (2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub> , détecté par spectroscopie Raman associée)  Jaune de chrome PbCrO <sub>4</sub>  Blanc de plomb	[4]
<b> Peinture de cheval </b> à l'huile, fin XVIII <sup>e</sup> s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation blanche : Ti	Blanc de titane (TiO <sub>2</sub> ) : indique une restauration car ce pigment date du début du XX <sup>e</sup> s.	[5]
<b> Céramiques de la Renaissance italienne </b> XV-XVI <sup>e</sup> s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation bleue : Fe, Co, Ni	Smalt (complexe métallique à base de fer, nickel et cobalt + arsenic évaporé lors de la cuisson de la céramique)	[6]
<b> Peinture de cheval </b> Flandres, XVII <sup>e</sup> s.	Contrôle du nettoyage laser du vernis oxydé : il s'agit de retirer les couches oxydées du vernis en surface en préservant le vernis sain sous-jacent	Bandes moléculaires* CO (vernis oxydé), puis CC (vernis sain) en augmentant le nombre de tirs au même endroit	Suivi du ratio CO (oxydé)/CC (sain) en fonction du nombre de tirs : arrêt du nettoyage pour un seuil déterminé, seul le vernis sain est laissé sur la surface	[7]
<b> Polychromie sur bois </b> plafond peint, Espagne, XIV <sup>e</sup> s.	Contrôle du nettoyage d'une couche de salissures par laser	Raies de Ca, puis Hg en augmentant le nombre de tirs au même endroit	Le calcium est caractéristique de la couche polluante. Arrêt du nettoyage pour un certain niveau du signal du mercure (HgS, cinabre), le calcium ayant disparu	[8]
<b> Fragment d'autel en bois polychrome doré </b> Espagne, XVIII-XIX <sup>e</sup> s.	Étude stratigraphique d'échantillons multicouches	Zone rouge : Ca, Hg, puis en augmentant le nombre de tirs au même endroit, Pb et Ca  Zone argentée : Al, Zn, puis Ca, Pb	En surface Ca (pollution) et Hg (cinabre), puis lorsque la couche picturale est entièrement perforée, Pb correspond au blanc de plomb mélangé au substrat de gypse CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O  Al et Zn sont deux éléments d'une feuille d'alliage nommé « purpurine » (imitation de l'argent) ; Ca et Pb correspondent au substrat	[9]
<b> Daguerrotyp </b> XIX <sup>e</sup> s.	Étude stratigraphique d'échantillons multicouches	Pigmentation blanche et dorée : Ba et Au en surface, puis Ag et enfin Cu, en fonction d'un nombre de tirs croissant	Les spectres LIBS permettent de retrouver la structure de l'objet : un daguerrotyp est une plaque d'argent (Ag), colorée (blanc de baryum BaSO <sub>4</sub> ) et dorée en surface (feuille d'or Au), et reposant sur une plaque de cuivre (Cu)	[10]

## Les réalisations du LRMH

Le LRMH dispose depuis 2005 d'un système LIBS de laboratoire, destiné à évoluer vers un appareil de terrain. Parmi les applications envisagées, l'étude *in situ* des peintures murales et polychromies est un sujet sur lequel portent plus particulièrement les développements. En effet, pour ces œuvres, l'aspect esthétique est primordial, et les prélèvements doivent être effectués avec la plus grande délicatesse et la plus grande parcimonie. Lors de la phase de tests de l'instrumentation LIBS, de nombreux échantillons ont été analysés par le LRMH [11-13], parmi lesquels les pigments d'œuvres polychromes. Le montage expérimental est constitué d'un laser Minilite (Continuum, États-Unis) Nd:YAG émettant à 1 064 nm, avec une énergie par tir de 50 mJ. Le laser est focalisé à incidence normale sur la surface de l'échantillon par une lentille de focale 100 mm, pour donner une zone d'interaction d'un diamètre de 300 µm entre le laser et l'échantillon. Le rayonnement du plasma est collecté avec un angle de 10° par rapport au faisceau incident. Cette collection s'effectue par une lentille (focale 100 mm, diamètre 50 mm) qui image le plasma sur l'entrée d'un faisceau de

