

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS XI

Spécialité

**Optique et Photonique**

présentée par

**M. Guillaume Dupuis**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS XI**

Sujet de la thèse :

**Couleur de la matière picturale :  
caractérisation des pigments et des mélanges de pigments,  
effets induits par l'adjonction de liant et de charges**

présentée et soutenue publiquement le **18 juin 2004**

devant le jury composé de :

- M. Serge Berthier	Examineur
- M. Georges Calas	Rapporteur
- M. Pierre Chavel	Président du jury
- M. Jorge Linares	Examineur
- M. Michel Menu	Directeur de thèse
- M. Jean-Pierre Mohen	Membre invité
- Mme Françoise Viénot	Rapporteur
- M. William Whitney	Membre invité



*Pour Claude et Lina.*



*J'avais décidé de repeindre les volets de la maison et choisi l'orange. Je travaillais devant le garage qui donne sur le sentier parallèle à la départementale. Madame Margorn m'a vu de là, elle est venue me prévenir, pour les maisons qui donnaient en front de mer, un arrêté municipal exigeait que les volets soient peints en bleu, plus précisément le bleu d'Ouessant. Je me moquai un peu d'elle, lui affirmant qu'il était bien connu que la terre était bleue comme une orange, elle repartit vexée, son vélo au bout du bras et, à mi-sentier, je l'entendis maugréer :*

- Dites-le, vous, à votre frère, que ce n'est pas possible, qu'on finira par le dénoncer et qu'il devra tout refaire.*

*Guillaume m'a souri.*

Christophe Honoré, *L'infamille*, 1997.



---

# Remerciements

---

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre Mohen, directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et de l'UMR 171 du CNRS, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude et ma sincère amitié à Michel Menu. Je le remercie pour son accueil au sein du département Recherche du laboratoire du C2RMF, et surtout pour son encadrement durant trois ans et demi. Ce fut un réel plaisir de l'avoir pour directeur de thèse, chaque discussion avec lui est un remontant idéal contre les baisses de motivation.

Je remercie Madame Françoise Viénot et Monsieur Georges Calas pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi que Messieurs Serge Berthier, Pierre Chavel, Jorge Linares et William Whitney pour avoir accepté de juger mon travail. Je leur suis à tous reconnaissant d'avoir fait de ma soutenance une épreuve aussi agréable.

Les trois premières années de ce travail de thèse ont été financées par une allocation de recherche du Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies. Depuis le mois d'octobre 2003, cette recherche est financée par un demi-poste d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines. Lors de mon recrutement pour ce poste, outre le soutien de la direction du C2RMF, j'ai bénéficié des conseils inestimables de Martine Regert et Maria-Filomena Guerra, ainsi que de l'appui sur place de Gianni Giardino et Marie-Claire Brianço. Je les remercie tous très chaleureusement.

Enseigner au sein de l'IUP « Art, Science, Culture et Multimédia » est une activité passionnante. Bien qu'ils n'aient pas contribué spécialement à l'avancée de ces travaux de recherche, mais plutôt participé à leur soutenance tardive, j'adresse à mes étudiants de première année un grand merci pour les heures passées en leur compagnie.

Je remercie également Yves Adda d'être un tel puits de science. Yves, merci pour les déjeuners en ta compagnie sous les colonnes de Buren et pour ton soutien résolument optimiste. Vraiment, tu as presque réussi à me convaincre que j'avais quasiment fini la rédaction de ma thèse une fois l'introduction générale écrite. Presque.

Jean-Pierre Brazs, peintre contemporain, a réalisé un certain nombre des échantillons

étudiés au cours de cette recherche. Travailler avec lui a été une expérience très enrichissante et je le remercie vivement pour sa collaboration. Je garde en particulier le souvenir d'une visite dans son atelier en fin d'après-midi et de l'effet saisissant du coucher du soleil sur les fonds d'or de ses tableaux. Je ne sais pas si Descartes, Fresnel, Rayleigh et Mie auraient su expliquer ce qui se passait à ce moment-là. Je ne souhaite en fait pas vraiment connaître ce qu'aurait été leur opinion et je préfère conserver simplement l'impression que ce que j'ai vu ne devait rien à l'optique et tout à la magie.

Mes trois années au C2RMF se sont déroulées dans un environnement très amical et je voudrais donc remercier collectivement l'ensemble de son personnel.

Mady Elias a initié mon sujet de thèse et m'a formé à la gonio-spectrophotométrie. Lors de mon arrivée, je n'étais pas non plus particulièrement familier avec les problématiques de science de la conservation et d'étude des composants des couches picturales. J'ai pu combler une partie de ces lacunes en me plongeant dans la bibliographie mais j'ai surtout appris au contact des chercheurs du C2RMF. Parmi eux, je remercie chaleureusement Sandrine Pagès-Camagna et Sylvie Colinart pour leur intérêt envers mes travaux et pour leur grande disponibilité lorsqu'il s'agit de partager leurs connaissances des composants de la matière picturale.

Trois stagiaires ont participé aux travaux présentés dans ce mémoire. Je remercie tout particulièrement Elsa van Elslande et Jérémie Dron pour leurs contributions respectives. J'ai pris beaucoup de plaisir à m'impliquer dans l'encadrement de leurs stages. J'ai également bénéficié de l'aide d'un certain nombre de spécialistes des rayons X de talent lors de l'utilisation de techniques analytiques diverses et variées pour valider mes résultats. Je remercie donc vivement Elsa van Elslande, Michel Dubus et Éric Laval, expérimentateurs classés X du C2RMF, et Ina Reiche, Thomas Calligaro et Philippe Walter, chercheurs classés X également, qui m'ont permis de voir un peu plus clair dans ces spectres mystérieux.

La Ramaniste surdouée Sandrine Pagès-Camagna est impressionnante quand elle optimise le réglage de son micro-spectromètre et quand elle associe en quelques minutes des raies inconnues à des colorants improbables. Je la remercie bien sûr chaleureusement à nouveau.

Cette thèse n'arrive pas exactement vierge dans les mains de son lecteur. Outre l'évidente relecture de mon directeur de thèse (d'ailleurs, à l'occasion, Michel, tu m'expliqueras exactement ce qu'il faut entendre par « l'éclaircissement de la signification et des limites qu'on doit assigner à l'épiphanie de l'œuvre d'art »<sup>1</sup>), elle a bénéficié de celles, amicales donc impitoyables, de Lionel Simonot, Martine Regert et Sandrine Pagès-Camagna. Quand je jette à présent un coup d'œil à la première version qu'ils ont eue à relire, je me dis que je ne serais pas allé bien loin sans leurs conseils avisés. Un immense merci à eux.

Moins sérieusement, le troupeau des thésards et stagiaires du laboratoire constitue le groupe idéal pour égayer les bibelots kitsch de la cantine des Finances. La composition élémentaire dudit troupeau varie fatalement au cours du temps, mais l'ambiance

---

1. C. Brandi, 1963, [1], chapitre III



demeure. Merci à tous ses membres et plus particulièrement à Vincent pour l'approvisionnement en épisodes inédits d'*Alias*. Merci également à Matthieu pour ses photos, nos conversations ras-les-pâquerettes (parfois, c'est tellement bien, aussi) et sa nonchalance, tampon de mes angoisses des dernières semaines de rédaction.

En dehors de tout cadre professionnel, il y a de nombreuses personnes que j'aimerais remercier ici, en particulier celles qui ont occupé les heures de ces trois dernières années qui n'étaient pas des heures de thèse.

La conversation dominicale et les week-ends relaxants auprès de ma famille ont rempli à nouveau le rôle de soupape nécessaire, comme au bon vieux temps des classes préparatoires. Pour cette raison et pour beaucoup d'autres, j'ai beaucoup de chance d'avoir les parents et le frère que j'ai. Merci.

Je n'ose pas vraiment imaginer ce que serait ma vie à Paris sans la tribu qui gravite autour du 23, rue des Francs-Bourgeois. Marie, merci entre autres choses pour la cuisine du dimanche soir et pour le coup de main sur les lettres qui fâchent. Jean-Marc, merci pour ton enthousiasme contagieux envers l'outil informatique et merci de ne pas me laisser être le seul ingénieur de la tribu. David, merci pour les palmiers et la piscine, pour l'enseignement déviant, et les e-mails hilarants des fondamentalistes républicains. *You are so not leading me to a path that will lead me to Hell*. Michael et Gerry, merci d'être les fairy godmothers qui se penchent sur mon berceau. Agathe, la mise au point en décembre 2002 du travelling au frein à main a constitué une réussite salvatrice qui a compensé la morosité d'une période où les résultats de ma thèse n'étaient en rien salvateurs, merci pour ça. Paul, à quoi bon tenter de faire la liste des moments déterminants de notre amitié... Je me souviens du 29 entre la gare Saint-Lazare et la rue des Francs-Bourgeois. Des vacances à Ré et des photos qu'il faut refaire parce que j'ai oublié de mettre une pellicule dans l'appareil. Du Temple Céleste et de tout ce qu'on s'y est raconté. Comment je faisais avant de te connaître, tu as une idée?

Jacques, c'est juste merveilleux et bouleversant de te regarder grandir.

J'ai beaucoup de reconnaissance, d'affection et d'admiration pour deux garçons qui m'ont fait appréhender, parfois à mes dépens, le niveau d'implication personnelle nécessaire à l'écriture et à la recherche universitaire. Christophe, merci de m'avoir involontairement offert la citation idéale pour ouvrir ce manuscrit. Bertrand, merci pour le chemin parcouru et pour celui qui reste à parcourir.

J'ai mille pensées affectueuses pour deux indispensables *Drôles de Dames*. Il était une fois Alexandra, qui tentait de faire fluorescer des souris vertes, et Juliette, qui faisait migrer des photons dans des blancs de dinde cancéreux... On ne dirait pas, là, comme ça, mais des docteurs plus glamour, je n'en connais pas.

Alexandra, je crois que les mots d'encouragement que tu as systématiquement inclus à la fin de chacun des e-mails que tu m'as envoyés formeraient mis bout à bout un pavé bien plus conséquent que les 280 pages de ce manuscrit. Merci pour le pavé sus-cité,

donc, et pour l'amitié qui nous lie depuis pas mal de temps déjà. Merci aussi pour nos soirées « filles » et pour les échanges discrets d'épisodes d'*Alias* dans les cafés parisiens : rien de tel qu'une tribulation inédite de Sydney pour se remettre d'une longue journée de rédaction.

Juliette, tu nous as un peu lâchés sur la fin pour aller faire migrer tes photons à Harvard, mais nos conversations hebdomadaires et notre prolixie correspondance ont en partie comblé ton absence. Moi aussi je me souviens de la *Guinness* comme remède aux coups de blues, de la diffusion multiple de la lumière sur les plages corses, et du glitter, forever. *Thanks a lot Dear.*

Je voudrais terminer ces remerciements en revenant faire un petit tour au C2RMF. J'ai volontairement oublié quelques personnes et minimisé les manifestations d'affection envers quelques autres.

Merci, merci, merci d'abord à mes deux co-thésards pour ces trois années et des poussières passées à hanter les sous-sols du Carrousel. Merci Oreste pour les portes qui s'ouvrent à pas d'heure, pour Britney et Christina dans les couloirs la nuit quand tout le monde est parti, pour les flots bleus des côtes d'Hydra (transition vibrationnelle dans les molécules d'eau<sup>2</sup>) et pardon pour les choses que j'oublie. Merci Émilie pour nos soirées au théâtre, pour ton soutien indéfectible, ton amitié, tes encouragements et tes interdictions autoritaires (il m'en fallait).

Merci, merci, merci Clémentine pour tes éclaircissements sur l'affinement Rietveld, merci de m'avoir accompagné sur les bancs des Tuileries lors de nos pauses/rencontres des patrons, merci pour les cafés au bord de « la plage » et merci d'être devenue ma voisine et mon amie.

Enfin, *last but not least*, et bien qu'elles aient déjà été copieusement citées, mille mercis à mes copines du bureau 222. Sandrine, merci pour ta relecture particulièrement impitoyable et pour tes corrections *bleu des Mers du Sud*, merci de m'avoir gavé de chocolats sophistiqués et de bonbons chimiques, merci pour l'entraînement intensif à l'attrapage au vol des friandises sus-citées et merci de toujours soutenir mes expérimentations colorimétrico-capillaires (tu régleras cette prise de position avec ma mère lors de ma soutenance). Martine, merci pour nos conversations tardives et plus particulièrement pour celle d'un soir de janvier 2003, merci du coup de main énorme pour Versailles, merci pour les bulletins qu'on met dans les urnes même quand ça ne fait pas particulièrement plaisir, pardon pour l'histoire des classes préparatoires et des écoles d'ingénieurs (j'imagine qu'il va juste me falloir admettre que je ne suis pas capable d'avoir un avis objectif sur le sujet) et merci pour l'esprit de compétition fair-play dans les concours d'attrapage au vol du carré de chocolat.

À toutes les deux, merci d'avoir su fermer la porte du bureau, que ce soit pour rire un bon coup ou pour faire le contraire, merci de m'avoir emmené jusqu'ici et merci d'être les deux jeunes chercheuses brillantes qui m'ont donné envie de venir faire une thèse dans ce laboratoire.

---

2. K. Nassau, 1983, [2], chapitre IV

---

# Résumé

---

## **Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges**

La spectroscopie de réflectance diffuse dans le domaine du visible est une technique paradoxalement rarement utilisée pour identifier les matériaux des couches picturales des œuvres d'art. Quand elle est malgré tout mise en œuvre, l'identification de pigments à partir de ce type de mesures repose toujours sur la comparaison avec une base de données spectrophotométriques de pigments de référence. Au sein du C2RMF, la base de données est composée des spectres de réflectance de pigments purs, secs et en poudre. Une couche picturale est au contraire constituée de pigments parfois mélangés et dispersés dans un liant. Ces deux caractéristiques des couches picturales ont permis de distinguer deux axes de recherche pour le travail de thèse.

### **I. La caractérisation des mélanges de pigments**

La modélisation de Kubelka-Munk s'est avérée pertinente pour la gamme usuelle des couleurs utilisées dans les œuvres d'art, et ce même dans le cas extrême des mélanges dans lesquels un des composants est nettement minoritaire. Il est à présent possible, pour un mélange binaire, de déterminer les composants du mélange dans la majorité des cas par traitement numérique des mesures spectrophotométriques. Une fois la nature des composants déterminée, il est de plus systématiquement possible d'en retrouver les proportions relatives.

Les résultats obtenus sur les échantillons modèles ont pu être adaptés au cas d'une œuvre d'art : la *Vierge d'Annonciation* attribuée à Giovanni di Paolo. Dans ce tableau italien du XV<sup>e</sup> siècle, la couleur du visage est réalisée à partir d'un mélange de blanc de plomb et de vermillon *a tempera*. Les proportions relatives calculées de ces deux pigments sont en accord avec ce qui est observable au microscope optique sur des prélèvements et mesurable ensuite par traitement des images.

## II. L'influence du liant

Des échantillons de couches picturales ont été réalisés par un artiste selon une recette traditionnelle. La concentration de pigments et le nombre de couches de matière picturales varient selon les échantillons. Ces derniers ont été étudiés parallèlement en spectrophotométrie, en diffractométrie des rayons X et en microfluorimétrie X. Les résultats obtenus par ces méthodes d'analyse concordent. La méthode de Rietveld d'affinement des diffractogrammes permet notamment d'aboutir à des valeurs de concentration de pigment dans le liant tout à fait en accord avec les résultats obtenus par la modélisation de la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants utilisée pour interpréter les mesures spectrophotométriques.

L'aboutissement de ce travail de thèse devrait permettre aux scientifiques de la conservation, aux historiens d'art et aux restaurateurs d'envisager la spectrophotométrie comme une technique d'analyse qualitative et quantitative, sans prélèvement, sans contact et réalisable *in situ*, qui fournit la nature et les proportions des différents constituants de la matière picturale.

### Mots-clés :

- œuvres d'art, matière picturale, pigments minéraux ;
- gonio-spectrophotométrie, mesures non-invasives, analyses quantitatives ;
- absorption et diffusion de la lumière, modèle de Kubelka-Munk ;
- couleur.

---

# Abstract

---

## **Color of pictorial layers in works of art: characterization of pigments mixture, modifications due to the addition of binder and extenders**

Diffuse reflectance spectroscopy in the visible range is surprisingly an analytical technique rarely performed to identify the components of pictorial layers in works of art. Identification processes using reflectance spectroscopy usually involve a spectra database. At the C2RMF, the database is made up with the spectra of more than 150 dry powdered mineral pigments. However, most of the pictorial layers cannot be modelled as a single dry powdered pigment. On the contrary, pigments are sometimes used in mixtures and usually spread in a binder. These two characteristics of pictorial layers enabled the definition of two major research areas for this work.

### **I. Characterization of pigments mixture**

Kubelka-Munk theory has appeared to be the most relevant modelling tool to describe the path of light through pictorial layers. In this theory, pigments are characterized in terms of their absorption and their scattering abilities. Assuming linear variations of the absorption and scattering coefficients, Kubelka-Munk theory has enabled a quantitative interpretation of reflectance spectra. Indeed, in most cases, numerical treatment of spectrophotometric measurements performed on a binary mixture now leads to the identification of the components of the mixture. Once the components are identified, their respective proportions can systematically be evaluated.

We had the opportunity to apply these results on a real work of art : the *Annunciation Virgin* by Giovanni di Paolo. On this Italian painting of the XV<sup>e</sup> century, the color of the skin is produced by a mixture of lead white and vermilion in an egg-tempera medium. Kubelka-Munk treatment of spectrophotometric measurements implemented on this paintings led to values of pigments proportions that are compatible with an evaluation based on optical microscopy imaging.

## II. Influence of the binder

We benefited from the help of a contemporary painter who prepared (mock) paintings for these experiments. He used ancient recipes to prepare numerous samples: pigment volume concentration and the number of layers are different from one sample to another. The samples were studied using spectrophotometry, X-ray diffractometry and X-ray microfluorimetry. The results obtained by these three analytical techniques are in good agreement. For instance, Rietveld refinement of diffractograms and Kubelka-Munk treatment of spectrophotometric measurements lead to the same results in terms of pigment volume concentration for the pictorial layers of the mock paintings analyzed.

The outcome of this research work should enable conservation scientists, curators and restorers to see the performances of diffuse reflectance spectroscopy as an analytical technique that provides both qualitative and quantitative analyses of the components of pictorial matter. Besides, measurements are non-invasive, without any contact and can be implemented *in situ*, without having to move works of art under investigation from their conservation place.

### Keywords :

- works of art, pictorial matter, mineral pigments;
- gonio-spectrophotometry, non-invasive measurements, quantitative analyses;
- absorption and scattering of light, Kubelka-Munk theory;
- color.

---

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Couleur de la matière picturale</b>	<b>7</b>
I.1 Couleur, lumière et interactions . . . . .	9
I.1.1 Nature de la lumière . . . . .	10
I.1.2 Interactions macroscopiques entre la lumière et la matière . . . . .	11
I.1.3 Interactions microscopiques entre la lumière et la matière . . . . .	12
I.2 Couleur et absorption . . . . .	14
I.2.1 Généralités sur les pigments minéraux . . . . .	15
I.2.2 Le champ cristallin . . . . .	16
I.2.2.1 Généralités . . . . .	16
I.2.2.2 Géométrie octaédrique . . . . .	18
I.2.2.3 Géométrie tétraédrique . . . . .	20
I.2.3 Les transitions électroniques $d - d$ . . . . .	21
I.2.3.1 Géométrie octaédrique . . . . .	21
I.2.3.2 Géométrie tétraédrique . . . . .	22
I.2.4 Le transfert de charge . . . . .	22
I.2.4.1 Les liaisons de covalence . . . . .	23
I.2.4.2 Transferts de charge cation $\rightarrow$ ligand et ligand $\rightarrow$ cation . . . . .	24
I.2.4.3 Vers la théorie des bandes . . . . .	26
I.2.4.4 Transfert de charge cation $\rightarrow$ cation . . . . .	28
I.2.5 Autres sources de couleur dans des pigments minéraux . . . . .	28
I.2.5.1 Présence de groupements radicaux colorés . . . . .	28
I.2.5.2 Effet de la structure cristalline . . . . .	29
I.3 Couleur et diffusion . . . . .	29
I.3.1 Généralités . . . . .	29

I.3.1.1	Les types de diffusion . . . . .	30
I.3.1.2	Les régimes de diffusion . . . . .	30
I.3.2	Diffusion par les pigments . . . . .	31
I.3.2.1	Tailles des particules de pigments . . . . .	31
I.3.2.2	Couleur, granulométrie et sensibilité de l'oeil . . . . .	32
I.3.2.3	Opacité des couches picturales . . . . .	33
I.4	La matière picturale . . . . .	34
I.4.1	Les liants et les techniques . . . . .	34
I.4.1.1	Les techniques à l'eau . . . . .	34
I.4.1.2	Les techniques à l'huile . . . . .	35
I.4.1.3	Les techniques à l'œuf . . . . .	37
I.4.1.4	Les techniques « spécifiques » . . . . .	37
I.4.2	Les matières de charge . . . . .	38
I.4.3	Les pigments minéraux . . . . .	39
I.4.3.1	Les pigments blancs . . . . .	40
I.4.3.2	Les pigments bleus . . . . .	42
I.4.3.3	Les pigments verts . . . . .	47
I.4.3.4	Les pigments jaunes, oranges et bruns . . . . .	50
I.4.3.5	Les pigments rouges . . . . .	53
I.5	Conclusion partielle . . . . .	55
<b>II</b>	<b>Instrumentation</b> . . . . .	<b>57</b>
II.1	Analyses élémentaires . . . . .	60
II.1.1	Microscopie électronique à balayage et analyse spectrométrique par dispersion d'énergie . . . . .	60
II.1.1.1	Principe . . . . .	60
II.1.1.2	Application à l'étude de la matière picturale . . . . .	62
II.1.2	Microfluorescence X . . . . .	63
II.1.2.1	Principe . . . . .	63
II.1.2.2	Application à l'étude des couches picturales . . . . .	63
II.1.3	Analyses par faisceaux d'ions . . . . .	64
II.1.3.1	Principe . . . . .	64
II.1.3.2	Application à l'étude des couches picturales . . . . .	66
II.2	Analyses structurales . . . . .	66
II.2.1	Diffractométrie des rayons X . . . . .	66
II.2.1.1	Principe . . . . .	66
II.2.1.2	Obtention d'un diffractogramme des rayons X . . . . .	67
II.2.1.3	Principe de l'affinement Rietveld . . . . .	69
II.2.1.4	Application à l'étude des substances minérales colorées . . . . .	69
II.2.2	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	71
II.2.2.1	Principe . . . . .	71
II.2.2.2	Application à l'étude des couches picturales . . . . .	71
II.2.3	Microspectrométrie Raman . . . . .	72
II.2.3.1	Principe . . . . .	72



---

II.2.3.2	Application à la caractérisation de pigments . . . . .	73
II.3	Mesure de la couleur . . . . .	74
II.3.1	Instrumentation . . . . .	74
II.3.1.1	Dispositifs généralement utilisés . . . . .	74
II.3.1.2	Le gonio-spectrophotomètre du C2RMF . . . . .	76
II.3.2	Interprétation des mesures . . . . .	78
II.3.2.1	Mesures colorimétriques . . . . .	78
II.3.2.2	Mesures spectrométriques . . . . .	79
II.3.3	Identification de pigments à partir d'une banque de données . . . . .	79
II.3.3.1	Protocole expérimental . . . . .	80
II.3.3.2	Processus numérique de l'identification . . . . .	81
II.3.3.3	Applications à des œuvres d'art . . . . .	85
II.4	Conclusion partielle . . . . .	86
<b>III</b>	<b>Modélisation</b> . . . . .	<b>89</b>
III.1	Le modèle de Kubelka-Munk . . . . .	91
III.1.1	Hypothèses . . . . .	92
III.1.2	Établissement du système d'équations . . . . .	93
III.1.3	Résolution analytique . . . . .	93
III.1.4	Correction aux interfaces . . . . .	96
III.1.4.1	Principe et expression de la correction de Saunderson . . . . .	96
III.1.4.2	Limites de la correction de Saunderson . . . . .	96
III.1.5	Autres corrections . . . . .	97
III.2	Théories plus complexes . . . . .	98
III.2.1	L'équation de transfert radiatif (ETR) . . . . .	98
III.2.1.1	Mise en équation dans le cadre de la diffusion multiple incohérente . . . . .	98
III.2.1.2	Résolution de l'ETR . . . . .	100
III.2.2	Intérêt théorique et pratique du modèle de Kubelka-Munk . . . . .	102
III.3	Conclusion partielle . . . . .	104
<b>IV</b>	<b>Mélanges de poudres</b> . . . . .	<b>107</b>
IV.1	Les mélanges de couleurs . . . . .	110
IV.1.1	Mélanges additifs . . . . .	110
IV.1.2	Mélanges soustractifs . . . . .	112
IV.1.2.1	Mélanges soustractifs simples . . . . .	112
IV.1.2.2	Mélanges soustractifs complexes . . . . .	112
IV.2	Modélisation . . . . .	113
IV.2.1	Rappel: présentation du modèle . . . . .	113
IV.2.2	Cas des mélanges . . . . .	114
IV.2.2.1	Hypothèse linéaire . . . . .	115
IV.2.2.2	Hypothèses simplificatrices utilisées dans certains cas particuliers . . . . .	116
IV.2.2.3	Nécessité d'une description à l'aide de deux coefficients . . . . .	117

---

IV.3	Étude de mélanges de pigments en poudre . . . . .	119
IV.3.1	Principe . . . . .	119
IV.3.1.1	Protocole expérimental . . . . .	119
IV.3.1.2	Détermination des coefficients d'absorption et de dif- fusion pour chaque pigment . . . . .	120
IV.3.1.3	Utilisation des valeurs de $K$ et $S$ obtenues pour traiter les mélanges de la série « test » . . . . .	121
IV.3.2	Échantillons expérimentaux . . . . .	122
IV.3.2.1	Mélanges de pigments d'intérêt historique . . . . .	122
IV.3.2.2	Choix des matériaux . . . . .	123
IV.3.2.3	Préparation des mélanges . . . . .	124
IV.3.3	Mesures spectrophotométriques . . . . .	124
IV.3.4	Traitement des mesures . . . . .	125
IV.3.5	Conclusions . . . . .	128
IV.4	Application sur une œuvre . . . . .	129
IV.4.1	Éléments de l'histoire de l'œuvre . . . . .	129
IV.4.2	Les carnations dans les œuvres des Primitifs Italiens . . . . .	131
IV.4.3	Méthode d'identification d'un pigment unique par spectropho- tométrie . . . . .	133
IV.4.4	Évaluation de la proportion de vermillon par microscopie optique	133
IV.4.5	Apport de l'étude des mélanges de pigments en poudre . . . . .	136
IV.4.5.1	Résultats pour la série de mélanges « test » . . . . .	136
IV.4.5.2	Cas de la <i>Vierge de l'Annonciation</i> . . . . .	137
IV.5	Conclusion partielle . . . . .	140
<b>V</b>	<b>Mélanges de gouaches</b> . . . . .	<b>141</b>
V.1	Méthodologie . . . . .	143
V.1.1	Limites de la méthode des poudres . . . . .	144
V.1.2	Principe d'une méthode absolue . . . . .	145
V.1.3	Couplage de mesures en transmission et en réflexion . . . . .	146
V.2	Échantillons de référence . . . . .	147
V.2.1	Choix de références . . . . .	147
V.2.2	Caractérisation exhaustive des références . . . . .	148
V.2.3	Représentativité des références . . . . .	148
V.2.3.1	Pigments bleus . . . . .	149
V.2.3.2	Pigments jaunes . . . . .	149
V.2.3.3	Pigments rouges . . . . .	149
V.2.3.4	Pigments verts . . . . .	152
V.2.3.5	Pigments oranges . . . . .	152
V.3	Principe de l'étude expérimentale . . . . .	153
V.3.1	Protocole expérimental . . . . .	153
V.3.1.1	Échantillons expérimentaux . . . . .	153
V.3.1.2	Mesures spectrophotométriques . . . . .	156
V.3.1.3	Traitement des mesures . . . . .	156

V.3.2	Résultats . . . . .	158
V.3.2.1	Identifications réussies . . . . .	159
V.3.2.2	Ambiguïtés . . . . .	165
V.3.2.3	Mélanges <i>rouge 1/magenta</i> et <i>orange/rouge 2</i> . . . . .	168
V.3.3	Synthèse des résultats . . . . .	170
V.4	Conclusion partielle . . . . .	172
<b>VI</b>	<b>Adjonction de liant</b>	<b>175</b>
VI.1	Les nuanciers de Jean-Pierre Brazs . . . . .	177
VI.1.1	Supports . . . . .	177
VI.1.2	Matière picturale . . . . .	178
VI.1.3	Application . . . . .	179
VI.2	Étude du nuancier <i>A</i> . . . . .	181
VI.2.1	Mesures . . . . .	181
VI.2.2	Traitement numérique . . . . .	183
VI.2.3	Résultats et discussion . . . . .	186
VI.3	Autres techniques . . . . .	188
VI.3.1	Diffraction des rayons X . . . . .	189
VI.3.1.1	Conditions d'analyse . . . . .	189
VI.3.1.2	Traitement des diffractogrammes . . . . .	190
VI.3.1.3	Résultats . . . . .	192
VI.3.2	Microfluorescence X . . . . .	194
VI.3.2.1	Conditions d'analyse . . . . .	194
VI.3.2.2	Traitement des spectres . . . . .	194
VI.3.2.3	Atténuation . . . . .	194
VI.3.3	Synthèse . . . . .	197
VI.4	Étude des autres nuanciers . . . . .	199
VI.4.1	Principe . . . . .	200
VI.4.2	Résultats et discussion . . . . .	200
VI.5	Conclusion partielle . . . . .	203
	<b>Conclusion générale</b>	<b>205</b>
	<b>Annexes</b>	<b>211</b>
<b>A</b>	<b>Illustrations en couleur</b>	<b>213</b>
A.1	Illustrations du chapitre I . . . . .	213
A.2	Illustrations du chapitre II . . . . .	214
A.3	Illustrations du chapitre IV . . . . .	218
A.4	Illustrations du chapitre V . . . . .	221
A.5	Illustrations du chapitre VI . . . . .	226

<b>B</b>	<b>Absorption et diffusion : formalisme</b>	<b>227</b>
B.1	Absorption . . . . .	227
B.1.1	Aspect corpusculaire . . . . .	228
B.1.2	Aspect ondulatoire . . . . .	228
B.1.2.1	Équations de Maxwell microscopiques . . . . .	228
B.1.2.2	Propagation dans les milieux matériels . . . . .	229
B.1.2.3	Constante diélectrique et indice de réfraction complexe	230
B.1.2.4	Absorption à travers une couche . . . . .	230
B.1.3	Aspect photométrique . . . . .	231
B.1.3.1	Lois de Lambert et loi de Beer . . . . .	231
B.1.3.2	Formalisme . . . . .	231
B.2	Diffusion . . . . .	233
B.2.1	Généralités . . . . .	234
B.2.2	Diffusion Rayleigh . . . . .	234
B.2.2.1	Rayonnement d'un dipôle élémentaire . . . . .	234
B.2.2.2	Sections efficaces . . . . .	236
B.2.2.3	Coefficients de diffusion linéique . . . . .	237
B.2.2.4	Notion de fonction de phase . . . . .	239
B.2.3	Diffusion de Mie . . . . .	239
B.2.3.1	Généralités . . . . .	239
B.2.3.2	Diffusion par des particules . . . . .	239
B.3	Lois de la diffusion par des particules absorbantes dispersées dans un milieu transparent . . . . .	240
<b>C</b>	<b>Gouaches de référence</b>	<b>243</b>
<b>D</b>	<b>Gouaches mélangées : résultats</b>	<b>251</b>
	Liste des figures	261
	Liste des tableaux	265
	Bibliographie	267

---

# Introduction générale

---

## **Couleur de la matière picturale: caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges**

L'idée de « couleur » semble relever de l'évidence. Pourtant, si l'on interroge des professionnels de la couleur venus d'horizons divers, on obtient des définitions différentes selon le cadre théorique et pratique dans lequel elles s'inscrivent :

- pour le physicien, la couleur est déterminée par la longueur d'onde d'un rayonnement, émis ou renvoyé (cf. par exemple les travaux de Sir Isaac Newton, 1730, [3]) ;
- pour le chimiste du solide, la couleur est liée à la théorie des bandes (cf. par exemple T.B. Brill, 1980, [4]) ;
- pour le psycho-physiologue, la couleur est une perception liée aux réponses nerveuses de l'œil à un stimulus visuel et interprétée ensuite par le cerveau (cf. notamment F. Viénot, 1994, [5] et M. Imbert, 1999, [6]) ;
- pour le biologiste, l'étude d'une couleur présente chez un animal ou une plante renvoie à sa fonction (cf. par exemple P. Parks, 1995, [7]) ;
- dans une approche socio-linguistique, l'interprétation de la couleur est liée à la structure même du langage et conditionnée par un système culturel (cf. par exemple J. Gage, 1995, [8] et J. Lyons, 1995, [9]) ;
- pour l'historien d'art, l'utilisation de la couleur dans la peinture peut se comprendre à la fois en termes d'esthétique et en termes d'évolutions techniques (cf. par exemple D. Bomford, 1995, [10] et É. Ravaud *et al.*, 1998, [11]) ;
- pour le peintre, enfin, la couleur est un moyen d'expression de ses sentiments qui rend possible la création d'une œuvre d'art (cf. par exemple A. Pincas, 1991, [12]).

Notre recherche ne prétend bien évidemment pas apporter une vision unificatrice de

tous ces aspects du concept de couleur. Néanmoins, l'utilisation de la couleur dans le champ de la science des matériaux du patrimoine nécessite de se placer à l'intersection d'un certain nombre de ces approches (cf. par exemple R. Johnston-Feller, 2001, [13]).

La conservation des objets et des œuvres d'art produites par les civilisations passées et présentes est une responsabilité fondamentale de notre société, un devoir envers la postérité. Pour remplir cette mission, la préservation individuelle des différents matériaux constitutifs de ces œuvres est primordiale. Cette dernière n'est cependant possible que si ces matériaux sont bien identifiés. Parmi les techniques qui permettent d'identifier les matériaux des œuvres d'art, les méthodes *non-invasives* (non-destructives, sans prélèvement et sans contact) et éventuellement *portables* sur les lieux de conservation des œuvres doivent être privilégiées. Le développement de ces techniques analytiques est un axe de recherche majeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Notre recherche est une contribution à cette préoccupation. En effet, la *spectrophotométrie* qui est l'objet de notre étude est une de ces techniques non-invasives et portables (cf. G. Dupuis *et al.*, 2001, [14]). C'est elle qui est utilisée pour identifier les composants des couches picturales, notamment les pigments, des objets polychromes qui appartiennent aux collections des Musées de France.

La spectrophotométrie mesure la variation du facteur de réflectance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'allure graphique du spectre de réflectance obtenu lors de cette mesure est caractéristique des composés rencontrés par la lumière lors de son parcours au sein des couches picturales étudiées. En effet, l'apport du point de vue du chimiste du solide permet de lier la couleur d'un composé à un certain nombre de transitions électroniques induites par l'absorption de lumière visible au sein de ce dernier. En d'autres termes, la couleur d'un composé est le résultat de son organisation électronique (notamment, les orbitales atomiques, la bande de conduction, la bande de valence, les transitions intra-atomiques) donc l'une de ses signatures caractéristiques.

La mesure du spectre de réflectance d'une couche picturale permet donc, dans certaines conditions, l'identification de ces composants. Notre recherche vise à définir ces conditions.

Le spectre de réflectance d'une couche picturale contribue à la perception que nous avons de sa couleur. L'œil humain n'est cependant pas sensible à la variation du facteur de réflectance avec la longueur d'onde : ce n'est pas un instrument analytique,<sup>3</sup> il intègre cette variation sur l'ensemble du spectre du visible via la sensibilité de ses photorécepteurs de la couleur : les *cônes*. Il existe trois types de cônes qui diffèrent par leur sensibilité spectrale. La sensibilité des photorécepteurs de la rétine est due à la présence de *pigments*.<sup>4</sup> Le pigment des cônes est l'iodopsine. Il existe trois iodopsines

---

3. En revanche, notre ouïe fonctionne de manière analytique : dans un accord plaqué sur un piano, nous discernons différentes notes, voire leurs harmoniques pour les plus aguerris d'entre nous.

4. Le terme « pigments » utilisé ici ne désigne bien évidemment pas les matériaux colorés et pul-

respectivement sensibles majoritairement dans le bleu, le vert et le rouge, qui définissent trois types de cônes selon la proportion de pigments de chaque type présente. Lorsque les cônes de la rétine perçoivent une lumière colorée, seule compte la proportion de pigments bleus, verts ou rouge excités. Si cette proportion est conservée pour deux stimuli lumineux de composition spectrale différente, nous percevons la même couleur. L'intégration du facteur de réflectance d'un objet sur l'ensemble du domaine visible par l'œil humain produit une sensation colorée : rouge ou vert, foncé ou clair, brillant ou mat.

Toutefois, notre perception de la couleur d'un objet ne se réduit pas à celle des composés colorés qu'il contient (pigments minéraux, colorants). La couleur est tout d'abord conditionnée par la *source de lumière* qui éclaire l'échantillon : un objet rouge en lumière blanche est noir en lumière verte. Par ailleurs, chaque *observateur* voit les couleurs de façon différente : certains daltoniens ne peuvent pas distinguer la fleur d'une tulipe (rouge) de ses feuilles (vertes) (cf. P. Lanthony, 1999, [15]). Le développement de la science de la colorimétrie a donc nécessité la mise en place de standards. La Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a ainsi mis au point un système qui permet de décrire un stimulus coloré en termes d'*illuminant standard* (puissance spectrale définie) et d'*observateur standard* (sensibilité spectrale définie pour un angle de champ visuel donné) (cf. R. Sève, 1996, [16]).

La couleur, dans le sens où l'entend le physicien c'est-à-dire la composition spectrale de la lumière renvoyée par un objet, n'est qu'un aspect de l'apparence de cet objet. La *rugosité*, la *brillance* ou la *transparence* de cet objet, de même que la *directionnalité*, la *divergence angulaire* ou le *caractère diffusif* de la source qui l'éclaire conditionnent également l'apparence colorée.

D'un point de vue perceptuel enfin, la vision d'une scène colorée dépend de facteurs complexes comme le contraste entre des zones colorées différemment. Les *lois du contraste simultané des couleurs* notamment, élaborées par M.E. Chevreul en 1839 [17] conditionnent la perception d'une scène colorée. De nombreux artistes ont su exploiter les illusions optiques que produisent ces contrastes (cf. le cas de Delacroix dans le livre de G. Roque, 1997, [18]). Le cas des *ombres colorées* chères à Goethe (1810, [19]) est un autre exemple d'effet inducteur que les peintres, notamment les Impressionnistes, ont maîtrisé avant les scientifiques (cf. F. Viénot, 1999, [20]).

L'exposé de tous ces facteurs met en évidence la nécessité de développer un *protocole expérimental objectif* qui permette de s'affranchir des aspects subjectifs de la perception des couleurs. C'est le préalable à l'utilisation de la mesure de la couleur comme une technique analytique. Dans le cas de l'identification d'un pigment unique via une banque de données spectrophotométriques, la procédure est à présent bien établie au sein du C2RMF (cf. G. Dupuis *et al.*, 2002, [21]) ou d'autres laboratoires (cf. par exemple R. Johnston-Feller, 2001, [13] et M. Bacci et M. Picollo, 1996, [22]). Au C2RMF, la banque de données est composée des spectres de réflectance de pig-

---

vérisés utilisés par les artistes, mais des molécules qui permettent la transformation du rayonnement incident sur la rétine en information transmissible par le nerf optique et interprétable par le cerveau.

---

ments purs, secs et en poudre. Une couche picturale est cependant un milieu bien plus complexe que les seuls pigments purs utilisés pour constituer la banque de données : les pigments sont parfois mélangés et dispersés dans un liant. Ces deux caractéristiques des couches picturales ont permis de distinguer deux axes de recherche pour les travaux que nous décrivons ici :

- la caractérisation des mélanges de pigments ;
- l'influence du liant.

Une couche picturale est un milieu hétérogène comportant un médium (le liant) dans lequel sont dispersées des particules diffusantes (les pigments, éventuellement les charges). Elle peut être recouverte d'un vernis (transparent ou légèrement absorbant). Elle repose sur un substrat qui peut être diffusant (du bois ou de la toile recouverts d'une préparation) ou réfléchissant (un fond métallique). Le parcours de la lumière dans un tel milieu est complexe : phénomènes de diffusion (pigments, fond), de réflexion (surface extérieure, fond) et d'absorption (pigments, liant, vernis). Une modélisation est donc nécessaire pour tenir compte de ces interactions. Notre choix s'est porté sur le modèle de *Kubelka-Munk* (P. Kubelka et L. Munk, 1931, [23]). Il traite un milieu absorbant et diffusant de manière « effective », c'est-à-dire non pas comme un milieu hétérogène (dispersion de discontinuités optiques dans une matrice transparente), mais comme un milieu homogène auquel sont attribués un *coefficient d'absorption*  $K$  (traduisant la perte d'énergie lumineuse à certaines longueurs d'onde) et un *coefficient de diffusion*  $S$  (traduisant le changement de sens de propagation du rayonnement lumineux au sein de la couche). Moyennant des simplifications, ce modèle est utilisé couramment dans l'industrie (textile, plastique, papier : cf. J.F. Bloch et L. Chagas, 2001, [24]) pour formuler, à partir d'un certain nombre de colorants de base (typiquement trois ou quatre primaires), les recettes nécessaires à l'obtention d'une couleur donnée.

La simplification utilisée dans l'industrie consiste à supposer que tous les pigments diffusent de manière équivalente. C'est une hypothèse licite dans l'industrie où les matériaux sont très calibrés (taille homogène des particules, forme sphérique, etc.). En revanche, dans le cas des couches picturales, les matériaux calibrés sont peu courants : souvent d'origine naturelle, les pigments de l'ère pré-industrielle étaient broyés, tamisés, lavés et mélangés au liant à la main. Le modèle de Kubelka-Munk est donc utilisé ici sans simplification.

L'un des intérêts majeurs de ce modèle est qu'il permet d'obtenir des expressions analytiques pour les différentes grandeurs optiques mesurables d'une couche picturale. En particulier, le facteur de réflectance à chaque longueur d'onde du visible est lié aux coefficients d'absorption et de diffusion  $K$  et  $S$  par une expression analytique simple. À défaut de décrire précisément la répartition des flux lumineux au sein de la couche, le modèle permet de traiter rapidement un grand nombre d'échantillons. La multiplication des cas pour lesquels il décrit correctement les grandeurs optiques mesurables est sans doute la meilleure justification de sa validité, opératoire sinon théorique.



Le choix du modèle de Kubelka-Munk se justifie donc par la validité des résultats obtenus, confirmés de plus par d'autres techniques d'analyse :

- les composants d'un mélange de peintures sont dans la majorité des cas correctement identifiés à partir du spectre de réflectance du mélange et de celui des constituants purs ;
- les proportions des composants du mélange sont correctement évaluées à partir du spectre de réflectance du mélange et de celui des constituants purs ;
- la concentration en pigments dans une peinture donnée est calculée et confirmée par d'autres techniques (diffraction des rayons X, microfluorescence X).

L'aboutissement de ce travail de thèse a pour objectif de fournir aux historiens d'art et aux restaurateurs une technique d'analyse non-invasive, quantitative et portable. Celle-ci décrit la nature des différents constituants de la matière picturale et évalue leurs proportions respectives.

La science des matériaux du patrimoine n'est cependant pas l'unique champ scientifique d'application de l'étude de la propagation de la lumière dans les milieux diffusants. L'imagerie médicale (cf. J. Selb *et al.*, 2002, [25] et L. Vabre *et al.*, 2002, [26]), l'astrophysique (cf. S. Douté *et al.*, 2003, [27]) ou la météorologie (cf. B. Veihelmann *et al.*, 2002, [28]) font également appel à des modélisations plus ou moins complexes de ce même phénomène. Ce travail de thèse s'inscrit donc aussi, modestement, dans l'ensemble des recherches actuelles sur ce sujet (cf. B. van Tiggelen et S. Skipetrov, 2003, [29]).

Ce mémoire se compose des six chapitres suivants :

- Chapitre I :** Synthèse bibliographique sur les effets conjugués des mécanismes d'absorption et de diffusion de la lumière par les solides pour expliquer la couleur des pigments minéraux. Présentation des composants les plus courants des couches picturales.
- Chapitre II :** Présentation des techniques d'analyse des composants de la matière picturale.
- Chapitre III :** Synthèse des modélisations de parcours de la lumière dans les milieux diffusants. Choix du modèle de Kubelka-Munk.
- Chapitre IV :** Première utilisation quantitative de la modélisation de Kubelka-Munk : détermination de la composition de mélanges de pigments, secs et en poudre. Application au cas d'une œuvre d'art : la *Vierge d'Annonciation* attribuée à Giovanni di Paolo (Italie, XV<sup>e</sup> siècle).
- Chapitre V :** Mise au point d'une méthode d'identification des composants d'un mélange de gouaches et de détermination de leurs proportions respectives. Validation de l'hypothèse de linéarité des coefficients d'absorption et de diffusion vis à vis des proportions des composants du mélange.
- Chapitre VI :** Seconde utilisation quantitative de la modélisation de Kubelka-Munk : détermination de la concentration en pigments de couches picturales réalisées par un artiste contemporain. Validation par d'autres techniques d'analyse.

---

## Chapitre I

# Couleur de la matière picturale

---

### Sommaire

---

I.1	Couleur, lumière et interactions . . . . .	9
I.1.1	Nature de la lumière . . . . .	10
I.1.2	Interactions macroscopiques entre la lumière et la matière . . . . .	11
I.1.3	Interactions microscopiques entre la lumière et la matière . . . . .	12
I.2	Couleur et absorption . . . . .	14
I.2.1	Généralités sur les pigments minéraux . . . . .	15
I.2.2	Le champ cristallin . . . . .	16
I.2.3	Les transitions électroniques $d - d$ . . . . .	21
I.2.4	Le transfert de charge . . . . .	22
I.2.5	Autres sources de couleur dans des pigments minéraux . . . . .	28
I.3	Couleur et diffusion . . . . .	29
I.3.1	Généralités . . . . .	29
I.3.2	Diffusion par les pigments . . . . .	31
I.4	La matière picturale . . . . .	34
I.4.1	Les liants et les techniques . . . . .	34
I.4.2	Les matières de charge . . . . .	38
I.4.3	Les pigments minéraux . . . . .	39
I.5	Conclusion partielle . . . . .	55

---



La matière picturale est constituée d'un certain nombre de couches de peinture étalées sur un support. Ces couches picturales sont quant à elles des milieux hétérogènes composés d'un médium (le liant) dans lequel sont dispersées des particules diffusantes (les pigments, éventuellement les charges). Le parcours de la lumière dans de tels milieux n'a rien d'évident : les photons peuvent être réfléchis (surface extérieure, fond), absorbés (pigments, liant, vernis) ou diffusés (pigments, fond). Ces différents aspects de l'interaction rayonnement/matière participent conjointement à l'aspect coloré des couches picturales.

Ce premier chapitre se propose de présenter une synthèse de la contribution de ces différents processus à l'apparence colorée de la matière picturale.

En guise d'introduction, nous adopterons un point de vue macroscopique pour décrire les interactions entre la lumière et la matière au sein d'un matériau translucide (section I.1 : **Couleur, lumière et interactions lumière/matière**, p. 9).

Une approche microscopique nous sera ensuite nécessaire pour mettre en évidence l'origine intrinsèque de la couleur des matériaux, grâce aux concepts de la chimie du solide (section I.2 : **L'absorption de la lumière**, p. 14).

Dans un troisième temps, nous nous intéresserons à la contribution du phénomène de diffusion du rayonnement par les particules de pigments à la couleur et à l'opacité des couches picturales (section I.3 : **La diffusion de la lumière**, p. 29).<sup>1</sup>

Enfin, nous présenterons les composants usuels de la matière picturale des peintures de chevalet (section I.4 : **La matière picturale**, p. 34). Nous nous attacherons plus particulièrement à décrire les principales caractéristiques des pigments minéraux les plus courants : historique de leur utilisation, procédés de fabrication, propriétés optiques et physico-chimiques.

## I.1 Couleur, lumière et interactions lumière/matière

La couleur d'un objet semble sa caractéristique la plus évidente. Elle n'est cependant pas une propriété intrinsèque d'un matériau, à la différence notamment de sa composition chimique. Un matériau n'apparaît coloré que s'il est éclairé et si un récepteur (l'œil) capte la lumière qu'il renvoie.

La coloration d'un matériau, quel qu'il soit, est le produit de différents mécanismes qui ont tous pour origine l'interaction entre la lumière et la matière. La couleur d'une substance ou d'un phénomène est donc la manifestation visible par l'œil d'un certain

---

1. Le formalisme physique utilisé pour décrire ces deux interactions lumière/matière est présenté dans l'annexe B afin de ne pas alourdir le corps de ce chapitre.

nombre de mécanismes intimement liés à la structure de la matière.<sup>2</sup>

Nous ne reviendrons pas ici sur les mécanismes de la perception des couleurs par l'œil, déjà évoqués au cours de l'introduction générale de ce mémoire. Nous nous intéresserons en revanche aux deux autres acteurs de la production de couleur : la lumière et son interaction avec la matière.

### I.1.1 Nature de la lumière

La lumière a une nature double. Elle est tout d'abord un phénomène ondulatoire dû à la propagation d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, propagation régie par les équations des Maxwell (équations (B.1), p. 228). Les intensités de ces champs varient de manière sinusoïdale dans l'espace et dans le temps, avec la même période.

Une onde lumineuse monochromatique est donc indifféremment caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$ , sa fréquence  $\nu$  ou son énergie  $E$ . Ces grandeurs varient sur une très large gamme pour les différents rayonnements électromagnétiques : des ondes radio ( $\lambda \sim 10^3$  m) aux rayons  $\gamma$  ( $\lambda \sim 10^{-13}$  m). Les rayonnements électromagnétiques se propagent tous à la même vitesse  $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> dans le vide.

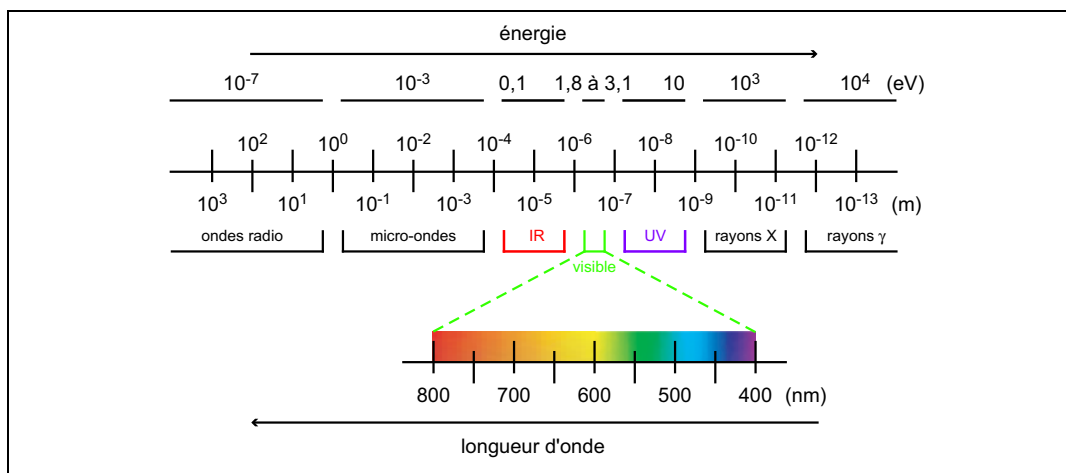


FIG. I.1 – Spectre du rayonnement électromagnétique

La nature ondulatoire de la lumière ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes dans lesquels cette dernière se trouve impliquée. En particulier, elle ne permet pas de décrire les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière.

Une théorie corpusculaire est donc développée, d'abord par le physicien allemand

2. À ce sujet, C. Brandi précise dans sa *Théorie de la Restauration* (1963, [1], p. 36) qu'une œuvre d'art ne se limite pas aux matériaux qui la composent. La matière contribue à la manifestation de l'image, mais cette dernière, pour advenir vraiment, a également besoin de la lumière comme moyen physique de transmission entre l'œuvre et celui qui la regarde.

Max Planck (1858 – 1947) en 1900, puis par Albert Einstein (1879 – 1955) en 1905. Complétée dans les années 1920, la conception corpusculaire considère que la lumière transporte des grains d'énergie (ou *quantum*), les photons, à la vitesse  $c$ . L'énergie  $E$  d'un photon est donnée par la relation de Planck  $E = h\nu = hc/\lambda$ , avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Les deux natures de la lumière sont conciliées pas la mécanique quantique. Un rayonnement monochromatique peut être indifféremment considéré formé d'un train d'ondes de même fréquence  $\nu$  ou d'un ensemble de photons d'énergie  $h\nu$ . Un rayonnement polychromatique, comme la lumière du soleil par exemple, est quant à lui constitué de radiations de longueurs d'onde différentes (approche ondulatoire) ou de photons d'énergies différentes (approche corpusculaire). L'œil humain interprète par des sensations colorées les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde se situe typiquement entre 400 nm (violet) et 800 nm (rouge).

### I.1.2 Interactions macroscopiques entre la lumière et la matière

Intéressons-nous, d'un point de vue macroscopique, à la propagation d'un faisceau de lumière dans un matériau translucide (cf. figure I.2).

Une partie de la lumière incidente est réfléchi à la surface d'entrée du matériau. Cette réflexion est parfaitement spéculaire si la surface du matériau est parfaitement plane. Le faisceau réfléchi est dirigé dans la direction imposée par la loi de Descartes sur la réflexion.

Si la surface d'entrée du matériau est rugueuse, une partie de la lumière est également réfléchi de manière « diffuse ». Cette lumière, réfléchi sur une surface rugueuse ne contient pas plus d'information colorée que la lumière réfléchi dans la direction spéculaire : elle ne pénètre pas dans le matériau (cf. § II.3.3, p. 79). Elle entraîne donc une perte de saturation de la couleur du matériau quand la surface de celui-ci est rugueuse (la couleur est dite *lavée de blanc*) ou quand il est réduit en poudre.

Une partie de la lumière peut néanmoins être absorbée au cours du processus-même de réflexion. Ce phénomène donne leur couleur aux métaux et au carbone sous sa forme graphite, qui garde sa couleur noire quand il est broyé très fin.

Plus couramment, la lumière pénètre suffisamment dans le matériau et y est absorbée avant d'en sortir. À la différence du cas du graphite précédemment évoqué, la couleur des matériaux de ce type est donc moins saturée quand ils sont sous forme de poudre, du fait de la réflexion sur la surface des grains.

La lumière qui n'est pas réfléchi à la surface pénètre à l'intérieur du matériau, en suivant la loi de Descartes sur la réfraction. L'indice de réfraction du matériau dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident et conditionne l'angle de réfraction du rayon. La réfraction provoque donc une *dispersion* du rayonnement incident, phénomène décrit en 1665 par Sir Isaac Newton lors de ses expériences sur les prismes (cf. § IV.1, p. 110).

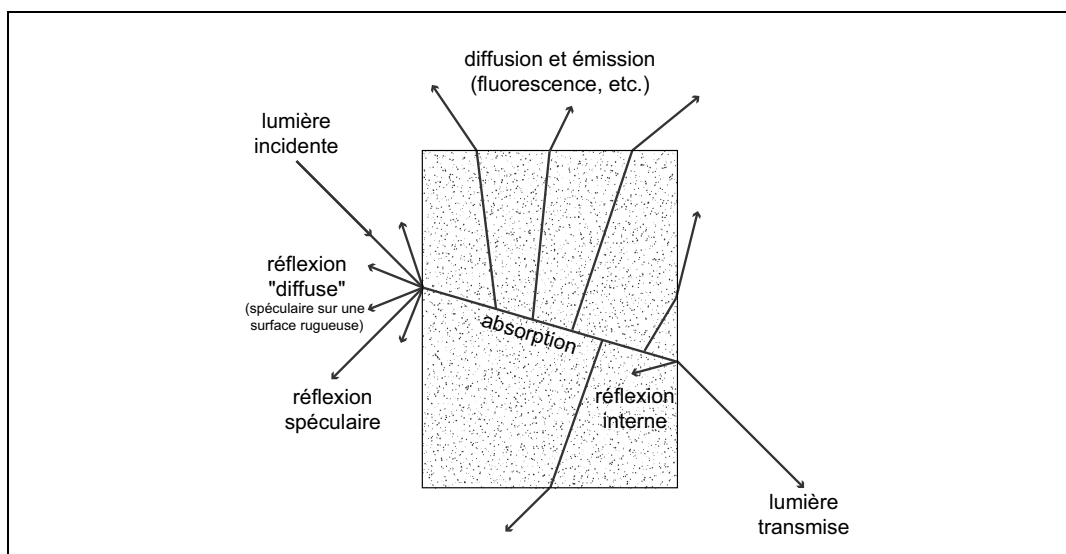


FIG. I.2 – Trajet d'un faisceau de lumière dans un matériau translucide

Une partie de cette lumière réfractée est absorbée, tandis qu'une autre partie est diffusée. Si les conditions sont réunies, une partie enfin peut être réfléchie de manière interne avant d'être finalement transmise. La conservation de l'énergie impose :

$$\begin{aligned}
 (\text{lumière incidente}) &= (\text{lumière réfléchie}) \\
 &+ (\text{lumière diffusée}) \\
 &+ (\text{lumière absorbée}) \\
 &+ (\text{lumière transmise})
 \end{aligned}
 \tag{I.1}$$

Une partie de la lumière absorbée peut être convertie en chaleur, tandis qu'une autre peut être convertie en lumière à nouveau par luminescence. Cette *émission spontanée* se manifeste avec certaines substances soumises à une excitation de forte énergie (rayonnement ultraviolet par exemple). Le retour des électrons excités vers l'état fondamental s'effectue en plusieurs étapes, certaines non-radiatives et d'autres accompagnées d'une émission de lumière. Selon le délai entre l'excitation et l'émission, il s'agit de fluorescence ( $10^{-8}$  s ou moins) ou de phosphorescence (1 s ou plus).

### I.1.3 Interactions microscopiques entre la lumière et la matière

Les interactions entre la lumière et la matière ont été décrites dans le paragraphe précédent de manière macroscopique, en considérant la propagation d'un faisceau de lumière dans un matériau translucide. Afin de comprendre plus précisément pour quelles raisons « microscopiques » la lumière suit le trajet décrit dans la figure I.2, il



Mécanisme	paragraphe
<i>Excitations simples</i>	
1. <i>Incandescence</i> : flammes, lampes à incandescence	
2. <i>Excitations de gaz</i> : lampes à vapeur de gaz, foudre, certains lasers	
3. <i>Vibrations et Rotations</i> : couleur de l'eau et de la glace	
<i>Effets du champ cristallin</i>	
4. <i>Composés à base d'ions de métaux de transition</i> : nombreux pigments	I.2.3
5. <i>Impuretés à base d'ions de métaux de transition</i> : rubis, émeraude, nombreux lasers	I.2.3
<i>Transitions entre orbitales moléculaires</i>	
6. <i>Composés organiques</i> : la plupart des colorants organiques, la plupart des colorants biologiques, la plupart des lasers à colorants	I.2
7. <i>Transfert de charge</i> : saphir bleu, nombreux pigments	I.2.4
<i>Transitions entre bandes d'énergie</i>	
8. <i>Métaux</i> : cuivre, or, vitraux (verre adjoints de poudre de métal)	I.1.2
9. <i>Semi-conducteurs purs</i> : galène <i>PbS</i> , cinabre <i>HgS</i> , jaune de cadmium <i>CdS</i>	I.2.4.3
10. <i>Semi-conducteurs dopés</i> : diamant jaune et diamant bleu, diodes électro-luminescentes, lasers à semi-conducteur	
11. <i>Groupements radicalaires</i> : lapis-lazuli (outremer naturel)	I.2.5.1
<i>Optique géométrique et physique</i>	
12. <i>Dispersion</i> : arc-en-ciel, halos, « rayon vert », « feu » des gemmes	I.1.2
13. <i>Diffusion</i> : bleu du ciel, rouge du coucher de soleil, diffusion Raman, bleu des yeux, vert de certains lézards	I.3.2
14. <i>Interférences</i> : tâches d'huile, bulles de savon, couleurs de Newton, couleurs de certains papillons	
15. <i>Diffraction</i> : réseaux de diffraction, opale, cristaux liquides, couleurs de certains papillons	

TAB. I.1 – Quinze mécanismes de production de couleur (d'après K. Nassau, [2])

est nécessaire de s'intéresser à l'interaction de la lumière avec les cristaux, les molécules, les atomes et les électrons qui constituent la matière.