sept fibres (diamètre d'une fibre : 600 µm). Trois de ces fibres sont connectées aux entrées de trois spectromètres HR 2000 (Ocean Optics, États-Unis), qui permettent de collecter chacun une partie du spectre de l'émission du plasma entre 200 et 940 nm (de 200 à 340 nm, réseau : 1 800 traits.mm<sup>-1</sup>, résolution : 0,1 nm ; de 335 à 445 nm, réseau : 1 800 traits.mm<sup>-1</sup>, résolution : 0,1 nm ; de 510 à 940 nm, réseau : 600 traits.mm<sup>-1</sup>, résolution : 0,31 nm). Les détecteurs sont des caméras CCD (2 048 pixels), déclenchées avec un délai de 1 µs après l'impulsion laser et accumulant le signal pendant 2,1 ms. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère ambiante.

Une peinture de cheval représentant une Vierge à l'Enfant, Saint Sébastien et Saint Jérôme, estimée du XV<sup>e</sup> siècle, a permis notamment d'acquérir les spectres de nombreux pigments (*figure 2*).

Le spectre LIBS acquis au niveau du linge ceignant les reins de Saint Sébastien (partie blanche) indique la présence de titane (à 398,2 nm, 398,9 nm et 399,8 nm), surprenante par rapport à la date estimée du tableau, puisque l'industrie chimique n'a permis l'émergence du pigment blanc de titane (TiO<sub>2</sub>) qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle (1916). L'identification d'un

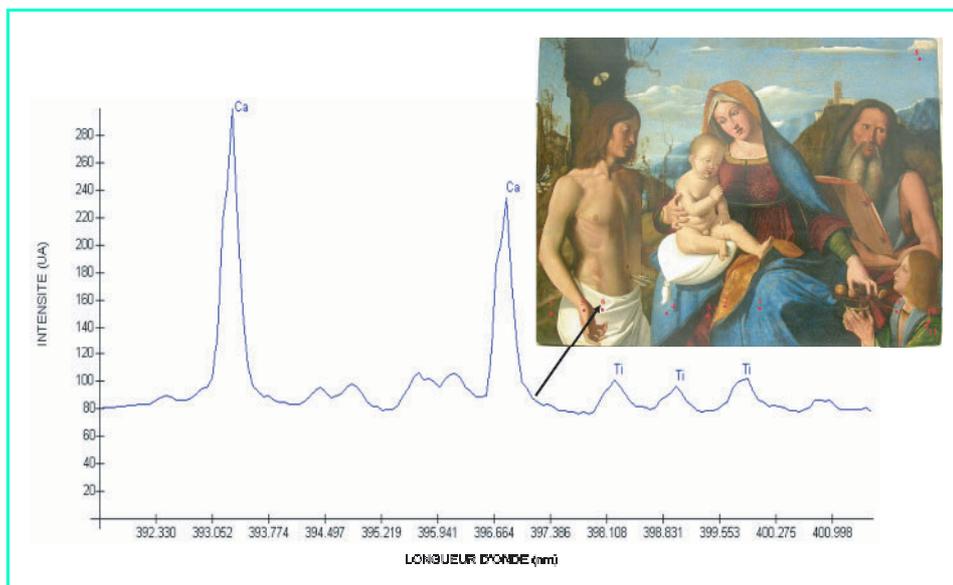


Figure 2 - Vierge à l'Enfant et spectre LIBS du pigment blanc. © LRMH/D. Bouchardon.

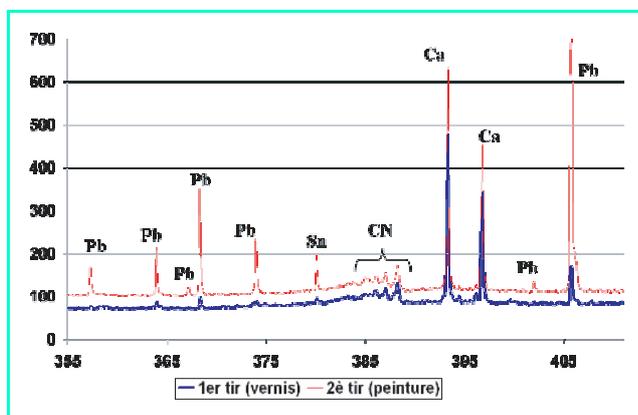


Figure 3 - Spectres de la pigmentation jaune : le spectre correspondant au premier tir (bleu) montre un signal très faible ; le spectre du deuxième tir (rouge) fait apparaître plus clairement les raies du pigment.

pigment récent sur une œuvre remontant au XV<sup>e</sup> peut donc être mis en relation avec un épisode de restauration. D'autre part, ce résultat associé à d'autres techniques d'analyses

(spectroscopie Raman, radiographie...) et aux connaissances sur un tableau en histoire de l'art peut être un indice supplémentaire pouvant remettre en cause l'authenticité de l'œuvre. Un autre spectre, acquis sur le poignet du saint, révèle la présence de plomb et de mercure. Ceci permet de mettre en évidence les pigments utilisés pour réaliser les carnations (couleurs chair) : il s'agit ici du cinabre (HgS) et du blanc de plomb (2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>). Enfin, une influence du vernis, situé à la surface de la peinture, peut être remarquée (figure 3) : le premier spectre acquis sur la pigmentation jaune (revers du manteau de la Vierge) montre que les raies du pigment sont très atténuées. On observe aussi la présence de raies (386-388 nm) dues aux fragments CN issus des espèces présentes initialement dans le matériau, dont l'importance est prépondérante par rapport aux raies du pigment (émission

rovibrationnelle). Pour un second spectre acquis au même endroit, la couche de vernis a été franchie et le spectre fait apparaître clairement les raies du pigment, à base de plomb (357,3 nm, 363,9 nm, 367,1 nm, 368,35 nm, 373,9 nm, 401,9 nm et 405,7 nm) et d'étain (380,1 nm), ce qui permet d'identifier le jaune de plomb-étain (Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>).

Pour illustrer la capacité de la technique LIBS à effectuer une analyse stratigraphique, utile pour les objets polychromes ou dorés, une statuette dorée de provenance asiatique du début du siècle a été analysée. En observant l'évolution des raies d'émission de quelques éléments caractéristiques en fonction du nombre de tirs (figure 4), les premiers spectres indiquent clairement la présence d'or en surface. Puis en répétant les tirs, les contributions du cuivre et du zinc augmentent fortement en profondeur, permettant de mettre à jour le laiton comme matériau composant la statuette. On note la présence de traces de mercure au niveau de la dorure (entre le 3<sup>e</sup> et le 8<sup>e</sup> tir), ce qui permet de caractériser la technique de dorure employée : ici, une dorure au mercure. Ce procédé consiste à appliquer sur le support un amalgame liquide, l'or ayant la particularité de se dissoudre dans le mercure. On chauffe ensuite l'objet, ce qui a pour effet de sublimer le mercure qui s'évapore, laissant l'or seul au fond