K. Nassau liste quinze mécanismes physiques et chimiques produisant la couleur des matériaux (1983, [2] p. 23). Cette classification est arbitraire : certaines catégories de mécanismes peuvent en effet se trouver imbriqués dans les processus de coloration de certains matériaux. Néanmoins, la classification qu'il propose permet d'associer un formalisme accessible (physique, chimique, optique) aux principaux mécanismes de coloration (cf. tableau I.1).

Le but de ce chapitre n'est pas de présenter de manière exhaustive ces 15 mécanismes. Ils n'interviennent en effet pas tous dans les processus de coloration des matériaux des couches picturales. Seules certaines de ces 15 origines de la couleur feront l'objet d'une présentation plus ou moins détaillée dans ce chapitre. Les paragraphes correspondants sont reportés dans la troisième colonne du tableau I.1.

Les mécanismes de coloration des composants des couches picturales peuvent être regroupés en deux catégories :

- certains reposent sur l'absorption sélective par la matière de certaines longueurs d'ondes du rayonnement incident (mécanismes n° 4, 5, 6, 9 et 11 dans le tableau I.1) ;
- certains reposent sur des chocs *élastiques* entre les photons et la matière, ces chocs provoquant un changement de direction du rayonnement incident, fonction de la longueur d'onde de ce dernier (mécanisme n° 13 dans le tableau I.1).

Ces deux modes d'interactions permettent de structurer la suite de ce chapitre. Nous nous intéresserons ainsi tout d'abord aux phénomènes d'absorption (section I.2), puis aux phénomènes de diffusion (section I.3).

## I.2 L'absorption de la lumière

Dans cette section, seules les *couleurs d'origine chimique* sont présentées, c'est-à-dire les couleurs induites par l'absorption par la matière de certaines longueurs d'onde du spectre visible. Le terme *couleurs d'origine chimique* s'entend par opposition au terme *couleurs d'origine physique* qui résultent, elles, de la dispersion du rayonnement lumineux *via* des chocs élastiques entre les photons et la matière : réfraction, interférences, diffraction, diffusion.

Dans la définition de l'indice de réfraction complexe  $n(\lambda) = \eta(\lambda) + j\kappa(\lambda)$ , caractéristique du matériau (cf. équation (B.17) dans l'annexe B, p. 232), la partie réelle  $\eta(\lambda)$  n'est donc pas évoquée ici ; seuls les paramètres déterminant le coefficient d'atténuation  $\kappa(\lambda)$  sont présentés.

La connaissance de la structure électronique du solide est déterminante pour comprendre les mécanismes qui provoquent la perte d'intensité lumineuse par absorption. Le phénomène d'absorption d'énergie par la matière à l'origine repose en effet sur

des transitions électroniques mettant en jeu des niveaux discrets en énergie ou des bandes plus larges dans le solide minéral. L'électron qui transite d'un niveau à un autre dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident (cf. figure I.3).

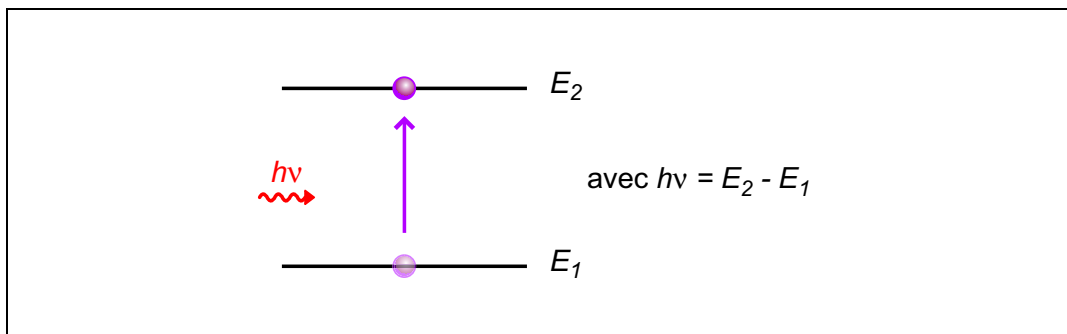


FIG. I.3 – Principe d'une transition électronique induite par absorption d'un photon

Dans les paragraphes qui suivent, seul le cas particulier des composés minéraux est présenté pour illustrer l'origine de la couleur dans les pigments. Le cas des composés organiques n'est cependant pas spécifiquement différent : les phénomènes à l'origine de la couleur demeurent des transitions électroniques induites par l'absorption de lumière.

Dans le cas de pigments minéraux, ces transitions électroniques peuvent être intra-atomiques (cf. § I.2.3) ou inter-atomiques (cf. § I.2.4), mais le mécanisme reste le même : l'absorption de la lumière incidente à une longueur d'onde  $\lambda$  est due à la transition d'un électron depuis un niveau fondamental  $E_1$  vers un niveau excité  $E_2$  tels que  $E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$  (cf. figure I.3).

### I.2.1 Généralités sur les pigments minéraux

La très grande majorité des pigments minéraux contiennent :

- (1) soit des ions de métaux de transition ;
- (2) soit des anions très polarisables ( $O^{2-}$  ou  $S^{2-}$  par exemple).

Plus rarement, un élément de type (1) et un élément de type (2) peuvent également se trouver présents simultanément au sein d'un même pigment.

Les cations métalliques sont liés au sein de la matrice cristalline à des anions et/ou à des molécules neutres dans l'arrangement généralement le plus favorable, tant d'un point de vue électrostatique que structural. Ces anions ou ces molécules neutres sont désignés par le terme *ligand*. Les caractéristiques de la liaison entre un cation et son ligand déterminent la couleur du pigment *via* différents types de transitions électroniques induites par l'absorption de lumière. Une approche quantitative des mécanismes de coloration des composés minéraux impliquerait une description exhaustive

de mécanismes quantiques bien au-delà des prétentions de ce manuscrit.<sup>3</sup> Nous nous contentons ici d'un exposé qualitatif des différents processus de coloration connus pour la majorité des pigments usuels, éventuellement illustrés par des modèles simples des liaisons atomiques.

Pour ce faire, trois facteurs caractéristiques des liaisons *métal – ligand* sont abordés :

- la configuration géométrique des ligands autour du cation métallique ;
- la configuration électronique des ions (principalement celle du cation métallique) ;
- le degré de covalence des liaisons.

La description de ces différents facteurs permet d'aboutir à une compréhension qualitative de deux mécanismes de coloration très courants parmi les pigments minéraux : les *transitions électroniques d–d* et les *transitions électroniques par transfert de charge*.

## I.2.2 Le champ cristallin

Les contributions de la structure géométrique et de la configuration électronique des ions sont totalement imbriquées dans les mécanismes de production de couleur dans les composés organiques. La couleur des pigments qui contiennent des ions de métaux de transition provient le plus souvent de transitions électroniques internes dans ces ions.

### I.2.2.1 Généralités

Les principes de la production de couleur par les ions des métaux de transition ont été établis à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par Alfred Werner. Ses travaux ont essentiellement consisté à étudier la synthèse et la structure de nombreux complexes d'ions de métaux de transition. La plupart des composés qu'il a synthétisés se sont trouvés être particulièrement colorés. Alors qu'aucune théorie n'avait encore été établie dans le domaine des liaisons atomiques, il a dès cette époque réussi à décrire assez précisément l'arrangement atomique de la plupart des complexes qu'il avait mis au point. Les premiers modèles simples des liaisons atomiques ont été développés dans les années 1915-1925 par G.N. Lewis et N.V. Sidgwick. Ils forment la base des concepts modernes en matière de distribution des électrons dans les liaisons entre atomes. Linus Pauling a par la suite étendu ces concepts dans sa théorie des liaisons de covalence. Les physiciens Hans Bethe et John Van Vleck ont apporté une contribution significative en développant la théorie des interactions *anions – cations* dite *théorie du champ cristallin* (cf. R.G. Burns, 1993, [31]).

Ces différentes théories permettent de présenter ici une représentation simplifiée mais suffisante pour comprendre la structure électronique des ions des métaux de

---

3. Pour une présentation des calculs de physique quantique permettant de prévoir, en première approximation, les positions des pics d'absorption de certains matériaux colorés, on pourra notamment référer à l'ouvrage de L. Zuppiroli et M.N. Bussac (2001, [30]).

transition et leur capacité à absorber la lumière visible. Les ions des métaux de transition de la quatrième ligne du tableau périodique sont caractérisés par des niveaux d'énergie  $3d$  partiellement remplis. Ainsi, la configuration électronique du chrome  $Cr$  est  $[Ar] 3d^4 4s^2$ , où  $[Ar]$  désigne la configuration électronique de l'argon. Le chrome forme couramment des ions  $Cr^{3+}$  de configuration  $[Ar] 3d^3 4s^0$ . De même, le fer  $Fe$   $[Ar] 3d^6 4s^2$  forme des ions  $Fe^{2+}$   $[Ar] 3d^6 4s^0$  et  $Fe^{3+}$   $[Ar] 3d^5 4s^0$ . Des électrons peuvent transiter entre des niveaux  $d$  sous l'effet de l'absorption d'un rayonnement visible et ces ions sont souvent colorés. Leur coloration dépend principalement de deux facteurs :

- le peuplement électronique des niveaux  $d$  ;
- la symétrie et la nature de l'environnement chimique du cation.

Les métaux de transition de la première ligne du tableau périodique dont la présence est attestée dans les pigments usuels ( $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Cu$ , etc.) ont généralement un *nombre de coordination* de 6 ou de 4. Ce nombre de coordination désigne le nombre de ligands donneurs d'électron qui établissent des liaisons de covalence avec l'ion lors de la formation d'un complexe. Ces ligands sont en général des radicaux du type  $O^{2-}$  ou  $S^{2-}$ .

La figure I.4 présente une géométrie octaédrique (a) de coordination de 6 ligands et une géométrie tétraédrique (b) de coordination de 4 ligands. Ces deux géométries sont les plus stables pour les nombres de coordination respectifs 6 et 4.<sup>4</sup>

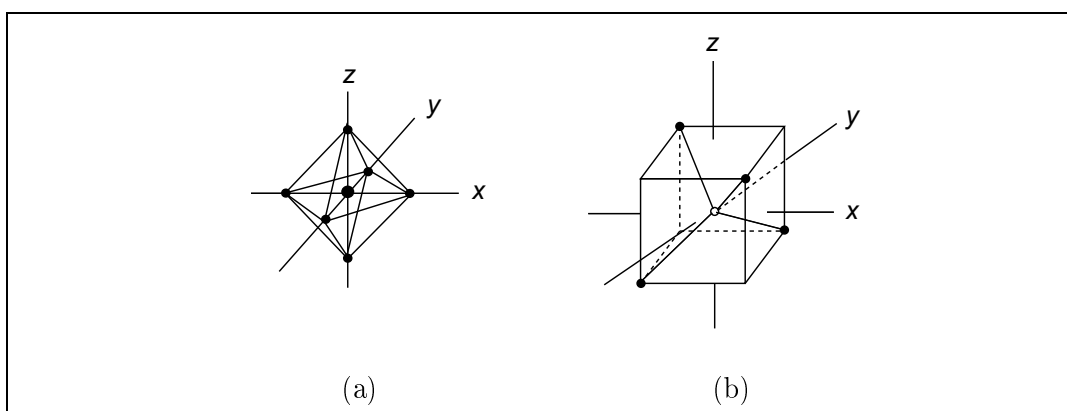
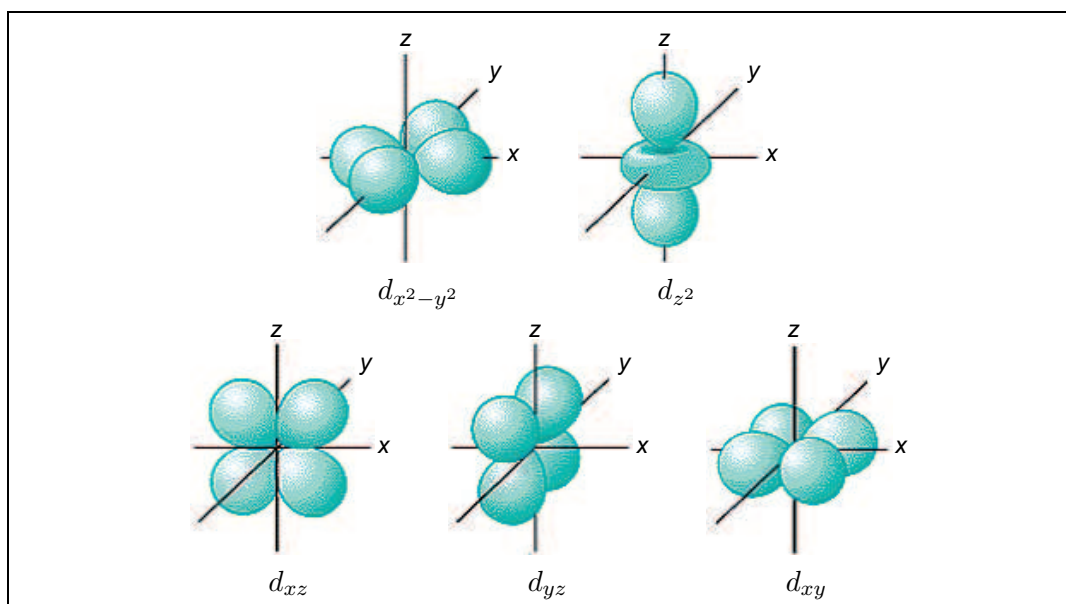


FIG. I.4 – Géométries octaédrique (a) et tétraédrique (b)

Les ligands exercent sur les électrons de valence du cation métallique des répulsions électrostatiques qui constituent le *champ cristallin*. Globalement, le niveau d'énergie des orbitales  $d$  s'élève par rapport à celui de l'ion non-combiné. Cet effet dépend de la

4. D'autres géométries sont possibles, qui correspondent à des nombres de coordination qui peuvent être différents : plan-carré (octaédrique distordu : nombre de coordination 6), dodécaédrique (nombre de coordination 12), etc. Pour davantage de détails sur ces géométries, on pourra notamment se référer à l'ouvrage de R.G. Burns (1993, [31] p. 21).

FIG. I.5 – Allures tridimensionnelles des 5 orbitales  $d$ 

géométrie du polyèdre de coordination et perturbe davantage les orbitales du cation qui pointent vers les anions.

La figure I.5 présente l'allure des cinq orbitales  $d$ . Il est important de noter que deux de ces orbitales pointent dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) tandis que les trois autres concentrent leur densité électronique à  $45^\circ$  de ces axes ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ ).

### I.2.2.2 Géométrie octaédrique

Dans le cas d'un ion isolé en phase gazeuse (cf. figure I.6 (a)), toutes ces orbitales sont équivalentes. Les électrons  $d$  de cet ion ont donc même énergie. Du fait de la répulsion *électron – électron*, ces derniers se placent chacun sur une orbitale différente, tant que leur nombre total ne dépasse pas cinq.

En revanche, dans le cas où six ligands pointent dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  (géométrie octaédrique), l'ion n'est plus isolé en phase gazeuse. Il est au contraire entouré de groupes donneurs d'électrons. Par conséquent, du fait de la répulsion des électrons  $d$  de l'ion par les doublets électroniques des ligands, les cinq orbitales  $d$  voient leur énergie augmenter. Tant que les ligands restent à une distance supérieure à la distance de liaison, cette augmentation est la même pour les cinq orbitales (cf. figure I.6 (b)). Si la séparation entre l'ion métallique et les ligands diminue jusqu'au point où une liaison se forme, les électrons  $d$  de l'ion subissent une répulsion plus grande par les doublets électroniques des ligands. Les électrons  $d$  de l'ion vont donc se placer préférentiellement dans les orbitales les plus éloignées des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  où se trouvent les ligands, c'est-à-dire les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ . Par conséquent, ces dernières sont nécessairement moins énergétiques que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  (cf. figure I.6 (c)). La perte d'énergie par répulsion électronique (c) des orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  est moins

importante que le gain global par création d'une liaison (b), sans quoi aucune liaison ne pourrait apparaître.

Cette levée de dégénérescence des orbitales  $d$  est désignée par le terme *éclatement du champ cristallin* par Hans Bethe.

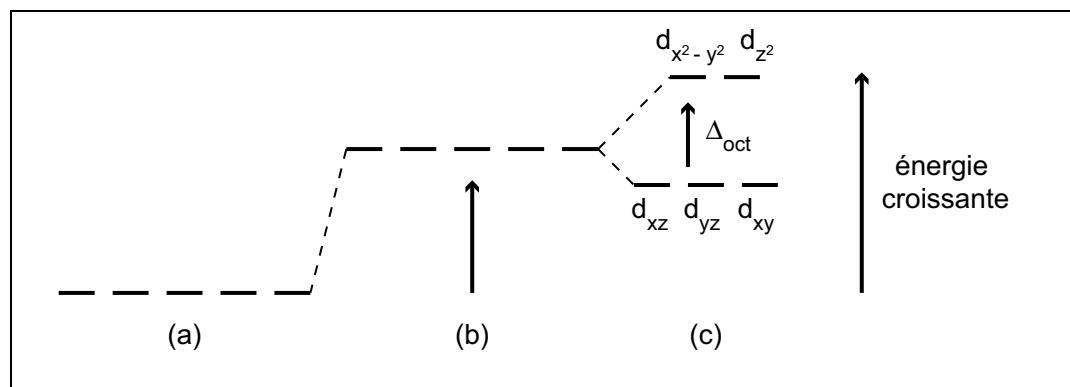


FIG. I.6 – Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  en environnement octaédrique

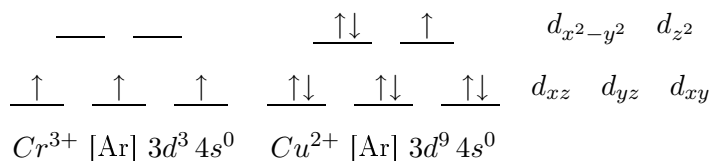
Dans le modèle du champ cristallin, la levée de dégénérescence obéit à une règle du « centre de gravité » (cf. R.G. Burns, 1993, [31]). Les 3 orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  voient donc leur niveau d'énergie diminué de  $0,4 \Delta_{oct}$  tandis que les 2 orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  le voient augmenté de  $0,6 \Delta_{oct}$  (cf. figure I.7). La différence d'énergie résultante  $\Delta_{oct}$  est appelée *force du champ cristallin*.

La distribution des électrons  $3d$  d'un ion d'un métal de transition est contrôlé par deux tendances qui s'opposent. Premièrement, du fait de la répulsion *électron – électron*, la première règle de Hund impose de remplir autant que possible les orbitales  $3d$  avec des électrons de spins parallèles. Deuxièmement, du fait de l'éclatement du champ cristallin, les orbitales  $d$  d'énergie faible doivent être remplies les premières. Ces deux tendances opposées conduisent à deux configurations électroniques possibles pour certains ions : la configuration dite de *spin apparié* et la configuration dite de *spin libre*. L'ion métallique adopte l'une ou l'autre de ces configurations suivant divers facteurs parmi lesquels peuvent être cités :

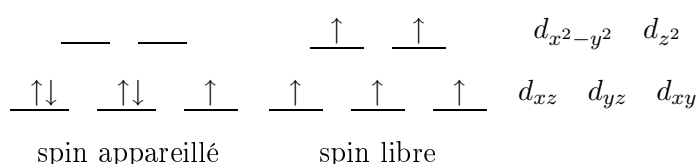
- son degré d'oxydation ;
- l'électro-négativité des ligands ;
- la longueur des liaisons métal – ligand ;
- le nombre de liaisons métal – ligand de type  $\pi$  (double-liaisons).

Considérons les ions des métaux de transition de la première ligne du tableau périodique. Les cations qui possèdent 1, 2 ou 3 électrons  $3d$  ( $Cr^{3+} [Ar] 3d^3 4s^0$  par exemple) n'ont qu'une configuration électronique possible : les électrons se placent indifféremment sur les différentes orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  avec des spins parallèles. De même, les cations qui possèdent 8, 9 ou 10 électrons  $3d$  ( $Cu^{2+} [Ar] 3d^9 4s^0$  par exemple)

n'ont qu'une configuration électronique possible puisque les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  sont remplies :



En revanche, pour les autres cations, les deux configurations électroniques précédemment évoquées sont possibles. Par exemple, dans le cas du fer  $Fe [Ar] 3d^6 4s^2$ , l'ion  $Fe^{3+}$  a une configuration  $[Ar] 3d^5 4s^0$ . Les deux configurations électroniques des orbitales  $3d$  sont :



Les propriétés physico-chimiques de l'ion  $Fe^{3+}$  diffèrent de manière significative selon la configuration électronique dans les orbitales  $d$ . Dans le cas des ocres par exemple, la configuration de spin libre est la plus courante du fait de la présence des ligands oxygène dans la molécule  $Fe_2O_3$ .

### I.2.2.3 Géométrie tétraédrique

Les considérations précédemment établies pour les orbitales  $d$  dans un champ octaédrique de ligands peuvent être étendues à d'autres géométries. Dans le cas d'une géométrie tétraédrique, les électrons des orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  subissent plus la répulsion électronique des ligands que les électrons des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . Lors de la levée de dégénérescence, l'ordre des orbitales se trouve donc inversé par rapport à ce qui se passe en symétrie octaédrique (cf. figure I.7).

En notant  $\Delta_{tetra}$  la force du champ cristallin en symétrie tétraédrique, les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  voient leur niveau d'énergie augmenté de  $0,4 \Delta_{tetra}$  et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  leur niveau d'énergie diminué de  $0,6 \Delta_{tetra}$ .

Les géométries tétraédrique et octaédrique sont telles que la force du champ cristallin  $\Delta_{tetra}$  est moins importante que la force du champ cristallin  $\Delta_{oct}$ . La théorie des groupes permet en effet d'écrire (cf. R.G. Burns, 1993, [31]) :

$$\Delta_{tetra} = -\frac{4}{9} \Delta_{oct} . \tag{I.2}$$

Le signe  $-$  de l'équation (I.2) fait référence à l'inversion de la position des orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$  d'une part, et  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  d'autre part. Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont donc les moins stables en symétrie octaédrique et les plus stables en symétrie tétraédrique.



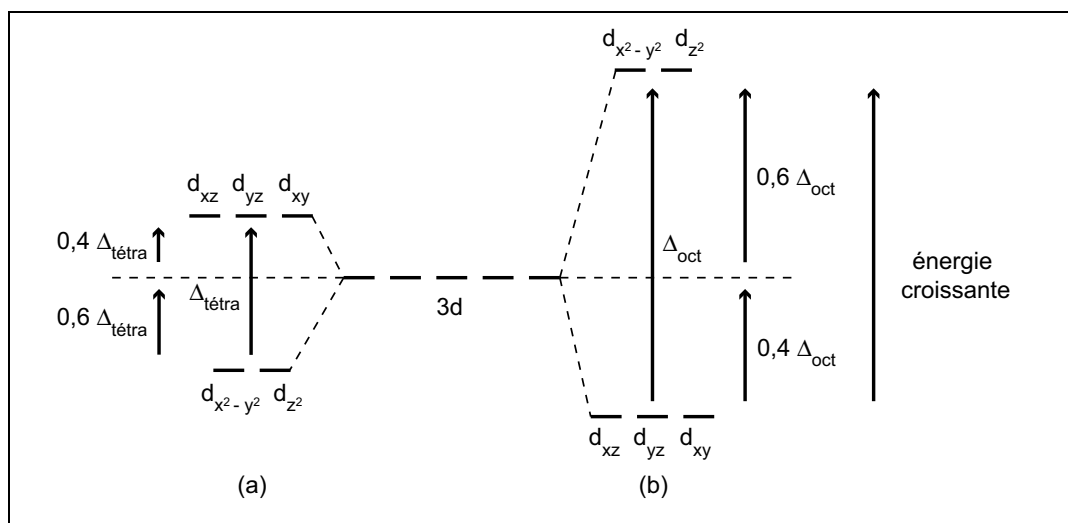


FIG. I.7 – Éclatement du champ cristallin pour les orbitales  $d$  en environnement tétraédrique (a) et octaédrique (b)

### I.2.3 Les transitions électroniques $d - d$

La section précédente a permis de mettre en place une représentation simplifiée des différentes orbitales  $d$  des métaux de transition dans un champ octaédrique ou tétraédrique de ligands. Ces deux configurations sont les plus courantes dans les pigments minéraux à base d'ions de métaux de transition.

Les écarts énergétiques entre les orbitales  $d$  inférieures et les orbitales  $d$  supérieures correspondent à des longueurs d'onde du domaine visible – proche IR. Les transitions électroniques entre ces niveaux distincts des orbitales  $d$  induites par l'absorption de lumière sont désignées par le terme *transitions (électroniques)  $d - d$* .

La prédiction précise de la couleur par l'étude de la différence d'énergie entre les deux niveaux d'orbitales  $d$  est rarement possible. D'autres facteurs participent en effet à l'absorption de lumière visible : des bandes sont notamment créées par les répulsions *électron - électron*. Ce paragraphe se propose essentiellement de souligner que les transitions  $d - d$  peuvent occasionner l'absorption de lumière visible.<sup>5</sup>

#### I.2.3.1 Géométrie octaédrique

L'intensité de la couleur produite par une transition  $d - d$  en environnement octaédrique est relativement faible pour les ions des métaux de transition. Cette transition est en effet interdite par les règles de sélection de la mécanique quantique, elle ne devrait donc pas exister du tout. La règle de sélection qui interdit ces transitions est en fait en partie brisée par les vibrations des atomes dans le complexe. Ceci conduit à

5. Pour une description plus exhaustive et précise des phénomènes de transitions électroniques  $d - d$ , on pourra notamment se référer au chapitre III de l'ouvrage de K. Nassau (1983, [2]).

l'existence d'une faible absorption alors qu'il ne devrait en toute rigueur y en avoir aucune.

Le vert viridien  $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$  est un pigment dans lequel l'ion  $Cr^{3+}$  se trouve au sein d'un champ octaédrique d'atomes d'oxygène. Sa couleur verte provient d'une transition  $d - d$ .

Les ocres et les terres sont constitués d'oxydes de fer dans lesquels l'ion  $Fe^{3+}$  se trouve également au sein d'un champ octaédrique d'atomes d'oxygène (cf. § I.2.2). Leur couleur provient principalement d'un autre mécanisme qui sera explicité plus loin (le transfert de charge, cf. § I.2.4), mais les multiples nuances sont provoquées par les variations dans la force du champ cristallin suivant les gisements, donc dans la longueur d'onde des radiations pouvant provoquer des transitions  $d - d$  au sein de l'ion  $Fe^{3+}$ .

### I.2.3.2 Géométrie tétraédrique

La force du champ cristallin  $\Delta_{tetra}$  étant plus faible que la force du champ cristallin  $\Delta_{oct}$  (cf. équation (I.2)), les transitions  $d - d$  en environnement tétraédrique provoquent une absorption dans les grandes longueurs d'onde. Les complexes en environnement tétraédrique sont donc en règle générale de couleur bleue ou verte (absorption dans le jaune ou le rouge). De plus, les transitions  $d - d$  sont autorisées par les règles de la mécanique quantique pour cette géométrie, donc les bandes d'absorption sont beaucoup plus intenses.

Le bleu de cobalt  $CoAl_2O_4$  est un exemple de pigment dont la couleur provient d'une transition  $d - d$  en environnement tétraédrique. L'ion  $Co^{2+}$  est en effet entouré de quatre atomes d'oxygène dans cette molécule.

Un autre composé bleu à base de cobalt permet d'illustrer la dépendance de la force du champ cristallin avec l'environnement du cation métallique (cf. J.P. Jolivet, 1996, [32]). Dans le composé  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , l'ion  $Co^{2+}$  est présent sous la forme du complexe octaédrique  $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ . Les ions  $Cl^-$  compensent la charge du complexe à l'intérieur du réseau et ne font pas réellement partie de l'environnement de coordination du cation. L'ion cobalt absorbe alors dans le bleu (environnement octaédrique : absorption dans les courtes longueurs d'onde) et le composé est rose.

Par déshydratation partielle se forme le composé  $CoCl_2 \cdot 4H_2O$  dans lequel se trouve le complexe  $[Co(OH_2)_4]^{2+}$  tétraédrique. Le paramètre  $\Delta_{tetra}$  étant plus faible que  $\Delta_{oct}$ , le composé absorbe dans le rouge ce qui lui donne une couleur bleue.

Ce changement de couleur, lié à un changement de l'environnement du cation  $Co^{2+}$  permet d'utiliser les sels de cobalt comme indicateurs d'humidité.

### I.2.4 Le transfert de charge

Jusqu'ici n'ont été envisagées que des transitions ne concernant que les électrons de valence du cation entre les niveaux  $d$ . Il existe cependant d'autres « mouvements

électroniques », d'amplitude plus grande, dans des entités moléculaires. Lors de ces mouvements, un électron de valence d'un atome peut temporairement occuper une orbitale vide d'un autre atome.

#### I.2.4.1 Les liaisons de covalence

L'étude des liaisons entre éléments consiste essentiellement à s'intéresser à la répartition des électrons mis en commun. Ce problème est en fait double :

1. Si deux éléments forment une liaison, les électrons de liaison sont-ils partagés de manière équitable ?
2. Si deux éléments forment une liaison, les électrons qui ne participent pas à la liaison sont-ils influencés ?

Une réponse succincte à la première question consiste à dire que le partage équitable des électrons de liaison par les atomes combinés n'existe pas. Il est en effet avéré que les éléments diffèrent les uns des autres par leur demande en électrons. La densité électronique au sein d'une liaison est donc généralement déformée au profit d'un des atomes impliqués. La description qualitative de cet effet nécessite la mise en place des termes complémentaires *ionicté* et *degré de covalence* : plus une liaison est *covalente*, moins elle est *ionique* et *vice versa*. L'*électronégativité* des éléments est une première approche pour quantifier davantage ces termes, mais ce n'est pas la question ici. Il est en effet juste important de souligner qu'une liaison très ionique correspond à un partage très inégal des électrons de liaison. C'est le cas par exemple de la liaison  $Na - Cl$  du chlorure de sodium cristallisé. On a tendance à considérer que les atomes de sodium se trouvent sous forme ionique  $Na^+$  au sein de ce cristal (respectivement  $Cl^-$  pour les atomes de chlore) afin de décrire l'ionicté de la liaison. En fait, un léger degré de covalence existe au sein de cette liaison et une description plus fidèle serait  $Na^{0,9+}$  et  $Cl^{0,9-}$ . Une liaison n'est en effet jamais parfaitement ionique. L'autre extrême est le cas des molécules diatomiques et homonucléaires comme  $O_2$  ou  $H_2$ . À l'évidence, pour ce type de molécules, la demande en électrons des différents atomes est la même. La liaison mise en place est donc parfaitement covalente.

En conclusion, le degré de covalence d'une liaison permet de décrire l'importance de la migration de la densité électronique d'un élément vers un autre.

La seconde question est intimement liée à la première. Les premiers éléments de réponse sont mis en place dans les années 1920 par K. Fajans. Il propose une théorie de la *polarisation* des ions qui lui permet de justifier de nombreux mécanismes chimiques. Selon lui, toute liaison peut être considérée ionique dans un premier temps, un certain degré de covalence pouvant être ensuite ajouté. Cette covalence se manifeste par la capacité d'un cation fortement chargé, mis en présence d'un anion de grande taille, de déformer ce dernier, *i.e.* de le *polariser*. Pour quantifier cette capacité d'un cation à déformer un anion, Fajans introduit le potentiel ionique  $\Phi$  :

$$\Phi = \frac{\text{charge du cation}}{\text{rayon du cation}} \quad (\text{I.3})$$

La relation (I.3) exprime le lien existant entre la charge et la taille d'un cation impliquée dans son pouvoir de polarisation.

L'effet de la polarisation est plus marqué sur les anions de taille et de charge importantes : ces derniers sont facilement « déformables » sous l'influence d'un cation à fort potentiel ionique. La configuration électronique des cations joue également un rôle dans leur capacité à polariser des anions. Le potentiel ionique  $\Phi$  ne permet en effet pas de décrire complètement le pouvoir de polarisation d'un cation. Ainsi, les métaux de transition ont tendance à avoir un pouvoir de polarisation plus important que les autres éléments de même charge et de même taille. Par exemple,  $Hg^{2+}$  est plus polarisant que  $Cd^{2+}$  alors qu'ils ont la même charge et tous deux un rayon ionique de l'ordre de 1,0 Å.

La polarisation affecte les propriétés physico-chimiques des différents membres d'une série de composés à base du même cation métallique. Un degré de covalence croissant a pour conséquence :

- une baisse de la température de fusion ;
- un décalage de la couleur vers les grandes longueurs d'onde ;
- une augmentation de l'intensité de la couleur.

Les changements de couleur sont bien évidemment l'aspect le plus intéressant de ce mécanisme lorsqu'on s'intéresse aux pigments. Le tableau I.2 présente le cas du cadmium (a) et de l'argent (b) à titre d'exemples.

covalence croissante →			covalence croissante →		
<i>CdO</i>	<i>CdS</i>	<i>CdSe</i>	<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>	<i>AgI</i>
sans couleur	jaune	rouge	blanc	jaune pâle	jaune soutenu
(a)			(b)		

TAB. I.2 – Effets d'un degré de covalence croissant sur la couleur de composés ioniques à base de cadmium (a) et d'argent (b)

#### I.2.4.2 Transferts de charge cation → ligand et ligand → cation

La paire *anion* – *cation* d'un composé minéral peut en effet se représenter en première approximation comme une série de niveaux d'énergie au sein desquels sont « disposés » les électrons mis en commun : les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques. Des transitions électroniques peuvent se produire entre ces différents niveaux *via* l'absorption de certaines longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique.

Une augmentation du degré de covalence de la liaison *anion* – *cation* entraîne une diminution de la différence d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux excités. En conséquence, les bandes d'absorption électronique se déplacent de l'ultraviolet

vers le visible. Ce mécanisme permet notamment d'expliquer les différences de couleur entre les composés de cadmium et d'argent précédemment exposées.

Une transition électronique survenant entre un anion et un cation d'un composé minéral est désignée par le terme *transition électronique par transfert de charge*. Les bandes d'absorption résultantes sont très intenses car associées à des transitions électroniques permises. Elles peuvent se trouver dans l'ensemble du domaine UV-visible. Intuitivement, une transition de ce type peut être comprise comme une transition *d'oxydo-réduction* : la distribution de la densité électronique entre deux atomes liés est altérée. Un des atomes voit sa densité électronique momentanément diminuée (il est *oxydé*), tandis que l'autre la voit augmentée (il est *réduit*).

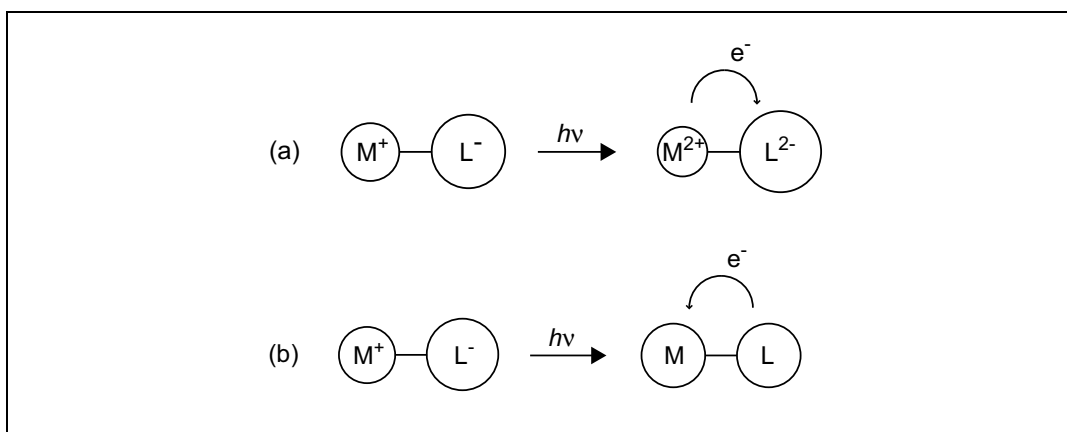


FIG. I.8 – Deux transitions électroniques par transfert de charge : cation  $\rightarrow$  ligand (a) et ligand  $\rightarrow$  cation (b)

Pour simplifier, une transition électronique par transfert de charge peut être décrite par le processus suivant :

- un quantum d'énergie lumineuse est absorbé par un électron d'un atome ou d'un ion ;
- ce dernier est excité non pas vers un niveau d'énergie supérieur du même atome ou ion, mais vers un niveau d'énergie vacant d'un atome ou d'un ion voisin.

Deux types de transition électronique par transfert de charge sont donc possibles (cf. figure I.8). Le cas (a) correspond à un transfert de charge *métal*  $\rightarrow$  *ligand*. Il se produit quand le ligand peut jouer le rôle de puits à électrons. Il est moins favorable que le cas (b) d'un point de vue électrostatique. Le cas (b) correspond à un transfert de charge *ligand*  $\rightarrow$  *métal*. C'est la transition la plus fréquente parce que la densité électronique est modifiée dans un sens électrostatiquement favorable. En effet, pour qu'une transition *ligand*  $\rightarrow$  *métal* puisse se produire, le ligand doit posséder des électrons de valence non-engagés dans une liaison. Dans ces conditions, une modification

de la densité électronique de valence n'affecte pas la liaison. Les ligands *oxyde*, *sulfure*, *chlorure* et *iodure* satisfont ces conditions. Le métal doit quant à lui posséder des orbitales vides, disponibles pour accepter des électrons du ligand. L'électron excité par l'absorption lumineuse se relaxe à son état fondamental avec un temps de vie du niveau excité de l'ordre de la microseconde.

Les bandes d'absorption qui résultent d'un phénomène de transfert de charge sont très intenses<sup>6</sup> parce qu'elles correspondent à des processus électroniques permis. Par conséquent, une couleur très saturée peut être obtenue par une très petite quantité de matériau. La couleur du matériau considéré dépend :

- du potentiel d'ionisation du ligand ;
- de l'affinité électronique du métal ;
- de l'importance de la répulsion *électron – électron*.

Le transfert de charge est un processus très énergétique. Les bandes d'absorption par transfert de charge sont donc généralement centrées dans le domaine ultraviolet. Cependant, elles peuvent également recouvrir les courtes longueurs d'onde du domaine visible (violet, bleu, vert). Les pigments correspondants sont donc généralement intensément jaunes, orangés ou rouges (cf. tableau I.3).

Pigment	Transfert de charge	Orbitales impliquées
jaune de cadmium ( $CdS$ )	$Cd^{2+} S^{2-} \xrightarrow{h\nu} Cd^+ S^-$	$p_\pi \rightarrow 5s$
vermillon (rouge, $HgS$ )	$Hg^{2+} S^{2-} \xrightarrow{h\nu} Hg^+ S^-$	$p_\pi \rightarrow 6s$
orpiment (jaune, $As_2S_3$ )	$As^{3+} S^{2-} \xrightarrow{h\nu} As^{2+} S^-$	$p_\pi \rightarrow 4s$ ou $4p$
hématite (rouge, $Fe_2O_3$ )	$Fe^{3+} O^{2-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} O^-$	$p_\pi \rightarrow 3d$

TAB. I.3 – *Pigments dont la couleur est produite par transfert de charge*

### I.2.4.3 Vers la théorie des bandes

En toute rigueur, à cause du grand nombre de recouvrements d'orbitales atomiques entraîné par l'extension du système de liaisons dans le solide, l'étude des niveaux d'énergie doit être conduite selon la théorie des bandes (cf. K. Nassau, 1983, [2], chapitre VII).

De manière très simplifiée ici, et par analogie avec le concept de combinaison linéaire des orbitales atomiques, le recouvrement des orbitales atomiques d'atomes adjacents

---

6. L'absorption par transfert de charge est environ 100 à 1000 fois plus intense que l'absorption par transition  $d-d$ . Les transferts de charge ne sont en effet pas soumis aux mêmes règles de sélection de la mécanique quantique et dépendent du recouvrement orbitalaire, c'est-à-dire du degré de covalence de la liaison. Dans les spectres d'absorption, certaines bandes  $d-d$  sont souvent masquées par des bandes de transfert de charge intenses.

conduit à des orbitales moléculaires liantes, non-liantes et antiliantes. Plus le recouvrement des orbitales atomiques est grand, et plus large est l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes. L'application de ce concept à un solide, dans lequel le nombre d'atomes est énorme ( $10^{23}$  par  $\text{cm}^3$  environ), ainsi par conséquent que le nombre d'orbitales atomiques, conduit à considérer un très grand nombre de niveaux moléculaires très voisins en énergie. Ils forment un continuum nommé *bande d'énergie* (cf. figure I.9 (a)).

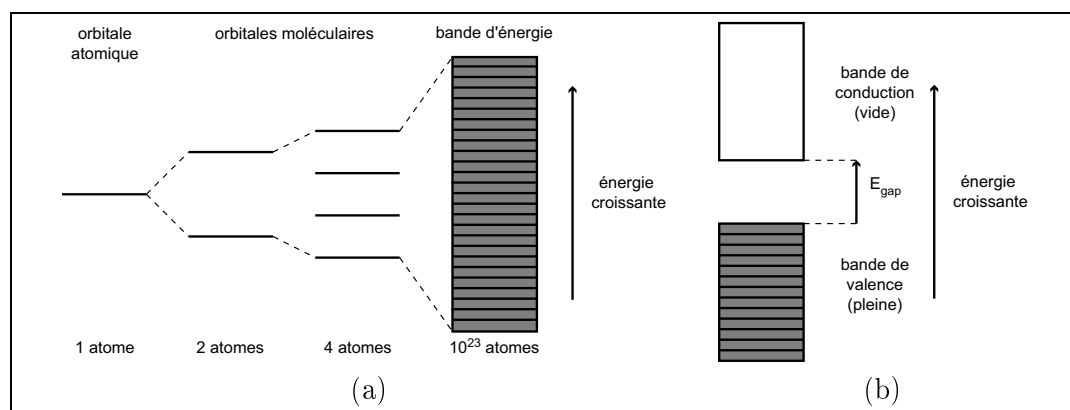


FIG. I.9 – (a) Conversion des orbitales atomiques en orbitales moléculaires puis en bande d'énergie (d'après K. Nassau, [2]); (b) configuration des bandes dans un isolant électrique

En première approximation, les niveaux liants qui renferment les électrons de valence forment la *bande de valence* et les niveaux antiliants forment la *bande de conduction*. L'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, nommé *gap* ou *bande interdite*, dépend des énergies des orbitales atomiques combinées (cf. figure I.9 (b)).

Pour les matériaux isolants, la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction est vide. Le gap étant large, la transition entre les deux bandes est très énergétique et le composé correspondant n'absorbe pas dans le visible. Il est donc de couleur blanche une fois réduit en poudre (blanc de zinc  $ZnO$  :  $E_{\text{gap}} = 3 \text{ eV}$ ).

Pour les semi-conducteurs électriques, la valeur du gap est plus faible et l'absorption dans le visible est possible : c'est le cas notamment du jaune de cadmium  $CdS$  ( $E_{\text{gap}} = 2,6 \text{ eV}$ ) et du vermillon rouge  $HgS$  ( $E_{\text{gap}} = 2,0 \text{ eV}$ ).

Le spectre d'absorption de ces composés est donc très différent de ceux mettant en jeu des transitions  $d - d$ . Il existe souvent pour les premiers un front d'absorption qui absorbe tous les rayonnements dont l'énergie est supérieure au gap du matériau.<sup>7</sup>

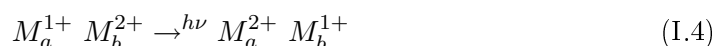
7. Dans la suite de ce mémoire, il sera régulièrement fait référence à ce type de composés. Leur spectre de réflectance a en effet une allure de type « filtre passe-haut » en longueur d'onde (cf.

L'excitation des électrons nécessite une valeur seuil mais les énergies supérieures l'entraînent bien évidemment également.

Dans le cas du jaune de cadmium  $CdS$ , la valeur du gap à 2,6 eV permet l'absorption du bleu-violet, d'où la couleur jaune de ce pigment. Un gap plus faible entraîne l'absorption supplémentaire du vert, ce qui est par exemple le cas du vermillon  $HgS$  dont le gap se situe à 2,0 eV et qui est donc de couleur rouge. Enfin, si la valeur du gap permet l'absorption de toute la lumière visible, le composé est noir : le méta-cinabre, par exemple, autre forme cristalline du sulfure de mercure  $HgS$ , a un gap à 1,6 eV et il est de couleur noire.

#### I.2.4.4 Transfert de charge cation $\rightarrow$ cation

La couleur de certains composés provient de la présence de deux ions d'un même élément avec des degrés d'oxydation différents. La résonance d'un électron, induite par l'absorption d'un photon, peut se produire entre les deux états d'oxydation. L'absorption du photon produit alors une réaction de transfert de charge *cation*  $\rightarrow$  *cation*, on parle aussi de *transfert d'intervalence* :



Ce type de transition électronique est « très » permise et la couleur résultante est donc très intense. Le bleu de Prusse  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  contient par exemple du  $Fe(II)$  et du  $Fe(III)$ . Il doit son intense couleur bleue à une résonance électronique entre ces deux degrés d'oxydation du fer :



Le transfert de charge est ici permis depuis les cations  $Fe^{2+}$  vers les cations  $Fe^{3+}$  via les ponts *cyano* de la molécule. La couleur est suffisamment intense pour que le bleu de Prusse puisse colorer une dispersion de blanc de plomb avec une concentration volumique de l'ordre de 0,2 %.

#### I.2.5 Autres sources de couleur dans des pigments minéraux

Le transfert de charge et les transitions  $d-d$  ne sont pas les seuls mécanismes de production de la couleur dans les pigments minéraux.

##### I.2.5.1 Présence de groupements radicalaires colorés

La présence de *groupements radicalaires* insérés dans une matrice cristalline est à l'origine de la couleur de certains matériaux (cf. E. Fritsch, 2001, [33]).

La matrice cristalline de certains composés contient des cavités dans lesquelles des radicaux instables (anions, cations, atomes ou molécules contenant un ou plusieurs électrons non-appareillés) peuvent être piégés. Ces radicaux absorbent certaines longueurs d'onde du visible.

---

notamment § V.2.3, p. 148).



L'*outremer naturel*, obtenu en broyant la pierre semi-précieuse *lapis-lazuli*, est un exemple de pigment dont la couleur provient de groupements radicalaires piégés dans une matrice cristalline : en l'occurrence des ions  $S_3^-$  dans une matrice de silicate. Le radical  $S_3^-$  est responsable de la couleur bleue. Le radical  $S_2^{2-}$ , de couleur jaune, est également présent dans l'*outremer* en petite quantité. Ces deux radicaux possèdent chacun un électron non-appareillé.

### I.2.5.2 Effet de la structure cristalline

Les liaisons atomiques ou les interactions entre atomes sont la principale source de la couleur dans les composés minéraux. De plus, la structure cristalline globale influence les orbitales électroniques des composés (ions, molécules, etc.) à l'origine de la couleur et conditionne donc la couleur finale du composé.

À titre d'exemple, le chromate de plomb  $PbCrO_4$  existe sous trois formes cristallines de couleurs sensiblement différentes :

- les cristaux *orthorhombiques* sont vert-jaune ;
- les cristaux *monocliniques* sont jaune-orange ;
- les cristaux *tétraogonaux* sont violets.

Le pigment blanc  $TiO_2$  est un cas similaire mais plus complexe :

- la forme *rutile* aux cristaux *tétraogonaux primitifs* est photo-stable mais légèrement jaune ;
- la forme *anatase* aux cristaux *tétraogonaux centrés* est parfaitement blanche mais photo-sensible, ce qui limite son utilisation en tant que pigment.

## I.3 La diffusion de la lumière

La diffusion est le processus par lequel une particule quelconque située sur le parcours d'une onde électromagnétique :

- retire de l'énergie à l'onde incidente, dans la direction de propagation initiale ;
- redistribue cette énergie dans l'espace situé autour d'elle, avec une loi angulaire qui lui est propre.

Pour qu'il y ait diffusion, il est nécessaire que l'indice de réfraction de la particule soit différent de celui du milieu environnant. Pour l'onde incidente, la particule est donc une discontinuité optique.

Nous nous limitons dans ce chapitre à une description qualitative du phénomène de diffusion. Une approche plus quantitative de ce mécanisme, accompagnée de son formalisme physique, est développée dans l'annexe B (cf. § B.2, p. 233).

### I.3.1 Généralités

Le comportement de la diffusion dépend fortement du rapport entre la taille des particules diffusantes et la longueur d'onde du rayonnement incident.

### I.3.1.1 Les types de diffusion

Si la particule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident ( $r < \lambda/30$ ), on a affaire à la *diffusion Rayleigh*, du nom du physicien qui développa le premier la théorie de la diffusion par de très petites particules isotropes. Cette diffusion est proportionnelle au carré du volume de la particule et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde. Autant de flux est dirigé vers l'avant que vers l'arrière de la particule. Les principaux diffuseurs Rayleigh de l'atmosphère sont les molécules de l'air.

Lorsque le rayon de la particule dépasse le trentième de la longueur d'onde, le phénomène de diffusion ne peut plus s'expliquer par la théorie de Rayleigh. La théorie développée à partir de 1902 par Mie est alors introduite pour expliquer la complexité angulaire bien plus importante du phénomène de diffusion. Cette théorie ne s'applique en toute rigueur qu'à des sphères homogènes, mais elle a été généralisée à d'autres géométries simples (ellipsoïdes, sphères avec gradient d'indice radial, cylindres, etc.). Le cas des diffuseurs de très grandes tailles par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident (gouttes de pluie éclairées par le soleil, etc.) peut être traité de manière satisfaisante dans le cadre de l'optique géométrique et de la diffraction. Les résultats sont alors très proches de ceux donnés par la théorie de Mie.

En toute rigueur, la théorie de Mie est générale, donc tous les diffuseurs sont des diffuseurs de Mie. Néanmoins, seules les particules plus grandes que les diffuseurs Rayleigh sont abusivement appelées diffuseurs de Mie.

### I.3.1.2 Les régimes de diffusion

La théorie de Mie permet de connaître le champ diffusé par une particule sphérique isolée quelle que soit sa taille. Dans le cas d'un ensemble de diffuseurs, une discussion doit être menée suivant les valeurs relatives du libre parcours moyen.

Lorsque la distance moyenne entre particules (libre parcours moyen) est égale à plusieurs fois leur rayon, chaque particule est supposée diffuser la lumière indépendamment de toutes les autres. Chaque indicatrice de diffusion n'est donc pas affectée par les diffusions des particules voisines. C'est le régime de *diffusion indépendante*. Le critère de séparation n'est pas rempli dans le cas des gaz sous fortes pressions, les liquides ou les solides et la diffusion indépendante ne se rencontre donc pas dans de tels milieux.

La diffusion indépendante peut à son tour être subdivisée en deux sous-régimes. Lorsque les particules ont des positions aléatoires, aucune relation de phase cohérente n'existe entre les diverses ondes diffusées. Ce sont donc leurs intensités qui s'ajoutent et non leur amplitude. Ce phénomène est désigné par le terme *diffusion incohérente*. À l'échelle des longueurs d'onde du visible, les pigments en suspension dans le liant dans les couches picturales remplissent cette condition aléatoire de positions.

Ce n'est pas le cas pour les arrangements plus ou moins réguliers des atomes et des molécules dans les liquides ou les solides. Dans ces milieux, la diffusion peut présenter des aspects cohérents. La diffusion des rayons X par les atomes d'un cristal est un exemple de *diffusion cohérente* : les interférences y sont suffisamment fortes pour produire d'importants maxima et minima d'intensité dans certaines directions, d'où le terme *diffraction des rayons X*.

### I.3.2 Diffusion par les pigments

Il est probablement inutile d'expliciter ici davantage les mécanismes qui font que le bleu du ciel est dû à la diffusion Rayleigh. Il est par contre assez rare de trouver dans les peintures anciennes des pigments dont la taille satisfait le critère de Rayleigh ( $r < \lambda/30$ ). Les effets de la diffusion Rayleigh dans les œuvres d'art se trouvent plutôt dans la couleur de certaines émulsions : les vernis italiens du XVI<sup>e</sup> siècle au XVIII<sup>e</sup> siècle, utilisés sur les instruments de musique, sont ainsi teintés de rouge, jaune, ou pourpre suivant l'angle d'observation (cf. T.B. Brill, 1980, [4]). Ces teintes résultent de la présence dans la collophane de particules issues de l'oxydation de l'huile de lin : cette suspension colloïdale vérifie le critère de Rayleigh. L'opalescence dans certaines pierres, verres ou céramiques est également due à la présence de petites particules dispersées dans la matrice qui diffusent la lumière selon la loi de Rayleigh.

#### I.3.2.1 Tailles des particules de pigments

La théorie de Rayleigh permet d'établir que le facteur d'efficacité en diffusion  $Q_d$  varie en  $1/\lambda^4$  pour les particules dont le rayon vérifie  $r < \lambda/30$  (cf. équation (B.30), p. 237). Pour les particules de taille plus importante, la théorie de Mie permet d'établir que  $Q_d$  atteint un maximum quand  $r$  est de l'ordre de la longueur d'onde. Dans le domaine visible, cela correspond donc aux particules dont le rayon est de l'ordre de 500 nm soit un diamètre de 1  $\mu\text{m}$ , à condition que leur indice de réfraction soit différent de celui du médium.<sup>8</sup>

Les pigments des couches picturales sont composés de particules de tailles très variées. L'indigo ou le bleu de Prusse sont par exemple utilisés sous forme de grains de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  (broyage fin). La taille des grains de blanc de plomb, de vermillon ou de jaune de cadmium est plutôt de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (broyage moyen). Enfin, le bleu de cobalt ou le vert-de-gris sont généralement présents sous

---

8. La diffusion de la lumière par les pigments ne se limite pas au domaine visible. La photographie infrarouge tire par exemple avantage du fait qu'une longueur d'onde du proche infrarouge subit moins les effets de la diffusion par les pigments des couches picturales que les longueurs d'onde du visible ( $Q_d$  maximum pour  $r \sim \lambda$ ) et pénètre donc plus profondément au sein des couches picturales. Si le support de l'œuvre est enduit d'une préparation blanche qui renvoie correctement le rayonnement infrarouge et si un dessin préparatoire a été effectué sur cette couche de préparation avec une substance absorbante (mine de carbone par exemple), la photographie infrarouge met en évidence ce contraste et permet de visualiser les dessins sous-jacents, invisibles à l'œil nu (cf. P. Le Chanu, 1995, [34]).

forme de grains de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  (broyage grossier). Dans les peintures anciennes, la taille moyenne des particules de pigments avoisine un domaine de taille de 30 à 40  $\mu\text{m}$ , avec un écart-type assez important, à la différence des pigments modernes dont la granulométrie est bien plus uniforme.

Les pigments ne peuvent pas tous être broyés aussi finement les uns que les autres. Certains pigments perdent leur couleur au fur et à mesure de leur broyage (bleu de cobalt, malachite, azurite). La quantité de lumière blanche réfléchie à la surface des grains augmente relativement à la lumière colorée absorbée par les grains, ce qui provoque la désaturation de la couleur. Par conséquent, pour conserver un pouvoir colorant raisonnable, ces pigments sont utilisés en broyage grossier. D'autres pigments ne subissent aucune désaturation significative quand ils sont finement broyés (bleu de Prusse, bleu de phtalocyanine) : leurs bandes d'absorption sont suffisamment intenses pour leur conserver un fort pouvoir colorant. Enfin, certains pigments voient leur couleur changer au fur et à mesure du broyage (effet *Alexandrite* : cf. § I.3.2.2).

La taille des particules influence également énormément le rapport quantité de pigment/quantité de médium d'une peinture. La quantité d'huile nécessaire pour mouiller un pigment, c'est-à-dire le convertir en *pâte picturale* varie considérablement d'un pigment à un autre. Le blanc de plomb nécessite environ 10 % d'huile en masse, tandis que la terre de Sienne en a besoin de 50 %. Cette affinité de certains pigments avec l'huile est liée aux caractéristiques physiques des grains (taille, forme, densité) et à leurs caractéristiques chimiques (ionocité, hydrophobie de la surface des grains). La couleur de la matière picturale résultante est à l'évidence dépendante de la quantité d'huile nécessaire à mouiller le pigment. Les pigments qui nécessitent peu d'huile permettent de mettre au point des peintures mates, peu affectées par le jaunissement de l'huile au fur et à mesure du vieillissement des œuvres.

### I.3.2.2 Couleur, granulométrie et sensibilité de l'oeil

Certains pigments cristallins voient leur couleur modifiée en fonction de leur granulométrie. Cette altération n'est liée ni à une modification du nombre de bandes d'absorption, ni à un déplacement de la longueur d'onde centrale de ces bandes. Cet effet est notamment présent dans le cas des pigments oranges qui deviennent jaunes quand la taille des grains est petite. Le *jaune de cadmium* et l'*orange de cadmium* sont par exemple un même sulfure de cadmium, avec des grains quinze fois plus petits dans le cas du jaune. La couleur de ces deux pigments est produite par une forte transition électronique par transfert de charge qui se traduit par une large bande d'absorption dans le bleu. Dans une moindre mesure, cette bande d'absorption possède une extrémité dans le vert, ce qui produit la couleur orange des grands cristaux. Quand la taille des cristaux diminue, l'intensité de la bande d'absorption est réduite et l'extrémité « verte » de cette dernière cesse de jouer un rôle dans la production de couleur. Le pigment devient jaune.

Ce mécanisme peut être rapproché de celui connu sous le terme *effet Alexandrite* qui

qualifie en toute rigueur les matériaux dont la couleur change en fonction de l'illumination. Certains sels de chrome en solution sont par exemple verts à la lumière du jour et/ou en faible concentration ; ils sont rouges à la lumière incandescente et/ou en forte concentration. L'ion  $Cr^{3+}$  des sels de chrome présente en effet deux bandes d'absorption intenses respectivement dans le bleu et le jaune. Les longueurs d'onde vertes sont absorbées seulement en partie ; les longueurs d'onde rouges ne le sont pas du tout. Une solution concentrée ne laisse donc passer que le rouge. Pour une solution diluée, par contre, l'intensité transmise à chaque longueur d'onde augmente, notamment dans le vert. Étant donné que l'œil humain est précisément bien plus sensible dans le vert que dans le rouge, la solution apparaît verte à la lumière du jour. Éclairée en lumière incandescente, cette même solution apparaît rouge. À la différence du spectre de la lumière du jour, le spectre d'émission des lampes à incandescence est en effet bien plus intense dans le rouge que dans le vert, d'où le changement de couleur de la solution.

Cette variation de couleur a exactement la même origine que dans le cas précédemment évoqué du sulfure de cadmium : la sensibilité de l'œil au voisinage du gap optique.

### I.3.2.3 Opacité des couches picturales

L'opacité des couches picturales est largement influencée par des effets de diffusion. Néanmoins, d'autres phénomènes peuvent intervenir. La plupart du temps, plusieurs mécanismes sont présents simultanément pour permettre d'établir l'opacité souhaitée par l'artiste. La liste qui suit présente les plus courants de ces mécanismes.