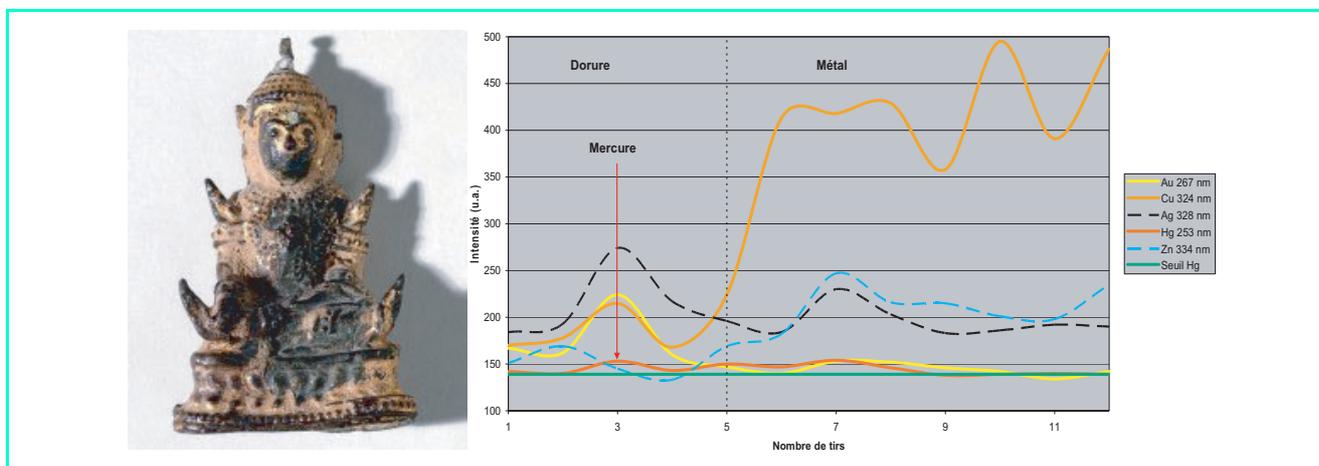


Figure 4 - Statuette dorée (© LRMH/D. Bouchardon) – Évolution de l'intensité des raies d'éléments caractéristiques (Ag, Au, Hg, Cu, Zn) en fonction du nombre de tirs.

des moindres détails du support. D'autre part, on récupère l'information sur l'alliage employé pour cette dorure, composé d'or, d'argent, mais aussi de cuivre, que l'on retrouve ensuite dans le laiton.

La technique LIBS constitue une technique d'analyse élémentaire multi-éléments rapide et capable d'effectuer des études stratigraphiques. Néanmoins, les résultats obtenus par LIBS acquièrent un intérêt supplémentaire lorsqu'ils sont confrontés à d'autres techniques d'analyse, pour une caractérisation plus complète de l'échantillon étudié. Dans ce cadre, le couplage avec la spectroscopie Raman permettrait d'obtenir des informations de type moléculaire en plus des informations de type élémentaire apportées par la LIBS : le spectre Raman est souvent considéré comme l'« empreinte digitale » d'une molécule.

Pour évaluer la complémentarité de la LIBS et de la spectroscopie Raman, un échantillon test de bleu outremer ( $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ) préparé « a fresco »<sup>(1)</sup> a été analysé. La préparation à fresque implique que le pigment a été délayé dans de la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , qui réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour donner de la calcite  $\text{CaCO}_3$ . Les grains de pigment sont alors « piégés » dans la matrice de calcite, ce qui donne une bonne résistance mécanique aux couches picturales. Une analyse LIBS est préalablement menée sur l'échantillon (figure 5) : la portion de spectre présentée comporte des raies caractéristiques de l'aluminium (308,2 nm et 309,3 nm) et du silicium (288,2 nm) contenus dans le pigment. Le calcium (315,9 nm et 317,9 nm) est issu de la calcite. Le magnésium (279,5 nm, 280,3 nm et 285,2 nm) provient d'impuretés (dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) dans la préparation de la chaux. La spectroscopie Raman a ensuite été utilisée pour acquérir un spectre à la surface de cet échantillon et au fond du cratère induit par la LIBS. Les résultats montrent que le spectre Raman au fond du cratère est similaire à celui de la surface. Ce pigment est donc suffisamment préservé par l'analyse LIBS pour rendre possible une analyse stratigraphique couplée Raman-LIBS (figure 5).

## Les perspectives de développements de la LIBS pour le patrimoine culturel

La faisabilité de l'application de la technique LIBS aux objets polychromes et aux peintures du patrimoine culturel a été démontrée à travers de nombreux exemples. La technique permet d'identifier les pigments utilisés sur différents supports (peintures de chevalet, statues ou éléments d'architecture polychromes, céramiques peintes) et d'effectuer des suivis de nettoyage laser ou des études stratigraphiques. Associée à la spectroscopie Raman, elle peut rendre compte de façon plus complète des matériaux, y compris en termes de stratigraphie. L'apport essentiel de la LIBS se situera néanmoins sur le terrain, en permettant des gains de temps et une meilleure préservation de l'œuvre par la limitation des prélèvements. Bien entendu, elle pourra être couplée à d'autres techniques comme la spectroscopie Raman ou la fluorescence X (XRF), en offrant de nouveaux avantages pour l'analyse des œuvres peintes, par sa capacité à détecter des éléments chimiques plus légers qu'en XRF.