1. Une forte absorption par une couche de peinture réduit la quantité de lumière disponible pour la transmission aux couches inférieures. Le même mécanisme est à l'origine de l'opacité des métaux.
2. La présence d'une dispersion de discontinuités optiques (particules pour une peinture, bulles pour une émulsion) dans le médium induit une diffusion aléatoire de la lumière donc diminue la capacité de transmission de la couche considérée. La taille des discontinuités optiques est un facteur déterminant dans l'efficacité de ce mécanisme ( $Q_d$  maximum pour  $r \sim \lambda$ ). Les peintures blanches obtiennent généralement l'opacité par ce phénomène.
3. Une grande différence d'indice de réfraction entre un pigment et le médium dans lequel il est dispersé crée une forte réflexion aux interfaces entre les deux milieux optiques. La quantité de lumière disponible pour la transmission au sein du médium est donc diminuée. Certains pigments blancs bénéficient de cet avantage (cf. § I.4.3.1).
4. Un fort indice de réfraction d'un matériau induit un grand angle d'incidence critique, donc la lumière réfractée est plus susceptible d'être atténuée ou absorbée dans le matériau (elle parcourt un chemin plus long).
5. Une forte rugosité de la surface augmente la quantité de lumière réfléchie donc diminue la quantité de lumière transmise (cas du verre dépoli).

## I.4 La matière picturale

Une couche picturale est un milieu hétérogène comportant un médium (le liant) dans lequel sont dispersées des particules absorbantes et diffusantes (les pigments principalement, éventuellement les charges).

Nous nous proposons ici de décrire les propriétés importantes de ces différents constituants de la matière picturale que sont les pigments, les liants et les charges.

Les peintures antérieures au XX<sup>e</sup> siècle sont de formulation relativement simple. Elles sont constituées de pigments dispersés dans un liant contenant éventuellement des charges.

À partir du XX<sup>e</sup> siècle, la formulation des peintures devient plus complexe. En plus des pigments et des liants synthétiques, les peintures modernes contiennent en effet en concentrations variées des plastifiants, des émulsifiants, des anti-oxydants, des désodorisants, des agents de brillant, de viscosité, etc. L'étude de ces matériaux ne sera pas évoquée ici : nous nous limiterons aux liants, charges et pigments antérieurs au début du XX<sup>e</sup> siècle.

### I.4.1 Les liants et les techniques

Nous adoptons pour ce paragraphe la classification utilisée par A. Pincas (1991, [12]). Il distingue quatre groupes de techniques picturales :

- les techniques à l'eau ;
- les techniques à l'huile ;
- les techniques à l'œuf ;
- les techniques spécifiques (cire, pastel).

Nous nous limitons donc aux techniques utilisées pour la *peinture de chevalet*, ce qui exclut par exemple la peinture murale et notamment la technique de la fresque.

#### I.4.1.1 Les techniques à l'eau

Les techniques à l'eau sont souvent désignées par de terme *détrempe*, ou *a tempera*. Dans les techniques à l'eau, l'eau joue en fait le rôle de diluant. Le médium à proprement parler est constitué d'une substance soluble dans l'eau qui a la propriété de former un film solide une fois que celle-ci s'est évaporée. Parmi ces substances, les plus courantes sont les *gommes* et les *colles*.

##### Gommes

Les gommes sont des sécrétions végétales solides, solubles dans l'eau (ou très fortement gonflées par ce liquide) et insolubles dans l'alcool et les solvants organiques. Leurs structures sont celles de polysaccharides divers : des substances macro-moléculaires dont les unités élémentaires sont des molécules de sucres simples à 5 ou 6 atomes de carbone. Ces sucres élémentaires sont liés par des fonctions éthers dont la position est très variable au sein de la macro-molécule. Il en résulte une très grande diversité

des propriétés suivant l'espèce étudiée. Les gommes les plus courantes sont la *gomme adragante* et la *gomme arabique*.

Deux types principaux de techniques utilisent la gomme comme substance filmogène : l'*aquarelle* et la *gouache*. L'aquarelle est une technique définie par la blancheur du support et la transparence des couleurs. Les supports peuvent être le papier, le parchemin ou la soie. Les pigments sont sélectionnés pour leur qualité de transparence. Ils sont broyés très finement et encollés avec une gomme éventuellement additionnée de glycérine.

La *gouache* est une technique similaire du point de vue du médium (gomme et glycérine). En revanche, les pigments ne sont pas nécessairement transparents ou broyés finement. Les gouaches sont en effet des peintures opaques, les effets de transparence sont impossibles.

### Colles

Les colles sont des substances provenant du monde végétal ou animal. Les colles végétales les plus courantes sont les colles d'amidon et de dextrine. Les colles animales sont souvent désignées par le terme *colles de peau*. Leur composition est un ensemble de protéines animales dont la principale est le collagène. Celui-ci subit une dégradation partielle par début d'hydratation au cours du traitement et forme de la gélatine. Les colles de peau sont préparées en faisant dégorger les peaux animales en présence de lait de chaux pendant plusieurs mois avant d'en extraire le collagène.

Les peintures à base de colle sont mates et opaques du fait du faible indice de réfraction du médium. Elles sont en particulier utilisées pour réaliser les couches de préparation étalées sur les supports. Ces couches de préparation permettent l'accrochage de la « vraie » matière picturale colorée.

### Liants synthétiques

D'autres techniques utilisent l'eau comme diluant. Parmi celles-ci, nous pouvons notamment évoquer la peinture au *liant cellulosique* (alternative pour la peinture à la colle) et les techniques à base de *résines synthétiques*. Ces dernières emploient des résines en dispersion dans l'eau (résines acryliques, résines vinyliques, alcools polyvinyliques). Un durcisseur ou un ramolisseur donne la souplesse désirée après évaporation de l'eau. Un stabilisateur maintient la suspension.

#### I.4.1.2 Les techniques à l'huile

Contrairement aux techniques à l'eau, l'huile du terme *techniques à l'huile* désigne le médium et non le diluant.

Bien qu'il ne reste aucun exemplaire de peinture conservée, la peinture à l'huile est vraisemblablement pratiquée depuis la plus haute Antiquité (cf. A. Pincas, 1991, [12]). La composition chimique des huiles grasses n'est quant à elle connue qu'à partir du XIX<sup>e</sup> siècle grâce aux travaux de M.E. Chevreul à la Manufacture des Gobelins.

Les huiles sont des mélanges complexes de glycérides (esters du glycérol) d'espèces

individuelles très variées. Les trois fonctions alcooliques du glycérol peuvent en effet être estérifiées par des acides gras qui diffèrent par le nombre d'atomes de carbone, la présence de doubles liaisons  $C = C$  ou la position de ces dernières dans la chaîne carbonée.

Les acides gras présents dans les huiles contiennent typiquement 16, 18 ou 20 atomes de carbone. Cette particularité donne aux huiles leurs propriétés bien connues :

- une masse molaire élevée ;
- l'absence de point d'ébullition (le chauffage d'une huile entraîne la destruction des molécules bien avant le passage à l'état gazeux) ;
- une hydrophobie due aux nombreux groupements  $CH_2$  ;
- une viscosité importante par suite de l'enchevêtrement des chaînes moléculaires ;
- une sensibilité à l'oxygène due à la présence de doubles liaisons  $C = C$ .

Cette dernière caractéristique détermine la capacité des huiles à former un film solide.

Les huiles *non-siccatives* sont peu insaturées (elles contiennent peu de doubles liaisons  $C = C$ ). Elles restent indéfiniment liquides en présence d'air mais présentent le phénomène de rancissement par formations d'acides et de multiples composés volatils odorants qui les rendent impropres à la consommation. L'huile d'olive notamment est une huile non-siccative.

Les huiles très insaturées évoluent au contraire vers la formation d'un composé solide occupant tout le volume de l'huile si celle-ci est déposée en couche mince sur son support. Ces huiles sont dites *siccatives*. Il ne s'agit pas d'un séchage au sens physique du terme, mais d'une série de réactions d'oxydation complexes aboutissant à la formation d'un réseau macro-moléculaire. L'huile de lin est un bon exemple d'huile siccative.

La cuisson d'une huile augmente sa siccativité et sa viscosité car les molécules ont tendance à s'associer entre elles. La cuisson diminue la tendance de l'huile à jaunir avec le temps (cf. J. Maroger, 1986, [35]). Le plomb, qui favorise l'oxydation, rend également l'huile plus siccative. La cuisson d'une huile additionnée de sels de plomb (litharge  $PbO$  essentiellement, mais aussi blanc de plomb et minium) est un procédé vraisemblablement découvert en Italie par Antonello de Messine (1430-1479).

Les huiles siccatives sont sujettes à l'oxydation. Celle-ci ne s'arrête pas après la formation du film pictural. À terme, en effet, ce dernier perd sa cohésion et se transforme en poudre. La destruction d'une peinture à l'huile intervient en une centaine d'années (cf. A. Pincas, 1991, [12]). Seules les œuvres pour lesquelles l'huile est utilisée en combinaison avec d'autres matières (résines, colles) voient la structure de leur matière picturale maintenue au cours du temps.

Les techniques à l'huile consistent en effet en général en deux étapes :

1. les pigments sont broyés dans une huile siccative ;
2. la pâte picturale obtenue est allongée d'un liant complémentaire constitué d'un mélange d'huile siccative et de résine.

Le mélange d'huile siccative et de résine est une découverte attribuée à Jan Van Eyck (1385-1441) par Vasari (1512-1574) dans son ouvrage *La Vie des Meilleurs Peintres*,



*Sculpteurs et Architectes.* La technique qu'il a mise au point se répand dans toute l'Europe et ne subit que des modifications mineures, mise à part l'adjonction de plomb pour renforcer la siccativité des huiles dans les années 1450.

#### I.4.1.3 Les techniques à l'œuf

Les émulsions sont des dispersions de deux liquides non-miscibles l'un dans l'autre. L'un des liquides forme la phase *externe* ou *dispersante* ; l'autre est réduit à l'état de fines gouttelettes et constitue la phase *interne* ou *dispersée*. C'est la phase externe qui détermine les propriétés physiques (notamment la viscosité) de l'ensemble. Par exemple, l'émulsion *eau dans l'huile* est une émulsion grasse qui épaisse quand on ajoute de l'eau et se fluidifie quand on ajoute de l'huile.

L'œuf est une émulsion naturelle. Le blanc d'œuf contient 87 % d'eau, 1 % de polysaccharides et 12 % de protéines. Le jaune d'œuf contient quant à lui 51 % d'eau, 17 à 38 % de lipides et 15 % de protéines. Les lipides contenus dans le jaune d'œuf sont non-siccatifs. Ils peuvent donc jouer le rôle de plastifiant mais ils doivent être dosés très précisément car ils gênent la solidification de l'huile. Le jaune sèche par évaporation de son eau et oxydation de son huile. Il devient alors insoluble à l'eau, à l'alcool et à l'essence. Il conserve cependant une grande souplesse.

Pour peindre à l'œuf, on peut utiliser l'œuf entier, le jaune seul ou le blanc seul. Ces peintures aux émulsions à l'œuf sont indifféremment appelées *tempera maigre*. Elles peuvent être enrichies avec une huile et une résine pour obtenir une émulsion grasse. La peinture à l'œuf a un aspect particulier. Par son emploi, elle se rapproche de la peinture à l'eau (séchage rapide donc empreinte importante du pinceau, matité du résultat). En revanche, par sa matière, elle se rapproche de la peinture à l'huile.

#### I.4.1.4 Les techniques « spécifiques »

##### Peinture à la cire

Depuis l'Antiquité, des artistes ont cherché à mettre au point des techniques de peinture à la cire, dans le but de donner à la peinture *a tempera* plus de souplesse et de résistance à l'humidité. La peinture à la cire a un aspect mat et couvrant. Elle devient satinée quand elle est frottée avec une brosse douce ou un tissu velours.

La technique de l'*encaustique* est apparue à l'époque ptolémaïque (360 av. J.C.) pour la peinture sur bois. Elle consiste à incorporer dans de la cire chaude des pigments. Ces cires pigmentées, éventuellement additionnées d'huiles ou de résines, sont appliquées à l'état pâteux ou fondu sur le support à l'aide d'une spatule ou d'une brosse. La couche est ensuite reprise à l'aide d'une spatule chaude, le *cauterim*, d'où le nom d'encaustique. Les portraits du Fayoum (représentations funéraires égyptiennes d'époque romaine, I-IV<sup>e</sup> siècle ap. J.C.) sont l'une des utilisations les plus remarquables de la peinture à l'encaustique (cf. § II.2.2.2, p. 71).

##### Pastels

Le *pastel* est une technique à l'aspect velouté et délicat qui conserve l'apparence pure du pigment. L'adhésion au support n'est pas toujours facile.

Les *pastels secs* sont obtenus en broyant les pigments dans une solution de gomme adragante. La pâte obtenue est roulée sous forme de bâtonnets puis séchée à l'air libre. Le support pour le pastel sec (papier, carton, toile) doit avoir un certain relief. Le pastel sec doit être *fixé* sur le support en pulvérisant un *fixatif* après réalisation du travail. Les fixatifs sont généralement des résines (mastic, damar) en solution dans un diluant très volatil (éther, benzène).

Les *pastels gras* se présentent aussi en bâtonnets mais leur composition diffère de celle des pastels secs. Ils contiennent généralement de la cire blanche, parfois additionnée de paraffine et d'huile de ricin ou de glycérine comme assouplissant.

#### I.4.2 Les matières de charge

Dans le *Dictionnaire Technique des Peintures, Vernis et Produits Connexes* (Journaux Officiels, n° 1335, 1969), les matières de charge sont définies comme (cf. J. Petit *et al.*, 1995, [36]) :

« Substances, souvent d'origine naturelle, insolubles dans les milieux de suspension et qui, bien que ne présentant dans ces milieux qu'un faible pouvoir colorant et un faible pouvoir opacifiant, sont fréquemment incorporées dans les peintures ou dans les préparations assimilées. Les caractéristiques des matières de charge minérales naturelles dépendent principalement du gisement d'où elles sont extraites, des conditions d'exploitation de celui-ci, du traitement qu'on leur fait subir : broyage, sélection, enrichissement. Les procédés de broyage sont divers. Ils varient en fonction du but recherché et des produits à traiter. »

La propriété exigée d'une matière de charge est la neutralité. Elle ne doit ni interagir chimiquement ni modifier la couleur des matières auxquelles elle est incorporée. Les matières de charge sont donc des pigments de couleur blanche peu opacifiants, bon marché, inertes et permanents. Les charges se distinguent en fait des pigments blancs par de faibles indices de réfraction.

L'emploi de matières de charge dans la formulation de la matière picturale répond à deux exigences :

- une exigence de coût ;
- une exigence d'opacité de la matière.

Dans le cas des peintures en émulsion aqueuse notamment, la formulation repose sur de fortes concentrations pigmentaires volumiques, c'est-à-dire une importante quantité de pigments secs par unité de volume de peinture. Cette condition est déjà difficile à réaliser pour les peintures blanches, à l'aide d'un unique pigment blanc et à un coût non-prohibitif. Des matières de charge bon marché (carbonate de calcium notamment) sont donc incorporées à la peinture de façon à limiter la quantité de pigments blancs onéreux (blanc de titane par exemple) qui sera nécessaire pour obtenir la couleur et

l'opacité voulue.

La condition sur les fortes concentrations pigmentaires volumiques devient quasiment impossible à atteindre pour les peintures colorées. Réalisées uniquement à l'aide d'un pigment coloré pur, elles sont souvent très onéreuses, trop saturées d'un point de vue colorimétrique et elles conservent une certaine transparence. L'adjonction de matières de charge permet d'atteindre un compromis entre le volume de poudre à incorporer au liant, l'opacité souhaitée pour la peinture résultante et le niveau de saturation colorée de celle-ci.

Le choix entre les différentes matières de charge ne se fait pas seulement à partir de leur indice de réfraction. D'autres critères importants interviennent, comme leurs caractéristiques rhéologiques notamment qui conditionnent également l'opacité de peinture obtenue et la quantité de liant qui doit être incorporée pour préparer la peinture (cf. J. Petit *et al.*, 1999, [37]).

- Les matières de charge les plus courantes peuvent être séparées en trois familles :
- les carbonates de calcium essentiellement : la calcite broyée et le carbonate de calcium ;
  - les sulfates, notamment le gypse (sulfate de calcium) et la barytine (sulfate de baryum) ;
  - les silicates, notamment les talcs (silicates de magnésium hydratés), les kaolins (argiles : silicates d'alumine naturels hydratés) et les micas (silico-aluminates hydratés).

L'utilisation volontaire de pigments blancs en tant que matière de charge est attestée dès l'époque Paléolithique supérieure dans l'art pariétal. L'utilisation notamment d'argile et d'eau additionnées aux pigments permet d'obtenir d'excellentes propriétés d'adhésion et de pouvoir couvrant ; il est de plus possible de modeler un « crayon » pour réaliser des esquisses (cf. E. Chalmin, 2003, [38] p. 253).

Pline l'Ancien mentionne également dans son *Histoire Naturelle*, l'utilisation de craie pour opacifier légèrement les peintures à base de verres colorés et broyés.

### I.4.3 Les pigments minéraux

Une définition simpliste d'un pigment consisterait à le désigner par le terme *poudre fine colorée*. La réalité de la notion de « pigment » est bien plus complexe. Pour qu'une substance mérite le nom de pigment, elle doit réunir un grand nombre de spécifications :

- elle doit être une substance pulvérulante insoluble dans le liant ;
- son indice de réfraction doit être le plus différent possible de celui du liant ;
- elle doit se disperser facilement au sein du liant ;
- d'un point de vue chimique, elle doit réagir le moins possible avec le liant, d'autres pigments ou le milieu extérieur ;
- elle doit être stable à la lumière ;
- etc.

La classification intuitive des pigments repose bien évidemment sur leur couleur. Ici, par souci de simplification, cinq teintes seulement sont utilisées pour regrouper les pigments décrits : blanc, bleu, vert, jaune et rouge.<sup>9</sup>

Les pigments listés ici ont vu leur usage commencer avant le milieu du XX<sup>e</sup> siècle ; certains le sont même depuis 6000 ou 7000 ans, voire depuis plusieurs dizaines de milliers d'années (peinture pariétale).

La palette des artistes a constamment changé au cours du temps. Rubens (début du XVII<sup>e</sup> siècle) est par exemple considéré comme l'un des plus grands coloristes, alors qu'il a utilisé moins de quinze pigments pour la totalité son œuvre. Des peintres plus récents de l'ère pré-industrielle pouvaient disposer d'une quarantaine de pigments. Une minorité de ces pigments était synthétisée, parfois depuis des époques très anciennes (gœthite chauffée pour obtenir de l'hématite dans la peinture pariétale, bleu et vert égyptiens). La majorité était cependant d'origine naturelle et utilisable après un processus de purification et/ou de pulvérisation simple (ocres).

La classification que nous présentons est bien entendu arbitraire : tous les pigments ayant été utilisés au cours de l'Histoire ne pouvaient pas être listés ici. Notre choix a été dicté par deux critères :

- des occurrences suffisamment nombreuses sur une période de l'Histoire suffisamment grande pour que le pigment puisse être considéré comme « courant » ;
- à défaut, l'existence de travaux de recherche sur l'histoire de l'utilisation du pigment, sa synthèse éventuelle, ses altérations possibles et les méthodes d'analyse qui permettent de le caractériser (cas du bleu et du vert égyptiens notamment).

Dans chaque sous-catégorie chromatique, les pigments sont présentés dans l'ordre alphabétique.

#### I.4.3.1 Les pigments blancs

##### Blanc de Meudon

Le *blanc de Meudon* désigne la craie broyée, forme particulière de calcite  $CaCO_3$  (cf. la monographie de R.J. Gettens *et al.*, 1993, [39]). La craie est un matériau mou, friable et poreux très répandu. Il s'agit d'une roche sédimentaire marine contenant les squelettes fossiles d'une algue unicellulaire. C'est un pigment naturel utilisé en tant que charge depuis l'époque des peintures rupestres. Son indice de réfraction proche de celui des liants usuels ( $n = 1,5/1,65$ ) lui confère un très faible pouvoir opacifiant. Dans les couches picturales à l'huile, il est donc utilisé essentiellement comme charge. Mélangée à de la colle animale, son utilisation comme pigment blanc se limite aux

---

9. Les pigments noirs sont volontairement omis de cette liste. Du fait de leur couleur, ils absorbent de manière non-sélective la totalité du rayonnement visible. Ils sont donc difficiles à caractériser par spectrophotométrie dans le domaine du visible et ne présentent pas un intérêt majeur pour cette recherche. Pour une caractérisation exhaustive des pigments noirs préhistoriques à base d'oxyde de manganèse, on pourra notamment se référer à la thèse d'E. Chalmin (2003, [38])

couches de préparation étalées sur les supports dans la peinture du Nord (écoles française, allemande, flamande, etc.) à partir du XV<sup>e</sup> siècle.

Dans la peinture du Sud (écoles italienne, espagnole, etc.), on utilise en revanche le *gypse* ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), un matériau similaire. Le terme italien *gesso* désigne l'utilisation particulière de ce dernier pigment dans les couches de préparation à base de colle animale.

### Blanc de plomb

Le *blanc de plomb*, de formule ( $2Pb(CO_3)_2, Pb(OH)_2$ ), est un carbonate basique de plomb (cf. la monographie de R.J. Gettens *et al.*, 1993, [40]). Il peut se trouver sous forme naturelle dans le minéral rare hydrocérusite mais il est essentiellement synthétisé depuis une époque très ancienne : dès le IV<sup>e</sup> siècle av. J.C., Pline l'Ancien décrit un procédé de fabrication à partir de plomb métallique et de vinaigre. C'est un pigment blanc mondialement utilisé dès l'Antiquité Romaine. Son monopole en tant que pigment blanc à fort pouvoir opacifiant n'est remis en cause qu'à partir du XIX<sup>e</sup> siècle avec l'avènement du blanc de zinc.

Il est utilisé dans la plupart des médiums existants<sup>10</sup>, avec un effet optimal dans les liants à base d'huile. Le fort indice de réfraction du blanc de plomb ( $\eta = 2$ ) lui confère en effet un pouvoir opacifiant important. De plus, la partie  $Pb(OH)_2$  de la molécule forme des savons de plomb avec l'huile du médium (linoléate de plomb, etc.) et augmente son pouvoir siccatif. Le blanc de plomb est en général utilisé sous forme de grains relativement sphériques de tailles uniformes (1 à 2  $\mu m$ ).

Bien qu'il s'agisse d'un carbonate, donc réactif aux acides, le blanc de plomb est un pigment particulièrement permanent. Il n'est pas affecté par la lumière. Dans les techniques à l'eau (aquarelle, etc.), il peut avoir tendance à noircir du fait de la présence dans l'air de sulfure d'hydrogène (formation de sulfure de plomb  $PbS$  noir).

### Blanc de titane

Le *blanc de titane*  $TiO_2$  est un pigment synthétique mis au point en 1920 (cf. la monographie de M. Laver, 1997, [41]). Grâce à son pouvoir opacifiant très élevé, sa non-toxicité et son coût de fabrication raisonnable, il a pratiquement éclipsé tous les autres pigments blancs. Il peut se trouver dans la quasi-totalité des techniques artistiques : peinture, encre, pastel, verres, céramiques, papiers.

L'oxyde de titane existe sous deux formes cristallographiques différentes :

- la forme *rutile* aux cristaux *tétraonaux primitifs* est photo-stable mais légèrement jaune (absorption légère dans le domaine 400 – 500 nm) ;
- la forme *anatase* aux cristaux *tétraonaux centrés* est parfaitement blanche mais photo-sensible, ce qui limite son utilisation en tant que pigment.

L'indice de réfraction sous la forme rutile est  $\eta = 2,7$ , d'où l'exceptionnel pouvoir opacifiant du pigment.

Les formes rutile et anatase sont inertes, donc le blanc de titane est compatible avec

---

10. Le blanc de plomb est en revanche rarement utilisé *a tempera* dans de l'œuf du fait de la présence de soufre qui provoque son noircissement par formation de sulfure de plomb  $PbS$  noir.

tous les liants usuels et tous les autres pigments. Il n'est pas non plus particulièrement sensible aux polluants atmosphériques. Sa forte absorption dans l'UV le rend par contre photo-sensible, essentiellement sous la forme anatase. Le mécanisme précis qui fait que la forme rutile est moins affectée n'est pas encore très bien identifié.

### Blanc de zinc

Le *blanc de zinc*  $ZnO$  est l'un des trois pigments blancs à fort pouvoir opacifiant très répandus aussi bien dans les peintures artistiques que décoratives (cf. la monographie de H. Kühn, 1986, [42]). Bien que l'oxyde de zinc soit connu depuis l'Antiquité (pouvoir anti-inflammatoire décrit par Hippocrate notamment, 460-377 av. J.C.), son utilisation en tant que pigment ne se développe qu'à partir de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. À cette époque, les nombreux empoisonnements au plomb dus à l'utilisation extensive du blanc de plomb provoquent la recherche d'un pigment blanc de substitution. Les premiers tests du blanc de zinc en tant que pigment sont réalisés dans les années 1780, et le pigment est produit commercialement à partir de 1834.

Le blanc de zinc est préparé par chauffage du métal dans des creusets et inflammation au contact de l'air. Il est à peu près impossible de fondre le zinc sans produire du  $ZnO$ . Un autre procédé de fabrication repose sur le chauffage de minerais de zinc divers (franklinite, zincite et willemite).

Le blanc de zinc est plus blanc que le blanc de plomb, qui absorbe légèrement dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Son pouvoir opacifiant n'est pas tout à fait aussi bon que celui du blanc de plomb, malgré leurs indices de réfraction similaires ( $n = 2,01$ ). Cet écart tient vraisemblablement à la moins bonne affinité du blanc de zinc avec l'huile. Le blanc de zinc est donc utilisé de préférence dans les techniques à l'eau.

Le blanc de zinc conserve sa couleur au cours du temps. Son altération en sulfure par exposition à des polluants ne nuit pas à la couleur : le sulfure de zinc est blanc et d'indice de réfraction similaire. En revanche, les oxydes de zinc catalysent la formation de peroxyde d'hydrogène en présence de rayonnement ultraviolet, ce qui provoque la décoloration éventuelle d'autres pigments.

### I.4.3.2 Les pigments bleus

#### Azurite

L'*azurite*  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  est un carbonate de cuivre basique naturel (cf. la monographie de R.J. Gettens et E.W. Fitzhugh, 1993, [43]). Sous l'Ancienne Égypte, l'azurite n'est pas très couramment utilisée du fait de l'existence du pigment synthétique *bleu égyptien*, apparu au cours de la IV<sup>e</sup> dynastie (2620-2500 av. J.C.). En revanche, l'azurite est le pigment bleu le plus couramment utilisé dans la peinture européenne à partir du Moyen Âge et jusqu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle (apparition du bleu de Prusse). Le terme *cendres bleues* désigne l'azurite synthétique utilisée à partir du XVII<sup>e</sup> siècle.

L'azurite est préparée très simplement par broyage du minéral naturel, suivi d'un lavage, d'une lévigation et d'un tamisage. Les cendres bleues sont obtenues par addition

de carbonate de calcium dans une solution de sulfate de cuivre ou d'un autre sel de cuivre soluble.

La couleur bleue de l'azurite provient de la combinaison entre des bandes d'absorption par transfert de charge (505 nm et 847 nm) et par transition  $d-d$  (607 nm). Les cristaux perdent rapidement leur couleur bleue au fur et à mesure du broyage, l'azurite est donc généralement utilisée sous forme grossièrement broyée (40 à 160  $\mu\text{m}$ ). Son pouvoir opacifiant est raisonnablement bon ( $\eta = 1,73 - 1,83$ ), d'autant plus que l'azurite est préférentiellement utilisée en tempera plutôt qu'à l'huile.

L'azurite est soluble dans l'acide chlorhydrique, comme tous les carbonates. En milieu basique, elle est lentement hydrolysée et du  $\text{CuO}$  noir se forme à la surface des particules.

### Bleu égyptien

Le *bleu égyptien* est probablement le plus ancien pigment synthétique, il est également le premier matériau antique à avoir été étudié scientifiquement, ce dès le XIX<sup>e</sup> siècle. D'après la synthèse bibliographique de S. Pagès dans sa thèse en 1999 [44], l'invention du bleu égyptien est intervenue vraisemblablement vers 3000 av. J.C., en Mésopotamie. Son emploi en Égypte est attesté à partir de la IV<sup>e</sup> dynastie (2620-2500 av. J.C.). Son utilisation ne s'est pas limitée au territoire égyptien et le pigment a circulé tout autour de la Méditerranée, puis dans tout l'Empire Romain, jusqu'à atteindre des régions très reculées (Norvège, III<sup>e</sup> siècle ap. J.C.). Son emploi a pratiquement cessé vers le VII<sup>e</sup> siècle ap. J.C., sans raison apparente. Le secret de sa fabrication semble donc s'être perdu entre le VII<sup>e</sup> et le XIX<sup>e</sup> siècle, date à laquelle il est produit à nouveau.

Le bleu égyptien est obtenu en cuisant en atmosphère oxydante entre 850 °C et 1080 °C un mélange de composés calcaires, de silice et de cuivre pendant plusieurs heures. Les variations des proportions et du temps de chauffage permettent une palette de couleurs allant du bleu sombre au bleu pâle.

Son pouvoir opacifiant est plutôt faible ( $\eta = 1,6$ ). Afin de conserver une belle tonalité, le pigment requiert un broyage grossier (grains de diamètre supérieur à 50  $\mu\text{m}$ ) et est généralement appliqué avec un liant en une couche pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Malgré ce broyage grossier, susceptible de nuire à la finesse d'exécution du décor, cette matière picturale semble se retrouver sur une très grande variété de supports : papyrus, bois, pierre, tissu, etc. L'aspérité de la surface provoque un encrassement superficiel allant jusqu'au noircissement du bleu.

Il est chimiquement très stable. Cependant, une altération tendant à verdir le bleu égyptien par destruction et transformation du silicate en chlorures de cuivre est parfois évoquée.

### Bleu de phtalocyanine

Il est assez difficile de relater une historique de la découverte du *bleu de phtalocyanine* (cf. J. Petit *et al.*, 1999, [45]). La fabrication en 1907 de la première phtalocyanine par Braun et Tcherniac est fortuite : ces derniers se contentent de signaler la présence de ce résidu insoluble bleu intense comme produit de la réaction de l'anhydride acétique avec la phtalimide. La première phtalocyanine de cuivre est synthétisée également fortuitement par De Diesbach et Von der Weid en 1927, mais ces derniers n'en voient pas non plus l'avenir industriel. Une troisième équipe (Danbridge, Drescher et Thomas), confrontée à cette impureté bleue insoluble, tente de mettre à profit la couleur de cette substance pour synthétiser un colorant soluble destiné à l'industrie textile, mais n'en voit pas l'avenir en tant que pigment. Ce n'est qu'en 1934 qu'une quatrième équipe (Linstead, Dent et Lowe) établit la structure chimique exacte de la phtalocyanine de cuivre et de ses dérivés (phtalocyanines de fer et de nickel) et dépose en 1935 le brevet du pigment correspondant sous le nom de *bleu Monastral*. À l'heure actuelle, le tonnage des bleus de phtalocyanine vendus dans le monde représente plus de 25 % de la totalité des pigments organiques commercialisés, toutes couleurs confondues.

Le mécanisme chimique à l'origine de la couleur bleue des phtalocyanines est similaire à celui qui provoque la couleur verte de la chlorophylle (cf. K. Nassau, 1983, [2] p. 123). Il est lié à un système de double-liaisons  $C = C$  conjuguées (dit *poly-ène*) suffisamment important pour que des transitions électroniques correspondant à des longueurs d'onde du spectre visible soient possibles entre orbitales moléculaires.<sup>11</sup> Le pouvoir colorant du bleu de phtalocyanine (phtalocyanine de cuivre) est environ trois fois supérieur à celui du bleu de Prusse. Ce pouvoir colorant très élevé, lié à des bandes d'absorption très intenses dans les grandes longueurs d'onde entraîne un phénomène connu sous le nom de *bronzage*. La réflexion spéculaire sur une surface colorée par du bleu de phtalocyanine se trouve colorée de rouge, d'où un reflet rouge cuivré de la surface considérée.

Le bleu de phtalocyanine est remarquablement résistant aux agents chimiques, il est notamment insensible aux acides et aux alcalins. Deux inconvénients caractérisent néanmoins ce pigment : la *recristallisation* et la *floculation*. La recristallisation est due à la stabilité faible de certaines formes cristallines du pigment. À température ambiante, toutes les formes cristallines peuvent évoluer vers la formation de microcristaux aciculaires caractérisés par une teinte plus verte et une perte d'intensité importante de la couleur. La terme *floculation* désigne le phénomène au cours duquel de fines particules pigmentaires, dispersées dans un liant, se réassocient pour former des amas pigmentaires. La *floculation* entraîne donc une augmentation de la dimension moyenne des particules et une perte de pouvoir colorant.

### Bleu de Prusse

Le *bleu de Prusse*  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , synthétisé pour la première fois en 1704 à Berlin

---

11. Parmi les composés organiques dont la coloration repose sur le même mécanisme, peuvent être évoqués les caroténoïdes, la rhodopsine et le colorant du safran. On pourra se référer au chapitre VI de l'ouvrage de K. Nassau (1983, [2]) pour davantage de précisions sur les processus de coloration des composés organiques.



par le coloriste Diesbach, est considéré comme le premier pigment moderne (cf. la monographie de B.H. Berrie, 1997, [46]). Sa popularité est immédiate et il est utilisé mondialement (Europe, Japon, États-Unis) dès les années 1720. Il est vraisemblablement le pigment bleu le plus utilisé jusqu'aux années 1970, et ce dans la majorité des liants (huiles, acryliques, gouaches, encres). Le bleu de phtalocyanine est à présent utilisé à sa place.

La couleur du bleu de Prusse est due à une transition électronique par transfert de charge entre les deux degrés d'oxydation du fer  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  présents dans la molécule (cf. § I.2.4, p. 22). La bande d'absorption qui correspond à cette transition est très importante et se situe à 680 nm, d'où l'intense couleur bleue de ce pigment. L'indice de réfraction du bleu de Prusse est faible ( $\eta = 1,56$ ), donc son pouvoir opacifiant n'est pas exceptionnel mais son pouvoir colorant est très important grâce à l'intensité de la bande d'absorption. Il peut donc tout de même être utilisé sous forme de très fines particules, accompagné d'une charge blanche pour rendre la peinture opaque.

Le bleu de Prusse est permanent quand il est utilisé seul. Cependant, il est très souvent accompagné de charges blanches (blanc de titane ou de plomb) avec lesquelles des réactions peuvent se produire. Avec le blanc de plomb notamment, de l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$  se forme et le bleu de Prusse vire au brun.

### Outremer

L'*outremer* est un silicate de formule stœchiométrique complexe, écrite en règle générale  $Na_n Al_6 Si_6 O_{24} S_m$  avec  $8 \leq n \leq 10$  et  $2 \leq m \leq 4$  (cf. la monographie de J. Plesters, 1993, [47]). Ce pigment bleu est obtenu par broyage de la pierre semi-précieuse *lapis-lazuli*. La plus ancienne occurrence de ce pigment est une peinture murale du VI<sup>e</sup> siècle en Afghanistan, non loin de la source de lapis-lazuli la plus connue. En Europe, son utilisation se répand à partir du XIV<sup>e</sup> siècle, en particulier dans les manuscrits enluminés et la peinture italienne sur panneau. C'est un pigment très coûteux, employé exclusivement dans des œuvres de grande valeur. Pour les œuvres de commande, il était même « facturé » séparément, comme les feuilles d'or, à un prix similaire. Il est de plus réservé aux représentations précieuses : le manteau du Christ ou de la Vierge en particulier. Dans les œuvres de moins grande valeur, il est généralement trouvé en faible quantité, sur des sous-couches à base d'azurite ou d'indigo, pigments bleus bien moins coûteux, voire mélangé à ces mêmes pigments. Une forme synthétique est introduite en 1828 ce qui provoque le déclin de l'utilisation de la forme naturelle.

Le pigment outremer naturel ne s'obtient pas simplement par broyage et lavage. À partir du début du XIII<sup>e</sup> siècle, une méthode de préparation très complexe est mise au point qui consiste à mélanger le lapis-lazuli broyé à une mixture de cires, résines et huiles. Le produit obtenu est enveloppé ensuite dans un linge puis pétri dans une lessive (eau et cendres de bois). Les particules bleues de lazurite tombent de cette manière au fond du récipient de lessive. Le pigment artificiel est obtenu par chauffage d'un mélange stœchiométrique des ingrédients nécessaires dans un creuset fermé.

La couleur de l'outremer est due à la présence de groupements radicaux  $S^{3-}$  insérés dans une matrice de silicate (cf. § I.2.5.2). Son pouvoir opacifiant est faible du fait de son indice de réfraction  $\eta = 1,5$ . L'outremer est donc préférentiellement utilisé en

tempera, ou sous forme de glacis transparents dans les techniques à l'huile.

L'outremer peut être trouvé parfaitement conservé sur des œuvres très anciennes et il se comporte donc généralement comme un pigment permanent. Néanmoins une altération peut également apparaître : sa couleur bleue vire au gris. Cette dégradation est vraisemblablement due à l'attaque de la matrice cristalline de silicate par les acides présents dans les vernis, suivie par la destruction des groupements colorés  $S^{3-}$ .

### Smalt

Le *smalt* est en fait un verre au potassium bleu réduit en poudre (cf. la monographie de B. Mühlethaler et J. Thissen, 1993, [48]). La couleur bleue provient de la présence dans la matrice vitreuse de cobalt  $Co^{2+}$  (ajout d'oxyde de cobalt en cours de cuisson du verre). Le smalt est le plus ancien des pigments bleus à base de cobalt. Les verres au cobalt sont connus depuis l'Égypte ancienne, néanmoins l'utilisation sous forme de pigment est attribuée à un verrier de Bohême dans les années 1540-1560.

Le smalt est produit à partir du minerai smaltite  $[Co, Ni]As_{3-2}$  présent notamment en Saxe allemande. Ce minerai est brûlé de sorte que l'arsenic se volatilise. L'oxyde de cobalt  $CoO$  obtenu est fondu avec de la potasse et du quartz pour former une pâte de verre bleue. Celle-ci est plongée dans l'eau froide, ce qui provoque la formation de particules bleues qui sont ensuite broyées pour obtenir le pigment final.

Le smalt est un verre : le pigment obtenu est très transparent. Son indice de réfraction est de l'ordre de 1,5 et dépend des échantillons étudiés ( $\eta = 1,49 - 1,52$ ). Son utilisation est ardue du fait de la faible intensité de ses bandes d'absorption. Il ne peut donc être employé que sous forme de particules de taille importante de façon à conserver sa teinte. La couleur bleue provient de l'ion  $Co^{2+}$  dans l'environnement tétraédrique de la matrice silicate du verre (cf. M. Bacci et M. Picollo, 1996, [22]). Le smalt, comme les autres pigments au cobalt, a un pouvoir siccatif sur les huiles, maîtrisé depuis les débuts de sa production.

Une décoloration du smalt, voire son noircissement, sont souvent observés dans les techniques à l'huile. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer cette décoloration :

- le faible indice de réfraction du smalt ( $\eta = 1,49 - 1,52$ ), comparé à celui des huiles usuelles ( $\eta = 1,48$ ) qui augmente avec le vieillissement des œuvres, entraîne une diminution du pouvoir de diffusion des particules de pigment (cf. S. Rees Jones, 1991, [49]) ;
- la surface des grains de smalt est altérée par les huiles siccatives via une réaction de saponification (cf. R. Giovanoli et B. Mühlethaler, 1970, [50]) ;
- l'ion  $Co^{2+}$  est oxydé en  $Co^{3+}$  et son environnement tétraédrique devient octaédrique (cf. R. Giovanoli et B. Mühlethaler, 1970, [50]).

Le smalt est toujours produit aujourd'hui mais très peu utilisé depuis la découverte d'autres pigments bleus à base de cobalt : le *bleu de cobalt*  $CoAl_2O_4$  notamment, mis au point par Thénard en 1802, également appelé *bleu de Thénard* et le *bleu de céruléen*,  $CoO \cdot n(SnO_2)_x$ , mis au point en 1860.

### I.4.3.3 Les pigments verts

#### Malachite

La *malachite*  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  est un carbonate de cuivre basique naturel très courant, souvent associé avec l'azurite (cf. § I.4.3.2) dans les couches supérieures oxydées des dépôts de minerais de cuivre (cf. la monographie de R.J. Gettens et E.W. Fitzhugh, 1993, [51]). Les sources les plus importantes de malachite peuvent être trouvées dans l'Oural et en Chine. La malachite européenne provient essentiellement des mines de cuivre de Hongrie, et dans une moindre mesure de gisements en Allemagne et en France. Les débuts de l'utilisation de la malachite comme pigment vert semblent remonter à l'Égypte pré-dynastique. La malachite se trouve très couramment dans les tombes égyptiennes à partir de la IV<sup>e</sup> dynastie (2620-2500 av. J.C.). En Extrême Orient, son utilisation est attestée à partir du IX<sup>e</sup> siècle ap. J.C. sur des peintures chinoises et japonaises (représentation des feuillages et des vêtements). Dans la peinture européenne, la malachite est peu utilisée relativement à l'azurite, minéral pourtant plus rare. En général, elle est associée à une technique *a tempera* ou en fresque plutôt qu'à l'huile. Son pic d'utilisation se situe entre le XV<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle. Le terme *cendres vertes* désigne la malachite synthétique mise au point au XVII<sup>e</sup> siècle.

La malachite est préparée très simplement par broyage du minéral naturel, suivi d'un lavage, d'une lévigation et d'un tamisage. Les cendres vertes sont obtenues par addition de carbonate de calcium dans une solution de sulfate de cuivre ou d'un autre sel de cuivre soluble.

La couleur de la malachite est due à trois bandes d'absorption en fait réunies dans un large pic dans le rouge et l'infrarouge, provoquées par trois transitions  $d-d$  (environnement octaédrique). L'absorption dans le violet et l'ultraviolet est due à une bande d'absorption par transfert de charge *ligand*  $\rightarrow$  *métal*. Les cristaux perdent rapidement leur couleur verte au fur et à mesure du broyage, la malachite est donc généralement utilisée sous forme grossièrement broyée (40 à 160  $\mu\text{m}$ ). Son pouvoir opacifiant est raisonnablement bon ( $\eta = 1,65 - 1,90$ ), d'autant plus que la malachite est préférentiellement utilisée en *tempera* plutôt qu'à l'huile.

La malachite est soluble dans l'acide chlorhydrique, comme tous les carbonates. Ceci mis à part, c'est un pigment plutôt permanent.

#### Terre Verte

La *terre verte* désigne des aluminosilicates de couleur vert-gris très utilisés par les artistes partout dans le monde (cf. la monographie de C.A. Grissom, 1986, [52]) : aussi bien par les Indiens d'Amérique que par les artistes de Pompeï. Dans la peinture occidentale, l'utilisation la plus courante et la plus connue est bien évidemment la couche d'impression des carnations chez les Primitifs Italiens du XIV<sup>e</sup> siècle, recommandée par Cennino Cennini dans son traité *Il libro dell'arte* dans les années 1390 [53].

La terre verte tire principalement sa couleur de deux minéraux argileux : la céladonite  $K(Mg,Fe)(Fe,Al)Si_4O_{10}(OH)_2$  et la glauconite  $(K,Na)(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ . D'autres matériaux argileux (montmorillonite, kaolinite) sont également présents. Le pigment terre verte est préparé très simplement par broyage et purifi-

cation par lévigation à partir du matériau naturel. Un traitement à l'acide peut être effectué pour éliminer certaines impuretés.

L'absorption de la lumière par la terre verte provient de l'interaction entre les deux états de valence du fer :  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Son faible indice de réfraction ( $\eta = 1,62$ ) lui confère un pouvoir opacifiant médiocre dans l'huile : la terre verte est essentiellement utilisée en glacis transparent sur un fond blanc. Dans une technique *a tempera* ou à l'eau, une opacité convenable peut être obtenue si la peinture est très concentrée en pigment.

La terre verte est un pigment permanent, compatible avec tous les pigments et tous les liants.

### **Vert égyptien**

Le *vert égyptien* a été confondu avec le bleu égyptien par les scientifiques qui s'y intéressaient jusque vers le milieu du XX<sup>e</sup> siècle. D'après la synthèse bibliographique de S. Pagès dans sa thèse en 1999 [44], l'utilisation du vert égyptien est attestée en Égypte à partir de la IV<sup>e</sup> dynastie (2620-2500 av. J.C.), mais son usage semble ne se répandre qu'à partir du Nouvel Empire (1540-1069 av. J.C.). Son emploi cesse plus tôt que celui du bleu égyptien : dès la période romaine (30 av. J.C.), les décors verts sont plus couramment réalisés grâce à des terres vertes ou à des mélanges de bleu égyptien et d'orpiment. De plus, son emploi s'est limité à l'art égyptien : ni le pourtour méditerranéen ni le Proche-Orient ne semblent avoir utilisé ce pigment.

Le vert égyptien est obtenu en cuisant en atmosphère oxydante entre 950 °C et 1150 °C un mélange de composés calcaires, de silice et de cuivre pendant plusieurs heures. La principale distinction avec le bleu égyptien ne tient donc ni aux ingrédients ni aux conditions de cuisson mais principalement aux proportions des composants : dans le cas du vert, la quantité de cuivre est beaucoup plus faible et celle de calcium deux fois plus importante, avec la présence nécessaire d'un fondant à base de sodium. Les variations des proportions et du temps de chauffage permettent une palette de couleurs pâles allant du turquoise au vert. La couleur spécifique du vert égyptien est plus proche de celle des verres colorés au cuivre que de celle des minéraux à base de cuivre précédemment évoqués (malachite, etc.), ce qui est cohérent avec la présence du cuivre dans la phase amorphe de ce pigment.

Comme dans le cas du bleu égyptien, le pouvoir opacifiant plutôt faible ( $\eta = 1,6$ ) du vert égyptien impose un broyage grossier (grains de diamètre supérieur à 50  $\mu\text{m}$ ). La technique d'application est également identique, ce qui entraîne le même encrassement superficiel allant jusqu'au noircissement. L'altération des silicates amorphes en chlorure de cuivre est signalée dans le cas du vert. Elle est une explication plausible de la quasi-absence de ce pigment vert sur les objets de l'Ancien Empire, alors que les décors verts de cette époque sont précisément constitués de chlorures de cuivre.

### **Vert-de-gris et résinates de cuivre**

Le vert-de-gris est un pigment vert synthétique mentionné dans la littérature antique grecque et romaine, notamment dans l'*Histoire Naturelle* de Pline l'Ancien (cf. H. Kühn, 1993, [54]). Dans la peinture européenne, il peut être trouvé dans les couches

picturales des tableaux de chevalet à partir du XIII<sup>e</sup> siècle et jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle. Il est alors remplacé par le *vert émeraude* et le *vert viridian*, de couleurs similaires.

Le vert-de-gris est synthétisé en faisant réagir du cuivre métal avec l'acide acétique du vinaigre  $CH_3COOH$ . La croute bleu-vert qui se forme à la surface du métal est récupérée et constitue le pigment. Le terme vert-de-gris est donc un terme collectif qui désigne les différents acétates de cuivre qui se forment lors de cette réaction. Deux catégories peuvent être distinguées : le vert-de-gris *basique*, composé d'un mélange de 2 à 4 acétates basiques de cuivre, et le vert-de-gris *neutre*  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  qui se forme quand les acétates basiques sont dissous dans de l'acide acétique. Ce dernier est le plus recherché des deux en tant que pigment.

Une des propriétés remarquables du vert-de-gris neutre est le changement de couleur qu'il provoque une fois mélangé à un liant et étalé sur le support. La peinture passe en un mois du bleu-vert au vert profond. Ce changement est dû à des réactions du pigment avec le liant dans lequel il est dispersé : il forme des oléates de cuivre en présence d'huile et des résinates de cuivre en présence de résine.

Les résinates de cuivre ont connu un grand succès dans la peinture européenne des XV<sup>e</sup> et XVI<sup>e</sup> siècles. Ils permettent en effet d'obtenir une teinte verte très profonde et transparente, particulièrement prisée pour la réalisation de drapés par superposition de couches de glacis. Ils ont été abandonnés peu après cette époque du fait de la tendance qu'ont ces glacis verts à brunir au cours du temps.

Le vert-de-gris et les résinates de cuivre sont à l'évidence des pigments instables. Le brunissement des couches de glacis verts à base de résinates de cuivre est dû à la photo-oxydation des composés organiques du film pictural, accompagné de la réduction du cuivre (II) en cuivre (I) (cf. M. Gunn *et al.*, 2002, [55]).

### Vert émeraude

Le *vert émeraude*  $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$  est un pigment synthétique mis au point en 1814 (cf. la monographie de I. Fiedler et M.A. Bayard, 1997, [56]). C'est le plus brillant des pigments verts au cuivre. Sa couleur particulière lui apporte un grand succès malgré son exceptionnelle toxicité, il est d'ailleurs souvent surnommé « poison green ». Les Impressionnistes et les post-Impressionnistes l'utilisent très couramment. Son emploi dans les arts décoratifs (papiers peints, peinture pour meubles) est par contre très réglementé à partir des années 1880. Le vert émeraude est toujours utilisé, mais essentiellement comme insecticide depuis les années 1980.

Le procédé original de fabrication consiste à faire précipiter dans de l'eau un mélange de vinaigre et de vert de gris ; le précipité est ensuite ajouté à une solution bouillante de trioxyde d'arsenic. La production industrielle de ce pigment est relativement compliquée du fait de la toxicité des matériaux impliqués et de la nécessité d'une cristallisation lente pour que le pigment conserve sa couleur.

La couleur particulière et l'exceptionnelle brillance du vert émeraude sont en effet dues à la forme sphérique particulière de ses cristaux. Les cristaux de grande taille sont plus bleus que les petits. L'indice de réfraction du vert émeraude est assez élevé ( $\eta = 1,75$ ) donc son pouvoir opacifiant est relativement bon.

Le vert émeraude n'est pas un pigment très permanent, bien que plus stable que le

vert-de-gris. En milieu aqueux (gouaches, aquarelles) il réagit avec le soufre des polluants atmosphériques pour former du sulfure de cuivre noir. Il est en revanche assez stable dans les huiles. Le problème principal est son incompatibilité avec les pigments au soufre, notamment les sulfures de cadmium : il y a formation de sulfure de cuivre noir.

### Vert viridien

Le vert viridien  $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$  (également présent parfois sous la forme hydratée  $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ ) est un pigment synthétique, mis au point par Vauquelin dans les années 1800, dont l'utilisation se répand à partir des années 1860 (cf. la monographie de R. Newman, 1997, [57]). Paradoxalement, malgré sa non-toxicité, il ne remplace pas immédiatement le vert émeraude et les deux pigments coexistent pendant la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle avec une popularité équivalente. La raison majeure de ce succès moyen est vraisemblablement due au coût important du vert viridien : il est environ quatre fois plus cher que le vert émeraude.

Le procédé de synthèse mis au point par Vauquelin consiste à décomposer du chromate de fer. Un pigment de meilleure qualité est cependant obtenu par Thénard en calcinant de chromate de mercure.

La couleur du vert viridien est caractéristique de l'ion  $Cr^{3+}$  en environnement octaédrique : deux transitions  $d-d$  apparaissent lors de l'éclatement du champ cristallin respectivement dans la région 580–650 nm et 420–460 nm. L'indice de réfraction du vert viridien est très élevé ( $\eta = 2,5$ ) ce qui lui confère un très bon pouvoir opacifiant. Le vert viridien est le plus permanent des pigments verts très colorés.

### I.4.3.4 Les pigments jaunes, oranges et bruns

#### Jaune de cadmium

Le *jaune de cadmium* et l'*orange de cadmium* sont un même sulfure de cadmium  $CdS$  (cf. § I.3.2.2, p. 32), pigment synthétique mis au point en 1818 par Stromeyer (cf. la monographie de I. Fielder et M.A. Bayard, 1986, [58]) peu après la découverte du cadmium sous sa forme métallique. L'utilisation du sulfure de cadmium en tant que pigment se répand de manière significative au cours des années 1840, à partir desquelles il est commercialisé. C'est un pigment assez cher, mais il a quand même remplacé assez vite le jaune de chrome handicapé par son instabilité chimique. À partir des années 1920, la production augmente de manière suffisante pour que son coût devienne raisonnable. Son utilisation se répand alors dans l'industrie (peinture pour voiture, agent colorant pour savon, etc.). C'est à l'heure actuelle l'un des pigments les plus utilisés.

Le sulfure de cadmium peut être produit par deux techniques différentes. Le procédé à sec consiste à chauffer un mélange stœchiométrique de cadmium métallique ou sous forme d'oxyde ou de carbonate avec du soufre sans contact avec l'air, dans un domaine de température de 300 à 500 °C. L'autre procédé est la précipitation d'une solution de sels de cadmium (chlorure, nitrate, sulfate, etc.) dans une solution de sulfure (d'hydrogène, de sodium, etc.).

Le fort indice de réfraction du sulfure de cadmium et sa granulométrie fine lui confèrent un bon pouvoir opacifiant.

Le sulfure de cadmium peut blanchir quand il est exposé à l'air libre par oxydation du sulfure en sulfate, généralement causée par l'action combinée du dioxygène de l'atmosphère, de l'humidité ambiante et du rayonnement ultraviolet. Ce pigment est néanmoins considéré comme particulièrement stable.

### Jaune de chrome

Le *jaune de chrome* est la forme monoclinique du chromate de plomb  $PbCrO_4$  (cf. la monographie de H. Kühn et M. Curran, 1986, [59]). C'est un pigment synthétique mis au point en 1809 et communément utilisé depuis 1818. Il est peu coûteux, d'où son succès commercial. Plus récemment, son utilisation la plus répandue est probablement dans la peinture jaune pour la signalisation au sol sur les routes ou pour les taxis jaunes New-Yorkais. Le jaune de chrome est également très répandu dans les peintures vertes, mélangé au bleu de Prusse ou au bleu de phtalocyanine.

Le procédé de fabrication des chromates de plomb et son influence sur la couleur du pigment obtenu en fin de réaction ont été étudiés par Vauquelin en 1809. Grossièrement, le chromate de plomb est obtenu par précipitation d'une solution de chromates ou de bichromates dans une solution neutre de sels de plomb (acétate, nitrate, chlorure, etc.).

L'indice de réfraction du jaune de chrome est particulièrement élevé ( $\eta = 2,3 - 2,7$ ), c'est donc un pigment très opacifiant. Comme précédemment évoqué, trois formes cristallines de couleurs différentes existent pour  $PbCrO_4$ , ce qui permet la production de teintes allant du rose pâle au rouge écarlate en réalisant des mélanges de compositions cristallines variées (cf. § I.2.5.2, p. 29).

Le jaune de chrome est assez peu stable chimiquement. Il est noirci par les radiations ultraviolettes, sans qu'une atmosphère particulièrement oxydante ou humide soit nécessaire pour que cette réaction se produise.

### Jaunes de plomb et d'étain

Le *jaune de plomb et d'étain* est un pigment synthétique qui existe en fait sous deux formes chimiques différentes, habituellement désignées par « type I » et « type II » (cf. la monographie de H. Kühn, 1993, [60]). Le type I est le plus fréquemment utilisé, il s'agit d'un oxyde de plomb et d'étain  $Pb_2SnO_4$ . Le type II, antérieur au type I (cf. É. Ravaud *et al.*, 1998, [11]), contient de l'oxyde d'étain libre et du silicium, dans une composition stœchiométrique exacte inconnue à ce jour. L'utilisation des oxydes de plomb et d'étain comme opacifiants dans les verres et les céramiques glaçurées est maîtrisée dès l'Antiquité. En tant que pigment, le jaune de plomb et d'étain est vraisemblablement désigné par le terme italien *giallorino* dans les traités de Cennino Cennini (1390) [53] et de ses contemporains. Ces deux pigments ont disparu des peintures européennes après 1750 et n'ont été redécouverts qu'au début des années 1940. Le type I est fabriqué en chauffant dans un creuset un mélange stœchiométrique de minium  $PbO$  ou de dioxyde de plomb  $PbO_2$  et de dioxyde d'étain  $SnO_2$  dans un domaine de température de 650 à 800 °C. Le type II est lié à la manufacture des verres

colorés de la région de Venise : il est dopé avec du silicium et chauffé à nouveau entre 800 et 950 ° C.

Le jaune de plomb et d'étain de type II se distingue du type I par sa teinte légèrement plus verte. Pour ces deux pigments, la température de cuisson influence très fortement la teinte finale. L'indice de réfraction des jaunes de plomb et d'étain est supérieur à 2 ( $\eta = 2,30$  pour le type I), ils bénéficient donc d'un fort pouvoir opacifiant. De plus, ils accélèrent la siccativité des huiles de la même manière que les autres composés à base de plomb.

Les jaunes de plomb et d'étain ne sont pas affectés par la lumière. Ce sont donc des pigments particulièrement permanents. dans les techniques à l'eau, la formation de sulfure de plomb *PbS* noir est possible du fait des polluants atmosphériques.

### Ocres jaunes

Les *ocres jaunes*, *terres de Sienne* ou *d'Ombre*<sup>12</sup> sont des argiles naturelles riches en fer dont la phase colorée est principalement constituée d'hydroxydes ferriques (notamment la goëthite et la lépidocrite  $FeOOH$ , et la limonite  $FeOOH, n - H_2O$ ). Ces derniers minéraux sont généralement accompagnés de quantités importantes d'argiles, de silice, d'oxydes de manganèse : les ocres sont des roches et non des espèces minéralogiques. Les ocres sont employées dans la peinture depuis la préhistoire (cf. M.P. Pomiès, 1997, [61]).

Ces pigments se trouvent dans le sol sous forme de sédiments dont la tonalité peut être très variable. Il est nécessaire de les séparer des impuretés grossières par lévigation dans l'eau. Les parties les plus fines sont ensuite filtrées et séchées.

Par suite de leur variété de composition, les propriétés physiques (densité, affinité avec les différents médiums) et optiques (couleur, indice de réfraction, transparence) de ces pigments varient considérablement selon les gisements d'origine.

La toxicité de ces pigments est nulle et leur stabilité chimique remarquable. Ils sont compatibles avec tous les liants et tous les pigments. Ils sont pratiquement inaltérables au cours du temps, même dans les fresques.

### Orpiment

L'*orpiment* est un sulfure d'arsenic jaune  $As_2S_3$ . C'est un pigment naturel très utilisé dans l'Égypte Ancienne : les premières occurrences de l'orpiment dans la peinture murale peuvent être datées au III<sup>e</sup> millénaire av. J.C. et les dernières sur des objets coptes du VII<sup>e</sup> siècle ap. J.C. L'orpiment entre également dans la composition de certains cosmétiques égyptiens de la période du Nouvel Empire (du XVI<sup>e</sup> au XI<sup>e</sup> siècle av. J.C.). Plus généralement, l'orpiment est un pigment très répandu en Orient jusqu'au XIII<sup>e</sup> siècle. Il est beaucoup moins courant dans la peinture européenne, mais les artistes médiévaux l'importent quand même d'Asie Mineure à partir du IX<sup>e</sup> siècle. Les dernières occurrences de l'orpiment sont attribuées à certains peintres impressionnistes du XIX<sup>e</sup> siècle (cf. la monographie de E.W. Fitzhugh, 1997, [62]).

---

12. Par opposition aux autres pigments de cette catégorie, la terre d'Ombre est caractérisée par la présence de manganèse.



Le pigment peut être obtenu à partir du minerai naturel qui est broyé et lavé. Le broyage est une étape difficile du fait de la morphologie des cristaux. Un procédé de fabrication par sublimation est évoqué par Pline l'Ancien et Cennino Cennini : la méthode consisterait à sublimer puis à condenser le minerai naturel de façon à éliminer certaines impuretés. Au XIX<sup>e</sup> siècle, une autre méthode par sublimation est mise au point à partir d'un mélange de soufre et de trioxyde d'arsenic  $As_2O_3$ . Paradoxalement, le pigment ainsi obtenu est moins pur (présence de trioxyde d'arsenic blanc). L'orpiment est un semi-conducteur dont le gap se situe à 2,5 eV. Par conséquent, toutes les longueurs d'onde inférieures à 500 nm sont absorbées, d'où la couleur jaune de l'orpiment et son fort pouvoir colorant. L'indice de réfraction de l'orpiment est très élevé ( $\eta = 2,4/3,0$ ) ce qui lui confère un très bon pouvoir opacifiant. L'orpiment est toxique et incompatible avec les pigments à base de plomb ou de cuivre (formation de sulfure de plomb ou de sulfure de cuivre noirs). Il est stable à la lumière en milieu sec. Par contre, en milieu humide, les radiations UV catalysent la décomposition de  $As_2S_3$  en  $As_2O_3$  blanc avec un lent dégagement d' $H_2S$ .