La portabilité de la technique devra se traduire par une réduction de l'encombrement spatial de l'instrumentation et

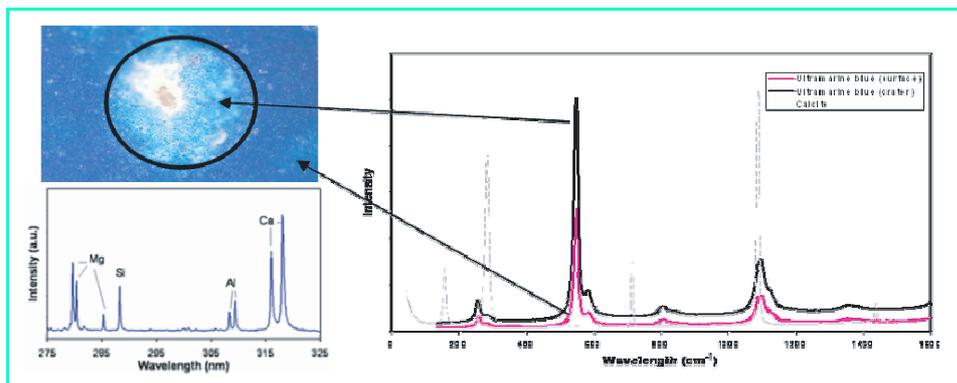


Figure 5 - Vue du cratère LIBS après analyse. En dessous : spectre LIBS de l'outremer (275-325 nm). À droite : spectres Raman acquis dans le cratère (noir) et à la surface (violet), le spectre de la calcite est en trait discontinu.

de son poids, et un conditionnement qui assure sa robustesse. L'instrument dans son ensemble (alimentation électrique du laser, spectromètres et détecteurs) doit être au moins transportable. Cette portabilité doit s'accompagner d'une maîtrise des effets induits par l'analyse sur l'œuvre d'art : cratères et décolorations périphériques éventuelles, dues au dépôt de matière vaporisée, doivent être minimisés, tout en obtenant un signal analytique exploitable, pour que l'application de la technique aux objets du patrimoine soit acceptable. Ceci implique que la taille d'interaction entre le laser et l'échantillon soit correctement maîtrisée (50  $\mu\text{m}$ ), et que l'origine des décolorations pouvant se produire autour du cratère soit comprise [13].

Les matériaux du patrimoine ne se résument pas uniquement aux peintures et aux objets polychromes : la pierre, le métal, le verre ou la céramique comptent également parmi les matériaux répandus dans les œuvres et monuments historiques. Pour élargir le champ de ses applications, un aspect important de la LIBS concernera le développement de méthodes de quantification fiables. Cette étape sera indispensable pour l'analyse de la composition d'alliages inconnus, de verres, ou tout autre matériau complexe pour lequel on ne peut présumer de sa composition.

Les nombreux avantages de la LIBS ne demandent maintenant qu'à s'exprimer en conditions de terrain pour que cette technique soit pleinement appréciée par les spécialistes du patrimoine et acquière une pleine maturité instrumentale.

## Note et références

- (1) « a fresco » (pour techniques à fresque) : pigments dilués dans l'eau directement appliqués sur enduit frais.
- [1] Miziolek A.W., Pallechi V., Schechter I., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] Radziemski L.J., Cremers D.A., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2006.
- [3] Anglos D., Couris S., Fotakis C., Laser diagnostics of painted artworks: LIBS in pigment identification, *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, p. 1025.
- [4] Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R.J.H., Anglos D., Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56, p. 905.
- [5] Anglos D., Balas C., Fotakis C., Laser spectroscopic and optical imaging techniques in chemical and structural diagnostics of painted artwork, *Am. Lab.*, 1999, 31, p. 60.
- [6] Lazic V., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Spizzichino V., Borgia I., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *J. Cult. Herit.*, 2003, 4(suppl. 1), p. 303s.