#### I.4.3.5 Les pigments rouges

##### Minium

Le *minium*  $Pb_3O_4$  est un des plus anciens pigments synthétiques et il est toujours utilisé de nos jours (cf. la monographie de E.W. Fitzhugh, 1986, [63]). Les premières occurrences du minium artificiel correspondent probablement aux débuts de la manufacture du plomb en Extrême Orient au IV<sup>e</sup> millénaire av. J.C. Le minium est très présent dans la peinture romaine et son utilisation sur des objets égyptiens n'est attestée qu'à partir du II<sup>e</sup> siècle ap. J.C. sur des portraits du Fayoum en Égypte romaine. Le minium est ensuite très couramment utilisé pour l'enluminure des manuscrits médiévaux en Europe à partir du VII<sup>e</sup> siècle, seul ou mélangé avec du vermillon. Il est en revanche plus rarement utilisé dans la peinture à l'huile. Son utilisation actuelle est essentiellement due à ses propriétés anti-corrosives : c'est un ingrédient courant des peintures protectrices pour le fer et l'acier.

La préparation du minium à partir du blanc de plomb par chauffage dans le domaine de température 425 – 430 °C est connue depuis l'Antiquité grecque. En Extrême Orient, en revanche, le processus de fabrication est différent : le minium est obtenu à partir du plomb métallique avec comme étape intermédiaire l'obtention de litharge  $PbO$  jaune, ensuite chauffée à l'air libre entre 300 et 500 °C. Le minium préparé par cette technique contient généralement de la litharge non-transformée, ce qui n'est pas considéré comme un problème majeur pour la peinture grâce aux propriétés siccatives de cette dernière.

Le minium a un fort indice de réfraction ( $\eta = 2,42$ ) donc un bon pouvoir opacifiant. La granulométrie usuelle est variable : le pigment ancien se trouve généralement sous forme de grains de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, le pigment moderne sous forme de grains de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Le minium est connu dès le XV<sup>e</sup> siècle pour avoir une tendance à noircir, en particulier dans les techniques à l'eau (fresque, aquarelle). Cette dégradation est due à la

formation de dioxyde de plomb  $PbO_2$  noir.

### Ocres rouges

Les *ocres rouges* sont des argiles riches en fer. Elles peuvent se trouver sous forme naturelle ou être synthétisées par chauffage d'ocres jaunes à une température supérieure à  $250^\circ C$ . Les hydroxydes ferriques sont déshydratés au cours de ce chauffage et les ocres jaunes deviennent rouges. Cette transformation était déjà maîtrisée par les peintres des grottes pariétales préhistoriques (cf. M.P. Pomiès, 1997, [61]) et le procédé a continué à être pratiqué depuis cette époque. L'essentiel des ocres rouges commercialisées aujourd'hui sont en effet obtenues par chauffage d'ocres jaunes, malgré l'existence de gisements naturels.

Les durées et les températures de chauffage ont une influence sur la couleur obtenue. Quand la température atteint  $800^\circ C$ , les rouges prennent une teinte pourpre (pigment nommé *violet de Mars*). Quand elle dépasse  $1000^\circ C$ , l'oxyde magnétique noir est produit.

Les propriétés physiques et chimiques des ocres rouges, naturels et artificiels sont sensiblement identiques à celle des ocres jaunes.

### Vermillon

Le *vermillon* est la forme rouge du sulfure de mercure  $HgS$  (cf. la monographie de R.J. Gettens *et al.*, 1993, [64]). Son utilisation est très ancienne (3000 av. J.C. en Asie Mineure, Pompeï, Paestum) et très répandue, bien qu'étrangement inexistante en Égypte Ancienne. C'est un pigment assez coûteux, il est donc souvent utilisé mélangé, en particulier avec du blanc de plomb pour obtenir les carnations dans la peinture européenne (cf. § IV.4.2, p. 131).

Le vermillon se trouve sous forme naturelle comme le minerai de mercure rouge *cinabre*, présent par exemple en Espagne (mine de Sisapu, exploitée par l'Empire Romain). Le pigment est préparé très simplement en broyant du cinabre dans un mortier. Des références d'une méthode artificielle de production du vermillon sont attestées dans les travaux de l'alchimiste arabe Jabir au VIII<sup>e</sup> siècle. Cette méthode est néanmoins attribuée aux alchimistes chinois. Elle consiste à mélanger du mercure liquide avec du soufre fondu. Le produit noir obtenu, le *méta-cinabre* ne diffère du cinabre que par sa structure cristalline (le méta-cinabre a une structure quadratique, le cinabre a une structure hexagonale). Le méta-cinabre obtenu est pulvérisé puis sublimé à  $580^\circ C$  et la condensation se fait sous forme de cinabre. Un procédé de fabrication en solution est mis au point par Gottfried Schulz en Allemagne en 1687. Il consiste à chauffer du méta-cinabre dans une solution de sulfure d'ammonium ou de potassium. Ce procédé bien moins coûteux que le procédé à sec est toujours utilisé aujourd'hui. Le cinabre est un semi-conducteur dont le gap se situe à 2,0 eV. Par conséquent, toutes les longueurs d'onde inférieures à 570 nm sont absorbées, d'où la couleur rouge du vermillon et son fort pouvoir colorant. Pour la même raison, le méta-cinabre dont le gap se situe à 1,6 eV (soit 700 nm) est noir. L'indice de réfraction du vermillon est très élevé ( $n = 2,819/3,146$ ) ce qui lui confère un très bon pouvoir opacifiant.

L'exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 400 et 570 nm, soit

dans le domaine de forte absorption, provoque le noircissement du vermillon. Cette altération est due en fait à la formation en surface des grains de pigments de méta-cinabre noir. Cette réaction est partiellement réversible dans l'obscurité. Le noircissement du vermillon est rencontré le plus souvent dans les peintures en tempera, mais parfois également dans certaines peintures à l'huile, en particulier quand le pigment est de mauvaise qualité (les impuretés métalliques catalysent la transformation).

## I.5 Conclusion partielle

Au fur et à mesure de ce chapitre, nous avons pu nous faire une idée du double niveau de complexité de la matière picturale.

1. La matière picturale est complexe par la grande variété des matériaux qui sont susceptibles de la composer.
2. Le parcours d'un rayonnement lumineux au sein de la matière picturale est un enchaînement complexe d'interactions lumière/matière : les photons sont parfois réfléchis (surface extérieure, fond), parfois absorbés (pigments, liant, vernis), parfois diffusés (pigments, fond).

Nous avons proposé dans ce chapitre un certain nombre de représentations qualitatives de ces phénomènes.

Ce chapitre met également en évidence la maîtrise par différents groupes de la communauté scientifique des aspects particuliers de notre recherche. Les physiciens formulent en effet une description optique des interactions lumière/matière (absorption et diffusion). Les chimistes du solide expliquent quant à eux les couleurs des composés minéraux par un certain nombre de modèles. Les historiens des techniques, enfin, sont par exemple à même de caler chronologiquement l'utilisation d'un pigment donné ou la mise au point d'une technique picturale particulière.

L'aspect unificateur de notre recherche n'est en revanche abordé que rarement par la communauté scientifique. Seuls les travaux d'auteurs comme T.B. Brill (1980, [4]) ou R. Johnston-Feller (2001, [13]) tentent d'unifier des approches de la science de la couleur appliquée aux matériaux du patrimoine culturel, qui proviennent initialement de cadres théoriques et pratiques différents.

En ce sens, nous espérons que la synthèse que nous avons présentée dans ce chapitre est à même de fournir au lecteur intéressé par ce type de problématique l'état de l'art des recherches à ce sujet.

Suite à l'exposé que nous avons présenté dans la section I.4, la bonne connaissance des matériaux constitutifs des couches picturales (pigments, liants) par les scientifiques de la conservation est clairement mise en évidence. Les pigments, par exemple, sont bien définis tant par leur propriétés optiques, colorimétriques que mécaniques. Leurs procédés de fabrications sont maîtrisés, de même que les périodes historiques au cours desquelles ils ont été mis au point, utilisés ou oubliés.

Ce savoir repose sur un certain nombre de travaux de recherche et d'analyses physico-

chimiques menés depuis les années 1920 spécifiquement sur les matériaux du patrimoine. Cette catégorie de travaux de recherche et ce type d'analyses physico-chimiques font l'objet du chapitre II. Nous verrons également au cours du chapitre II comment les problématiques de mesure de la couleur peuvent s'intégrer à la science des matériaux du patrimoine.

---

## Chapitre II

# Techniques usuelles d'analyse des composants de la matière picturale

---

### Sommaire

---

II.1	Analyses élémentaires . . . . .	60
II.1.1	Microscopie électronique à balayage et analyse spectrométrique par dispersion d'énergie . . . . .	60
II.1.2	Microfluorescence X . . . . .	63
II.1.3	Analyses par faisceaux d'ions . . . . .	64
II.2	Analyses structurales . . . . .	66
II.2.1	Diffractométrie des rayons X . . . . .	66
II.2.2	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	71
II.2.3	Microspectrométrie Raman . . . . .	72
II.3	Mesure de la couleur . . . . .	74
II.3.1	Instrumentation . . . . .	74
II.3.2	Interprétation des mesures . . . . .	78
II.3.3	Identification de pigments à partir d'une banque de données . . . . .	79
II.4	Conclusion partielle . . . . .	86

---



L'identification des matériaux constitutifs des couches picturales est une première étape indispensable à l'établissement éventuel d'un protocole de conservation préventive et/ou de restauration d'une œuvre peinte. Cette caractérisation est toujours réalisée dans le cadre d'une approche pluridisciplinaire à deux niveaux :

- elle est tout d'abord plurianalytique, les réponses aux problématiques d'identification sont formulées après la convergence de résultats analytiques apportés par différentes techniques ; chacune de ces techniques, prise séparément, apporte en effet rarement la réponse aux problématiques posées ;
- elle implique également la participation d'intervenants de différentes spécialités, parmi lesquels peuvent être évoqués l'analyste, le conservateur, l'historien d'art et le restaurateur.

Parmi les techniques analytiques qui permettent l'identification des composants de la matière picturale, les méthodes *non-invasives* (non-destructives, sans prélèvement et sans contact) et éventuellement *portables* sur les lieux de conservation des œuvres doivent bien évidemment être privilégiées.

La *gonio-spectrophotométrie* telle qu'elle est utilisée au C2RMF, qui mesure la quantité de lumière renvoyée par un échantillon à chaque longueur d'onde du spectre de la lumière visible, est l'une de ces techniques non-invasives et portables. À l'heure actuelle, elle reste cependant une technique « en devenir » dans ce domaine : d'autres méthodes sont plus couramment utilisées.

Ce deuxième chapitre se propose donc de présenter les techniques usuelles d'analyse des composants de la matière picturale. Le but de ce chapitre est en fait double, du fait de l'approche pluridisciplinaire inhérente à la caractérisation de la matière picturale. Tout d'abord, ce chapitre permet de définir dans quelles mesures la gonio-spectrophotométrie s'inscrit dans le cadre des techniques d'identification des composants des couches picturales.

Ensuite, d'un point de vue plus pragmatique, étant donné que les travaux de recherche présentés dans ce mémoire portent sur la caractérisation de la matière picturale, ils tentent de répondre également aux exigences pluridisciplinaires précédemment évoquées. En d'autres termes, bien que la gonio-spectrophotométrie soit le sujet principal de cette recherche, un certain nombre d'autres techniques analytiques ont été utilisées pour préciser ou corroborer les résultats obtenus au cours de ce travail.

Le sujet de cette recherche est par ailleurs essentiellement orienté vers la caractérisation des composés minéraux présents dans la matière picturale. De ce fait, les techniques analytiques présentées dans ce chapitre sont essentiellement destinées à ce type de composés, ce qui exclut notamment les matériaux organiques amorphes et les techniques correspondantes (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de

masse, etc.).

Parmi les méthodes destinées à l'identification des composés minéraux de la matière picturale, nous présenterons dans un premier temps les analyses de type « élémentaire » (section II.1 : **Analyses élémentaires**, p. 60).

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux analyses de type « structural » qui complètent généralement les précédentes (section II.1 : **Analyses structurales**, p. 66).

Enfin, dans un troisième temps, nous évoquerons l'émergence des mesures de couleur dans le domaine de la caractérisation des matériaux du patrimoine (section II.3 : **Mesure de la couleur**, p. 74), en mettant l'accent sur les protocoles mis au point au C2RMF sur ce sujet.

## II.1 Analyses élémentaires

### II.1.1 Microscopie électronique à balayage et analyse spectrométrique par dispersion d'énergie

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la diffraction : en lumière visible, aucun détail de dimension inférieure à 200 nm ne peut être observé. L'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet d'augmenter le pouvoir séparateur d'un microscope. Le choix d'électrons accélérés présente plusieurs avantages :

- les électrons peuvent être accélérés et focalisés au moyen de champ électrique ou magnétique ;
- une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre ;
- la masse faible des électrons facilite leur focalisation ;
- l'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires de la Radio Corporation of America (RCA) aux Etats-Unis (1940).

La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

#### II.1.1.1 Principe

La microscopie électronique est une méthode classique d'observation et d'analyse chimique des échantillons solides. De nombreux ouvrages décrivent son principe (cf. notamment J.I. Goldstein *et al.*, 1992, [65]), il n'est donc pas indispensable d'explicitier



ici son fonctionnement en détail. Celui-ci repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons d'une vingtaine de keV avec la matière, permettant l'observation de la surface et de l'hétérogénéité d'un échantillon solide ainsi que son analyse chimique élémentaire. En effet, les interactions des électrons présents dans le petit volume irradié (quelques  $\mu\text{m}^3$ , la *poire de diffusion* : cf. figure II.1 (b)) entraînent, entre autres phénomènes, la formation d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires et une émission de rayons X pouvant être utilisée pour l'analyse élémentaire (cf. figure II.1 (a)).

Les informations fournies par la microscopie électronique à balayage sont donc de deux types.

1. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont recueillis par des détecteurs spécifiques permettant d'obtenir deux sortes d'images haute résolution : une image topographique ( $e^-$  secondaires) et une image en contraste de composition ( $e^-$  rétrodiffusés), le contraste étant donné par le numéro atomique de l'élément bombardé.
2. L'énergie des rayons X émis correspond à des transitions électroniques au sein des atomes de l'échantillon. Ces transitions produisent des raies discrètes caractéristiques des éléments présents dans le matériau. Le détecteur de rayons X fournit donc un spectre multi-élémentaire de raies dont l'intensité est liée à la proportion de chaque élément dans la zone analysée. Il permet de d'analyser les éléments de numéro atomique supérieur à celui du carbone ( $Z = 6$ ) et inférieur à celui du plomb ( $Z = 82$ ).

Différents bruits de fond interviennent dans cette technique, dont le plus important est une radiation nommée *Bremsstrahlung* qui se superpose aux raies discrètes. Cette émission est due au freinage des particules chargées lorsque celles-ci entrent en interaction coulombienne avec les noyaux de la cible. De ce fait, la limite de détection est de l'ordre de 100 ppm.

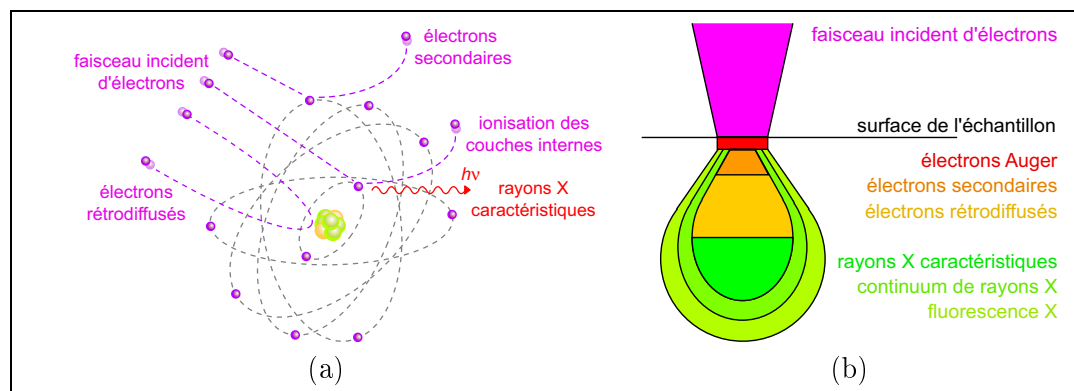


FIG. II.1 – (a) Principales interactions entre le faisceau d'électron et un atome de la matière ; (b) poire de diffusion

## II.1.1.2 Application à l'étude de la matière picturale

Les prélèvements de matière picturale sont inclus dans une résine polyester transparente, afin de préparer des coupes stratigraphiques. Ce bloc est tranché et poli, de façon à amener le fragment de matière picturale en surface. Les coupes transversales de couches picturales ainsi obtenues sont d'abord observées au microscope optique puis étudiées au microscope électronique à balayage couplé à l'analyse élémentaire de rayons X par séparation dispersive en énergie (EDX). Au préalable, les coupes transversales sont métallisées par évaporation d'une couche de carbone afin de les rendre conductrices et permettre ainsi l'évacuation des charges.

L'image en électrons rétrodiffusés permet de différencier les différentes couches de peintures. L'analyse élémentaire de chacune de ces couches aboutit à la nature chimique des pigments présents.

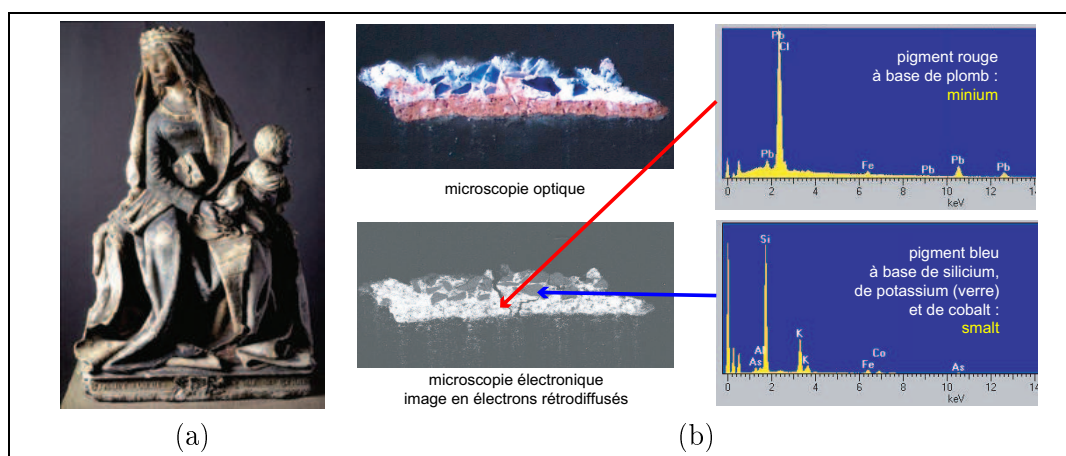


FIG. II.2 – (a) Notre-Dame de Grasse, *Anonyme, Musée des Augustins* (© C2RMF) ; (b) résultats d'une observation au MEB couplée à l'analyse élémentaire sur une coupe transversale de couche picturale (cf. S. Pagès-Camagna, 2001, [66])

La figure II.2 présente un exemple d'application classique de cette technique d'imagerie et d'analyse élémentaire.

Ces résultats sont tirés d'un rapport d'étude portant sur *Notre-Dame de Grasse*, statue anonyme en calcaire polychromé conservée au Musée des Augustins de Toulouse, datée des années 1430 (cf. S. Pagès-Camagna, 2001, [66]). Cette statue présente une polychromie originale et une succession de plusieurs repeints (2 à 3). L'ensemble a ensuite reçu un badigeon couleur pierre afin de lui donner l'aspect de la pierre nue. Les repeints colorés et le badigeon sont très lacunaires et la pierre est à nu en de nombreux endroits. L'étude de la polychromie est ici motivée par la réalisation prochaine d'une campagne de restauration.

Le prélèvement présenté ici est issu de la robe de la Vierge (cf. figure II.2 (b)). Il

ne contient pas de polychromie originale, les couches picturales présentes sont toutes des repeints. L'image en microscopie optique permet de différencier 2 composants principaux de la matière picturale :

- une couche rouge ;
- une couche bleue composée d'un liant de couleur blanche et de grains de pigments bleus, de taille importante et d'aspect polyédrique.

L'image en électrons rétrodiffusés indique que la couche rouge et le liant blanc sont composés d'éléments lourds en comparaison des grains de pigments bleus (ces derniers apparaissent en gris tandis que la couche rouge et le liant blanc apparaissent en blanc). Enfin, la spectrométrie d'émission X renseigne sur la composition élémentaire des différentes couches. Le pigment rouge de la couche de préparation est à base de plomb : il s'agit vraisemblablement de minium. Les grains bleus sont quant à eux composés de silicium, de potassium et de cobalt, ce qui indique que ce pigment bleu est très certainement du smalt. L'aspect polyédrique et la taille importante des grains est en accord avec la nature vitreuse de ce pigment. La présence de ce pigment permet de dater la pose de la couche de peinture qui le contient à une période qui va du milieu du XVI<sup>e</sup> siècle au début du XVII<sup>e</sup> siècle.

## II.1.2 Microfluorescence X

### II.1.2.1 Principe

La microfluorescence X est une technique d'analyse élémentaire sans contact. Elle consiste à irradier les objets investigués par des rayons X (cf. figure II.3 (a)). Au contact avec la matière :

- les rayons X ionisent les atomes en éjectant des électrons des couches électroniques profondes, d'énergie  $E_1$  (cf. figure II.3 (b)) ;
- des électrons des couches supérieures, d'énergie  $E_2$  moins importante viennent combler les trous créés (cf. figure II.3 (c)) ;
- ce réarrangement électronique est accompagné de l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  (cf. figure II.3 (c)).

Le spectre obtenu par ce processus est constitué de raies ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ) caractéristiques des niveaux d'énergie des électrons donc liées au numéro atomique  $Z$  de l'atome. L'intensité des raies est liée à la proportion de chaque élément présent dans la zone analysée. L'analyse par fluorescence des rayons X est donc une analyse élémentaire quantitative. La limite de détection est de l'ordre de 10 ppm.

### II.1.2.2 Application à l'étude des couches picturales

Cette technique est très utilisée pour les analyses portant sur la peinture de chevalet. Elle est en effet totalement non-invasive. En contrepartie, l'exploitation des résultats est assez complexe car l'analyse se fait sur l'ensemble des couches et ne donne pas accès aux éléments légers du tableau périodique, en-dessous du calcium.

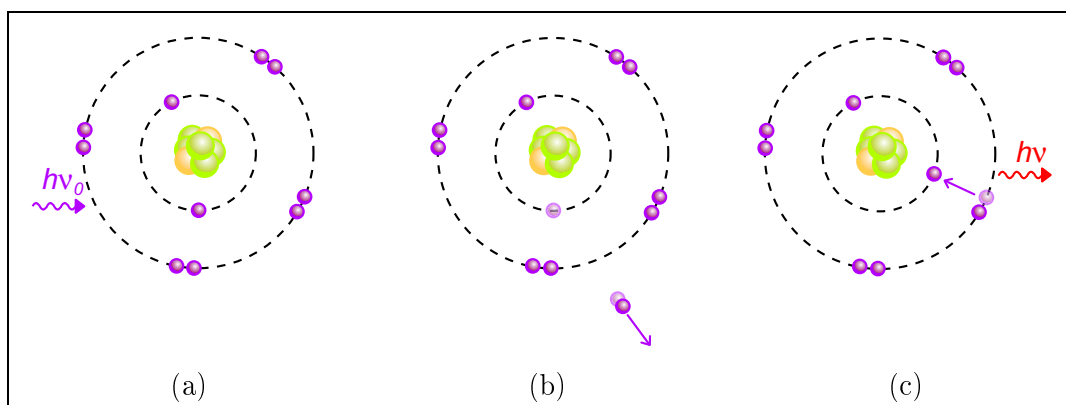


FIG. II.3 – Principe de la fluorescence des rayons X

Les dispositifs de mesure de microfluorescence X sont très divers. Certains peuvent être portables et permettre les mesures sur les lieux de conservation des œuvres. La microfluorescence X doit également son essor à l'utilisation grandissante du rayonnement synchrotron. Il est en effet à présent possible de réaliser des montages de type confocal pour ces analyses, donc d'obtenir des informations en trois dimensions sur la répartition des éléments au sein de l'échantillon investigué (cf. B. Kanngießer *et al.*, 2003, [67]).

### II.1.3 Analyses par faisceaux d'ions

Le C2RMF dispose d'un accélérateur de particules dédié exclusivement à l'étude des œuvres d'art : l'Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire (AGLAE) (cf. M. Menu *et al.*, 1990, [68] et T. Calligaro *et al.*, 1996, [69] et 1999, [70]). Parmi les techniques mises en œuvre habituellement grâce à AGLAE, deux méthodes non-destructives permettent d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition élémentaire des couches picturales :

- l'émission de rayons X induite par bombardement de protons (PIXE : Particle Induced X-ray Emission) ;
- la rétrodiffusion élastique Rutherford (RBS : Rutherford Back Scattering).

#### II.1.3.1 Principe

##### Méthode PIXE

L'accélérateur fournit un faisceau de protons de 3 MeV. Un proton qui pénètre dans la matière à analyser provoque l'ionisation d'un atome (cf. figure II.4 (a)) :

- un électron des couches profondes d'énergie  $E_1$  est éjecté (cf. figure II.4 (b)) ;
- le trou créé est comblé par un électron d'énergie  $E_2$  moins importante (cf. figure II.4 (c)) ;

- lors de ce réarrangement électronique, l'atome émet un photon X d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$ <sup>1</sup> (cf. figure II.4 (c)).

L'énergie du photon émis est donc spécifique de l'atome bombardé. Le spectre obtenu par ce processus est constitué de raies ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ) caractéristiques des niveaux d'énergie des électrons donc liés au numéro atomique  $Z$  de l'atome. L'analyse PIXE est une analyse élémentaire quantitative. Deux détecteurs différents, destinés respectivement aux rayons X de haute et de basse énergie et possédant tous deux la raie du fer, permettent de rendre cette analyse quantitative et d'accéder notamment aux éléments traces.

L'intensité de la Bremsstrahlung est moins importante dans le cas de la spectrométrie PIXE que dans le cas du MEB. En effet, elle ne provient pas ici du freinage des particules incidentes, mais de celui des électrons secondaires produits. La limite de détection de la méthode PIXE est de 1 ppm pour des protons de 3 MeV.

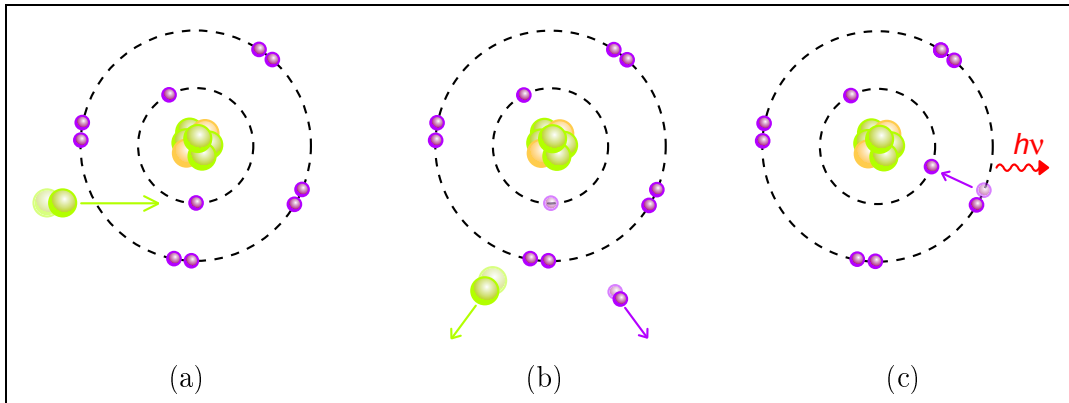


FIG. II.4 – Principe de l'émission de rayons X induite par bombardement de protons

### Méthode RBS

Cette technique consiste à étudier les chocs élastiques entre les protons du faisceau de l'accélérateur et les atomes de la matière à analyser (cf. figure II.5). Le spectre en énergie des protons rétrodiffusés dépend de la masse de l'atome rencontré et de sa position en profondeur. Par exemple, l'élément le plus lourd de la matière cible et le plus près de sa surface provoquera la rétrodiffusion des protons de plus forte énergie. L'analyse RBS fournit donc des informations quantitatives sur la distribution en profondeur des éléments présents dans les couches superficielles de la matière cible.

<sup>1</sup> Le réarrangement électronique peut également entraîner l'émission d'un électron Auger. Ce dernier processus implique l'ionisation d'un troisième niveau électronique. Il n'est important que pour les atomes légers.

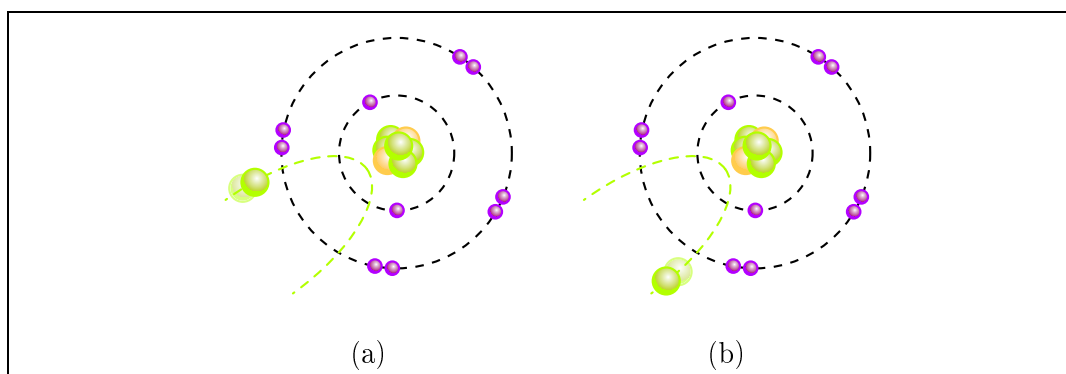


FIG. II.5 – Principe de la rétrodiffusion élastique Rutherford

### II.1.3.2 Application à l'étude des couches picturales

Les méthodes PIXE et RBS sont régulièrement utilisées pour étudier les peintures de chevalet (C. Neelmeijer *et al.*, 1996, [71] et 2000, [72]). Ces méthodes sont cependant rarement appliquées aux objets contenant beaucoup de matière organique comme les liants des peintures à l'huile. Ces derniers peuvent être endommagés par les effets thermiques du bombardement ionique.