- [7] Tornari V., Zafirooulos V., Bonarou A., Vainos N.A., Fotakis C., Modern technology in artwork conservation: a laser based approach for process control and evaluation, *Opt. Lasers Eng.*, **2000**, *34*, p. 309.
- [8] Castillejo M., Martín M., Oujja M., Rebollar E., Domingo C., García-Ramos J.V., Sánchez-Cortés S., Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*, p. 243.
- [9] Castillejo M., Martín M., Silva D., Stratoudaki T., Anglos D., Burgio L., Clark R.J.H., Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *550-551*, p. 191.
- [10] Golovlev V.V., Gresalfi M.J., Miller J.C., Anglos D., Melesanaki K., Zafirooulos V., Romer G., Messier P., Laser characterisation and cleaning of 19<sup>th</sup> century daguerreotypes II, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*(suppl. 1), p. 134s.
- [11] Detalle V., Bruder R., Glorieux Q., Guillaume J., Utilisation de la technique LIBS au patrimoine : mythe ou réalité ?, *1<sup>ères</sup> Journées LIBS 2006 CEA-PLANI*, CEA Saclay, 13-14 juin **2006**.  
([www-plani.cea.fr/home/liblocal/images/Site%20PLANI%20Version%202/JournéesLIBS/CR\\_journeesLIBS/exposes-diapo/Detalle-LRMH.pdf](http://www-plani.cea.fr/home/liblocal/images/Site%20PLANI%20Version%202/JournéesLIBS/CR_journeesLIBS/exposes-diapo/Detalle-LRMH.pdf)).
- [12] Detalle V., Guillaume J., Laval E., Fariaut F., Bruder R., Glorieux Q., Texier A., Can LIBS play a role in cultural heritage conservation? Comparison LIBS/Portable XRF, *LIBS 2006 - 4<sup>th</sup> International conference on laser induced plasma spectroscopy and applications*, Montréal, 5-8 sept. **2006**.
- [13] Bruder R., L'Hermite D., Semerok A., Barbalat M., Detalle V., Study on near-crater degradations in LIBS wall paintings analysis, *LIBS 2006 - 4<sup>th</sup> International conference on laser induced plasma spectroscopy and applications*, Montréal, 5-8 sept. **2006**.



V. Detalle



R. Bruder



A. Semerok

**Vincent Detalle** (auteur correspondant) est ingénieur de recherche et **Quentin Glorieux** est stagiaire Sup'Optique au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques<sup>1</sup>.

**Romain Bruder** est doctorant et **Daniel L'Hermite** est ingénieur de recherche au Laboratoire de réactivité des surfaces et des interfaces, CEA Saclay, DPC/SCP/LRSI<sup>2</sup>.

**Alexandre Semerok** est ingénieur de recherche au Laboratoire Interaction laser-matière, CEA Saclay<sup>3</sup>.



Q. Glorieux



D. L'Hermite

- 1 LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne. Courriel : [vincent.detalle@culture.gouv.fr](mailto:vincent.detalle@culture.gouv.fr)
- 2 DPC/SCP/LRSI, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Courriels : [romain.bruder@cea.fr](mailto:romain.bruder@cea.fr), [daniel.lhermite@cea.fr](mailto:daniel.lhermite@cea.fr)
- 3 DPC/SCP/LILM, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Courriel : [alexandre.semerok@cea.fr](mailto:alexandre.semerok@cea.fr)



## Nouveautés EDP Sciences



### Chemogénomique

Des petites molécules pour explorer le vivant

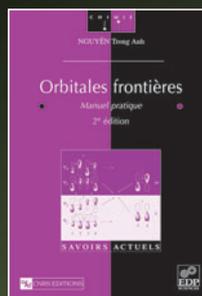
L. Lafanechère, E. Maréchal et S. Roy

La recherche en biologie et en chimie connaît une mutation sans précédent qui se traduit par l'adoption de techniques massivement parallèles et automatisées, dans des domaines tels que le séquençage de génomes, l'utilisation des puces à ADN et la chimie combinatoire.

Cet ouvrage est destiné à un public large de biologistes, chimistes, pharmaciens, informaticiens.

Il concerne les chercheurs, universitaires, ingénieurs impliqués dans les essais biologiques, le criblage et les chimiothèques.

- Collection Grenoble Sciences
- Septembre 2007 • ISBN 978-2-7598-0005-6 • 268 pages • 29 €



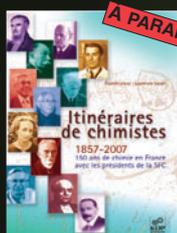
### Orbitales frontières

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

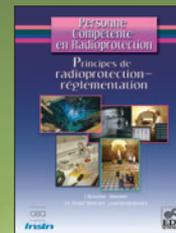
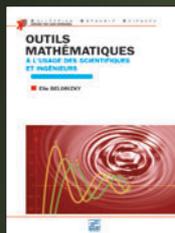
Nguyen Trong Anh

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. 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.

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



A PARAÎTRE



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