Au cours de la thèse de L. Simonot au C2RMF (2002, [73]) le protocole expérimental a pourtant été adapté de façon à permettre l'utilisation des analyses par faisceaux d'ions sur des échantillons de glaciis modernes, contenant donc beaucoup de liant à l'huile. Le choix d'un courant de protons faible (70 pA) balayant une grande surface ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) permet d'éviter tout dommage sur les glaciis après bombardement. Ce protocole expérimental particulier a notamment permis de mettre en évidence la migration partielle des pigments vers la surface des couches de glaciis (cf. L. Simonot *et al.*, 2003, [74]).

## II.2 Analyses structurales

Les techniques précédemment évoquées ne permettent pas d'accéder à la structure moléculaire ou cristalline des matériaux analysés.

### II.2.1 Diffractométrie des rayons X

#### II.2.1.1 Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d_{h,k,l}$ ) de la nature du cristal ou du minéral considéré.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se

produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté  $\theta$  est donnée par la loi de Bragg (cf. figure II.6) :

$$2d_{h,k,l} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où  $\lambda$  est longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $n$  l'ordre de diffraction et  $d_{h,k,l}$  la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant.

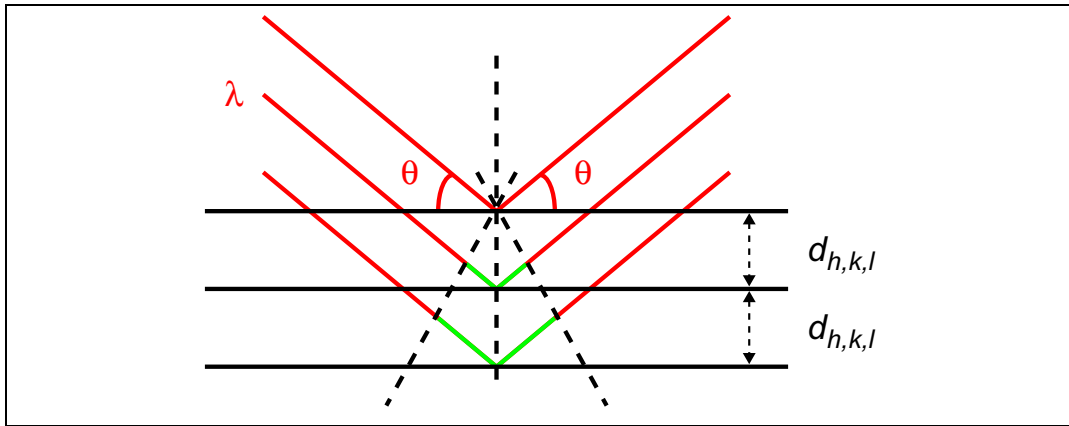


FIG. II.6 – Établissement de la relation de Bragg

### II.2.1.2 Obtention d'un diffractogramme des rayons X

La méthode des poudres de Debye-Scherrer est la méthode la plus utilisée pour caractériser la structure d'un minéral lorsque ce dernier est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ ), ce qui est presque toujours le cas. Le faisceau de rayons X est monochromatique (la source de rayons X est un tube sous vide muni d'un monochromateur) et dirigé sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale. L'hypothèse de base de cette technique est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle  $2\theta$  de Bragg. Les intensités du rayonnement diffracté sont enregistrées en fonction de l'angle  $2\theta$ . Le résultat est un diffractogramme : une succession de « pics » correspondant à des angles précis. Chacun de ces pics correspond à une distance inter-réticulaire.

Le montage le plus courant est appelé *diffractomètre de Bragg-Brentano* (cf. figure II.7 (a)). L'échantillon se présente sous forme d'une plaquette. Dans la configuration dite «  $\theta-\theta$  », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons

X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. La configuration est alors nommée «  $\theta - 2\theta$  », puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau.

Le diffractomètre de type Bragg-Brentano impose de disposer d'un échantillon plan. Le faisceau de rayons X qui sort du tube est en effet divergent, donc il ne peut converger vers le détecteur que si l'échantillon est plan.

Lorsque ce n'est pas le cas, il faut travailler non plus en faisceau divergent, mais en faisceau parallèle (cf. figure II.7 (b)). Un miroir parabolique diffractif est alors inséré dans le montage pour collimater le faisceau. Le faisceau ne converge donc pas sur le détecteur en fin de parcours.

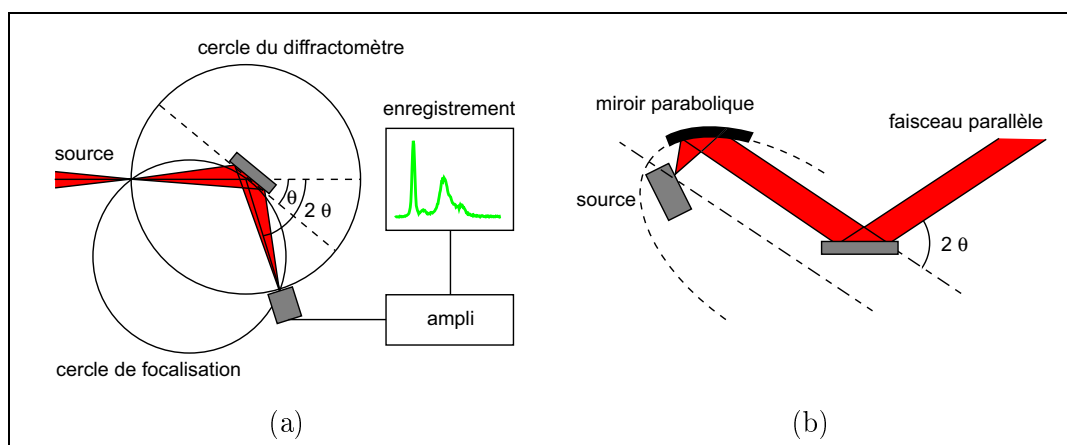


FIG. II.7 – Diffractomètre en faisceau divergent (a) et en faisceau parallèle (b)

Le diffractogramme obtenu est une succession de raies d'intensités diverses, à des angles  $2\theta$  donnés. La position en  $2\theta$  d'un pic est imposée par la structure cristallographique de l'échantillon. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase de l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon et l'orientation des cristallites. Pour une surface de pic donnée, un pic peut être plus ou moins large. Cet élargissement est caractérisé par la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM: *Full Width at Half Maximum*). Deux composantes responsables de cet élargissement peuvent être distinguées :

- l'une représente la *contribution instrumentale* au profil des raies, elle est liée aux caractéristiques intrinsèques du diffractomètre et à la dispersion en longueur d'onde du rayonnement primaire;



- l'autre correspond à la contribution de l'échantillon au profil de diffraction, que l'on sépare généralement en deux effets : l'effet de *taille*, qui apparaît lorsque les dimensions des cristallites sont très faibles, et l'effet des *micro-déformations*.

Ce dernier effet correspond à des déplacements locaux des atomes par rapport aux positions idéales, pouvant provenir de contraintes résiduelles ou appliquées, d'un gradient de composition chimique ou de tout autre défaut cristallin tel que les dislocations ou les lacunes.

### II.2.1.3 Principe de l'affinement Rietveld

L'intensité d'un pic de diffraction est obtenue en intégrant le profil de diffraction de ce dernier. Lorsque plusieurs phases cristallographiques sont présentes au sein d'un échantillon, un recouvrement des raies peut intervenir et gêner le calcul rigoureux de l'intensité des différents pics. Il est alors nécessaire d'avoir recours aux techniques de modélisation de profil pour séparer les pics qui se recouvrent.

Les techniques de modélisation consistent à ajuster un diffractogramme calculé à un diagramme de diffraction expérimental et à extraire d'un groupe de raies ayant un degré de recouvrement raisonnable les paramètres définissant chaque composante individuelle (position en  $\theta$ , FWHM, intensité).

Si la structure du composé ou des différents composés présents au sein d'un échantillon étudié en diffraction des rayons X est connue, l'affinement Rietveld consiste à utiliser un algorithme d'optimisation des paramètres qui permet de reconstruire un diffractogramme « idéal » et de le comparer au diffractogramme expérimental obtenu (cf. H.M. Rietveld, 1969, [75]). Il est alors possible de « doser » les différentes phases présentes dans un mélange.

L'affinement constitue la procédure la plus courante d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X lorsque la structure cristallographique des phases présentes au sein de l'échantillon est connue. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les paramètres de profil (caractéristiques instrumentales, fonction de profil, paramètres de maille) et les paramètres structuraux (positions atomiques, occupation des sites, paramètres de déplacements atomiques).

### II.2.1.4 Application à l'étude des substances minérales colorées

En association avec les méthodes d'analyse élémentaires, la diffraction des rayons X permet une détermination parfaite des minéraux constitutifs des pigments. L'atacamite et la paratacamite sont par exemple deux chlorures de cuivre de même couleur verte qui vont donner une réponse similaire lors d'une analyse élémentaire (signal *Cu* et signal *Cl*). Ces deux substances diffèrent par leur structure cristalline et la diffraction des rayons X permet donc de les différencier.

La diffraction des rayons X a notamment contribué à la compréhension des méthodes de fabrication des fards de l'Égypte Ancienne. Des échantillons de fard ont été prélevés dans des récipients provenant de plusieurs sites datés entre 2000 et 1200 av. J.C. Comme dans toute analyse concernant les œuvres d'art ou les objets archéologiques, les prélèvements nécessaires aux analyses chimiques sont les plus limités possibles (1 mm<sup>3</sup> environ). Les prélèvements sont dans un premier temps observés par microscopie électronique à balayage qui renseigne sur la morphologie et la composition chimique élémentaire des grains de la poudre. Des mélanges complexes de composés de plomb ont ainsi été observés, mais cette analyse élémentaire restait insuffisante pour reconnaître les phases minérales.

C'est la diffraction des rayons X réalisée en laboratoire qui a permis leur identification minéralogique. Quatre phases principales ont été identifiées : la galène *PbS*, la cérusite *PbCO<sub>3</sub>*, la laurionite *PbOHCl* et la phosgénite *Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*.

La galène, noire, est le composant principal et bien connu des fards noirs de l'Égypte Ancienne, mais aussi de kohls encore traditionnellement employés aujourd'hui dans certains pays d'Orient, d'Asie et d'Afrique du Nord.

La cérusite, blanche, apparaît comme composant principal pour des fards à teinte plus claire. L'usage de tels fards peut surprendre aujourd'hui mais des études sur la toxicologie du plomb ont montré qu'aucune corrélation ne pouvait être établie entre l'usage de kohl et le taux de plomb dans le sang, s'il n'y a pas d'ingestion accidentelle. Les présences de la laurionite et de la phosgénite, également blanches, sont inattendues. Ces deux phases sont en effet très rares, parfois observées dans les produits de corrosion d'objets en plomb ou dans des scories de plomb rejetées dans la mer lors d'anciennes opérations minières (par exemple aux mines du Laurion en Grèce). La phosgénite est un peu plus fréquente car elle se forme également naturellement par oxydation des minéraux de plomb, lorsque ceux-ci viennent en contact avec des eaux carbonatées et chlorées. En supposant que de tels produits naturels aient été extraits, leur quantité dans la nature est de toute façon trop faible pour avoir été intensément utilisés comme base cosmétique pendant une période d'au moins huit siècles. D'autre part, l'extraordinaire état de conservation des objets étudiés exclut un apport de chlore par des eaux de ruissellement et donc une altération chimique des poudres dans leur récipient originel. Aucune source naturelle et aucun mécanisme d'altération ne permettent d'expliquer la présence de ces deux phases chlorées : les Égyptiens devaient donc synthétiser ces produits.

Certaines recettes de préparation de produits médicaux décrites par Pline l'Ancien et Dioscoride au I<sup>er</sup> siècle ap. J.C. expliquent comment l'écume d'argent purifiée (en fait l'oxyde de plomb *PbO*) était broyée et mélangée dans de l'eau avec du sel gemme et parfois du natron (des carbonates de sodium principalement) puis filtrée ; la procédure était répétée chaque jour pendant plusieurs semaines. Ces réactions chimiques ont été reconstituées en mélangeant des poudres de *PbO* et de *NaCl* dans de l'eau. Une lente réaction produit une solution alcaline qui peut être maintenue à un pH neutre pour simuler les remplacements journaliers de l'eau. Le précipité obtenu a été identifié comme de la laurionite par diffraction des rayons X. L'observation des cristaux au microscope électronique à balayage a montré qu'ils avaient une morphologie

similaire à celle de la laurionite archéologique. En présence de carbonates, on obtient aisément de la phosgénite.

Cette étude des produits de maquillage égyptiens modifie notre regard sur les connaissances chimiques dans l'Ancienne Égypte. La preuve de la synthèse de la laurionite et de la phosgénite montre que la chimie des solutions était employée dès 2000 av. J.C. pour la fabrication de matériaux entrant dans la composition des cosmétiques. Les réactions chimiques mises en jeu étaient relativement simples, mais le procédé, incluant des opérations répétitives, devait être difficile à mettre au point (cf. P. Walter *et al.*, 1999, [76]).

## II.2.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

### II.2.2.1 Principe

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent (cf. la figure II.8 pour le cas d'une molécule de type  $AX_2$ ). La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission.

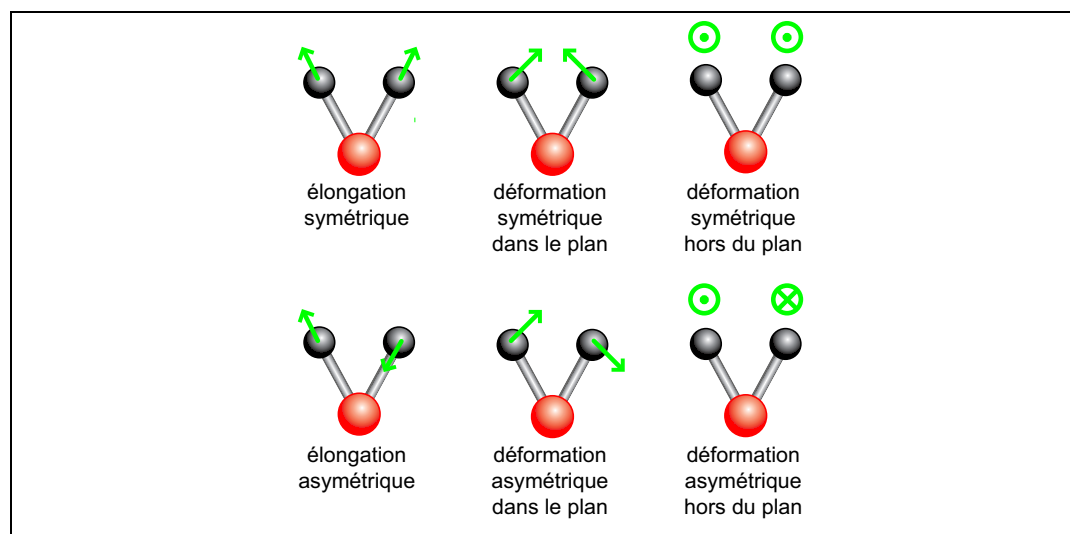


FIG. II.8 – Modes de vibration d'une molécule de type  $AX_2$  : 2 modes d'élongation et 4 modes de déformation

### II.2.2.2 Application à l'étude des couches picturales

Certaines équipes de recherche se sont intéressées à l'identification de pigments dans les couches picturales par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Des appareils à fibres optiques qui permettent des mesures non-invasives dans l'infrarouge, directement sur les œuvres, sont à présent disponibles pour ce type d'analyses (cf. A. Casini *et al.*, 1999, [77] et M. Fabbri *et al.*, 2001, [78] et [79]). Néanmoins, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est principalement utilisée pour caractériser des substances organiques, en particulier les liants des couches picturales. À titre d'exemple, le liant utilisé pour exécuter les *portraits du Fayoum* a fait l'objet d'une étude exhaustive au C2RMF par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Les portraits du Fayoum sont des représentations funéraires égyptiennes d'époque romaine (I-IV<sup>e</sup> siècle ap. J.C.) peints avec un liant à base de cire d'abeille sur panneau de bois, maintenus sur la momie par des bandelettes de lin, ou peints directement sur le linceul de lin enveloppant la momie (cf. S. Colinart *et al.*, 1998, [80] et V. Asensi Amorós *et al.*, 2001, [81]).

Pline l'Ancien (23-79 ap. J.C.) évoque dans son *Histoire Naturelle* l'utilisation de *cire punique* comme liant de ces peintures et en décrit la préparation. Dans un premier temps, une reconstitution de la cire punique a montré que le procédé décrit par Pline est principalement une méthode de purification de la cire jaune d'abeille, qui permet de la blanchir, de supprimer l'acidité libre et de saponifier parfois partiellement la cire (cf. S. Colinart *et al.*, 1999, [82]). Le spectre infrarouge du liant d'un certain nombre de portraits est différent de celui d'une cire d'abeille actuelle et des cires expérimentales préparées selon les recettes de Pline. La recherche menée sur la cire d'abeille montre que cette différence observée en spectrométrie infrarouge sur les prélèvements archéologiques est due au vieillissement de la cire d'abeille en contexte archéologique chaud. L'analyse d'échantillons chauffés au laboratoire pendant plusieurs mois à différentes températures a en effet permis de mettre en évidence les processus à l'origine de l'altération de ce matériau : les esters subissent des processus d'hydrolyse qui conduisent à libérer de l'acide palmitique et des alcools linéaires à longue chaîne hydrogène-carbonée tandis que les *n*-alcane sont naturellement sublimés en contexte chaud et sec et tendent donc à disparaître au cours du temps. Ces résultats permettent d'identifier de la cire d'abeille, présentant des profils d'altération différents, dans des contextes environnementaux variés (cf. M. Regert *et al.*, 2001, [83]).

## II.2.3 Microspectrométrie Raman

### II.2.3.1 Principe

Le phénomène physique de la diffusion Raman a été mis en évidence en 1928 par le physicien indien Raman, prix Nobel en 1930. Il s'agit de la diffusion inélastique d'une radiation monochromatique par une substance donnée, due au couplage entre le champ électromagnétique incident et les vibrations des molécules (cf. figure II.9). Il donne lieu à l'émission d'un rayonnement Stokes et d'un rayonnement anti-Stokes, décalés symétriquement par rapport à la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Ce

phénomène est de faible intensité, dix millions de fois plus faible que celle de la lumière incidente, en général produite par un laser. Il caractérise l'état vibrationnel d'une molécule polarisable. La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée. L'identification se fait généralement par comparaison avec des spectres de référence, soit publiés soit enregistrés au laboratoire sur des produits de référence (cf. I.M. Bell *et al.*, 1997, [84]).

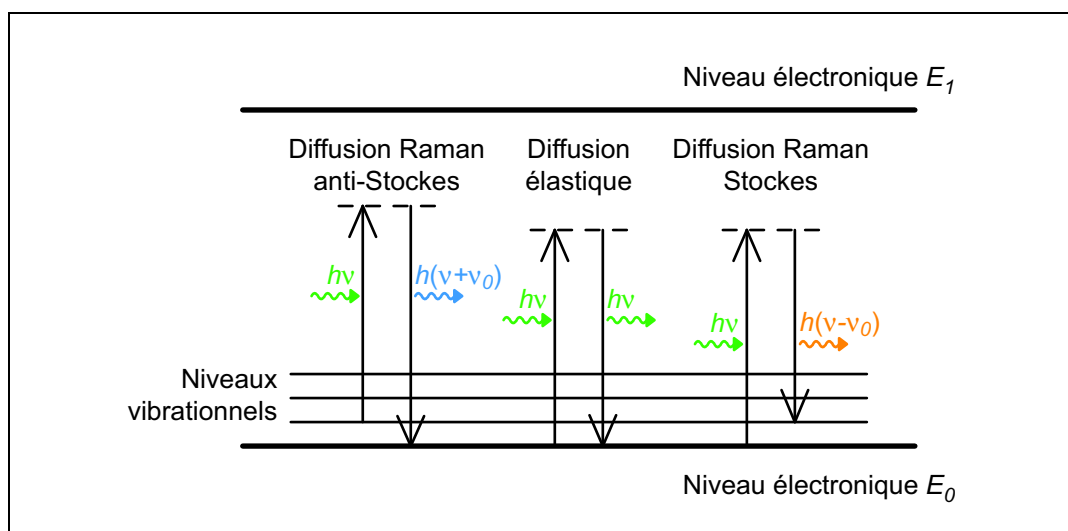


FIG. II.9 – Principe de la diffusion Raman

### II.2.3.2 Application à la caractérisation de pigments

Cette méthode d'analyse présente deux intérêts majeurs pour l'étude des couches picturales :

- comme toute observation visuelle, elle est non-destructive et ne demande aucune préparation de l'échantillon ;
- l'observation et l'analyse peuvent être réalisées à travers un microscope optique classique qui focalise la lumière sur une tache dont la taille est limitée seulement par la diffraction.

Ceci permet de travailler sur des microéchantillons ou avec des objets hétérogènes de grande taille, sur des zones repérées à l'œil nu ou, le plus souvent, à l'aide d'un microscope optique.

La microspectrométrie Raman a notamment participé à la compréhension du procédé de production des pigments synthétiques de l'Égypte Ancienne : le bleu et le vert égyptiens (cf. § I.4.3.2, p. 42 et § I.4.3.3, p. 47).

La caractérisation fine des espèces polymorphes dans chacun des deux matériaux colorés a conduit à préciser pour chaque pigment sa composition, à partir de l'étude de pains de pigments conservés dans les collections du département des antiquités égyptiennes du musée du Louvre. Les conditions de synthèse des deux pigments ont pu être retrouvées : frittage avec des conditions thermiques et atmosphériques parfaitement contrôlées. Ainsi, les recettes et les processus de fabrication, qui demeuraient inconnus, ont été élucidés. Il a été également démontré que le seul lien entre les deux pigments est une fabrication avec les mêmes matériaux de départ dans des conditions de température voisine mais dans proportions stœchiométriques différentes (cf. S. Pagès, 1999, [44] et S. Pagès-Camagna *et al.*, 1999, [85]).

## II.3 Mesure de la couleur

Le terme « mesure de la couleur » recouvre en fait deux types de mesures relativement différentes :

- les mesures colorimétriques ;
- les mesures spectrométriques dans le domaine du visible.

La colorimétrie peut être définie comme « la branche de la science de la couleur qui se propose de quantifier la couleur d'un stimulus visuel défini physiquement » (G. Wyszecki and W.S. Stiles, 1982, [86]). En d'autres termes, la colorimétrie repose essentiellement sur un langage grâce auquel un observateur peut décrire une couleur de manière non-ambiguë et unique de façon à la distinguer de toutes les autres. Les systèmes colorimétriques, quels qu'ils soient, sont nécessairement à trois dimensions, du fait de la nature trivariante de la couleur (postulat de trivariance visuelle, Grassman, 1853, [87]; cf. § IV.1, p. 110). Trois variables sont donc indispensables pour décrire correctement une couleur : par exemple la *teinte*, la *saturation* et la *clarté*.

La spectrophotométrie mesure quant à elle la variation du facteur de réflectance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'allure graphique du spectre de réflectance obtenu lors de cette mesure est caractéristique des composés rencontrés par la lumière lors de son parcours au sein des couches picturales étudiées.

Une mesure spectrophotométrique ne limite donc pas la quantification d'une couleur par trois variables indépendantes. Elle contient de plus la répartition spectrale du flux lumineux.

### II.3.1 Instrumentation

#### II.3.1.1 Dispositifs généralement utilisés

L'appareillage classique pour les mesures de spectrophotométrie dans le domaine UV-visible est le spectrophotomètre à sphère d'intégration. La sphère d'intégration

est une sphère creuse, comportant à l'intérieur un revêtement aussi peu absorbant que possible (oxyde de magnésium, sulfate de baryum ou halon).

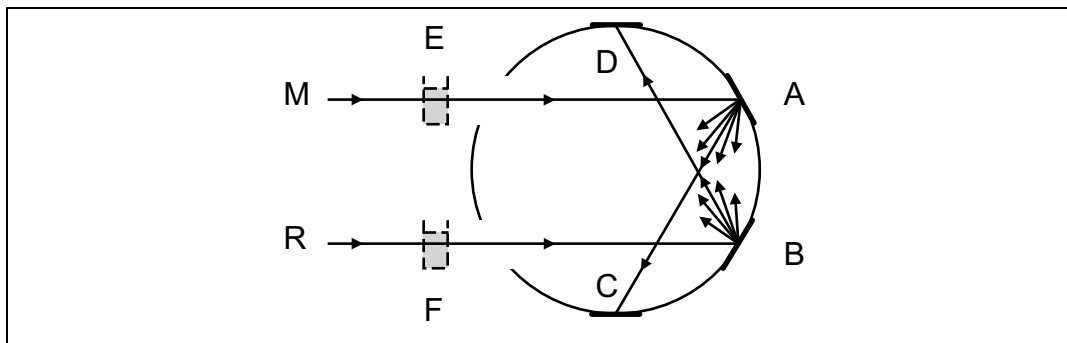


FIG. II.10 – Schéma d'un spectrophotomètre à sphère d'intégration

Le montage représenté sur la figure II.10 est prévu pour être utilisé en transmission comme en réflexion, avec élimination éventuelle de faisceaux par pièges à lumière ou pastilles noires absorbantes. Le chemin  $R - B - D$  est la voie de référence et le chemin  $M - A - C$  est la voie de mesure :

- l'échantillon placé en  $A$  et un étalon blanc lambertien placé en  $C$  permettent de mesurer le facteur de réflectance, spéculaire inclus ; un piège à lumière placé en  $C$  donne ensuite accès au facteur de réflectance spéculaire exclus ;
- l'échantillon placé en  $E$  (avec compensation éventuelle du support transparent ou du solvant placé en  $F$ ) et un étalon blanc lambertien placé en  $A$  permettent de mesurer le facteur de transmittance spéculaire inclus ; un piège à lumière placé en  $A$  donne ensuite accès au facteur de transmittance spéculaire exclus.

Par réflexions multiples, l'éclairement de la sphère est rendu homogène et le récepteur peut donc être placé en un point quelconque de la sphère (généralement à  $90^\circ$  du plan contenant les faisceaux issus du monochromateur).

Ce genre de dispositifs est encombrant et conçu pour travailler avec des échantillons de petite taille, typiquement des prélèvements mis en solution (cf. G. Talsky et M. Ristic-Solajic, 1987, [88]) ou finement broyés dans un porte-échantillon transparent (généralement en quartz, qui, à la différence du verre, laisse passer les rayons ultraviolets). Il n'est donc pas particulièrement adapté à l'étude des matériaux constitutifs des œuvres d'art.

Pour l'étude des matériaux constitutifs des œuvres d'art, les appareils portables sur les lieux de conservation sont privilégiés. Ces dispositifs fonctionnent bien évidemment toujours en réflexion. Ils reposent de manière quasi-systématique sur un système d'éclairage et un système de collection de la lumière renvoyée intégrant des fibres optiques qui contribuent considérablement à leur portabilité.

Les montages à fibres optiques sont de différents types. M. Picollo *et al.* (2000, [89]) utilisent une géométrie  $0^\circ/45^\circ$ . M. Leona et J. Winter (2001, [90]) travaillent en

incidence normale avec plusieurs faisceaux de fibres qui diffèrent par la disposition des fibres éclairantes et collectrices (une fibre éclairante centrale et 6 fibres collectrices périphériques ; 37 fibres éclairantes et collectrices entremêlées aléatoirement, etc.) et comparent les performances de ces différentes géométries. Le principal inconvénient de ces dispositifs réside dans l'incertitude expérimentale de positionnement des fibres par rapport à la surface investiguée : les fibres sont en effet utilisées sans dispositif optique de focalisation.

Cet inconvénient peut être résolu par un dispositif du type de celui mis au point par R. Schwarz et H. Piening (2001, [91]). Leur montage repose sur une géométrie  $0^\circ/45^\circ$  et ils ajoutent une petite demi-sphère d'intégration. Celle-ci est placée directement en contact avec la surface de l'œuvre étudiée. La reproductibilité du positionnement dispositif/échantillon est donc assurée, mais la mesure n'est pas sans contact.

Un moyen de remédier à ce problème de positionnement tout en conservant le non-contact avec l'échantillon consiste à inclure dans le dispositif une optique de focalisation. C'est la solution adoptée pour le gonio-spectrophotomètre du C2RMF, dont la description fait l'objet de la section suivante.

### II.3.1.2 Le gonio-spectrophotomètre du C2RMF

#### Intérêt

Le gonio-spectrophotomètre à fibres optiques du C2RMF est conçu pour réaliser des mesures en rétrodiffusion : la lumière est récoltée dans la même direction que la lumière incidente, mais en sens opposé. L'angle de rétrodiffusion peut être modifié à l'aide d'un goniomètre, ce qui permet notamment d'étudier la variation angulaire de la quantité de lumière rétrodiffusée.

Cette configuration géométrique n'est pas usuelle, les géométries les plus courantes pour les mesures de spectres de réflectance sont du type  $0^\circ/45^\circ$ , et ce même pour certains appareils destinés spécifiquement à l'étude des œuvres d'art (cf. M. Picollo *et al.*, 2000, [89]). La configuration de l'appareil rapproche ce dernier des dispositifs de type *simple faisceau*. Pour chaque mesure sur un échantillon donné, une mesure est donc faite sur un blanc de halon afin de normaliser la réponse du détecteur.

Cette configuration géométrique particulière permet des mesures non-destructives, rapides et sans contact, à la différence notamment de l'appareil à sphère d'intégration de R. Schwarz et H. Piening (2001, [91]). L'instrument du C2RMF est de plus transportable et n'impose aucune limitation quant à la taille de l'échantillon ou à son orientation. C'est donc un appareil parfaitement adapté aux mesures, éventuellement *in situ*, sur les œuvres d'art.

#### Description

L'appareil du C2RMF (figure II.11) a été développé par Michel Menu et Alain Chiron à partir de 1996. Il est constitué :

- d'une lampe halogène stabilisée de 100 W choisie pour son spectre d'émission continu bien que sa réponse pour les courtes longueurs d'onde du visible soit faible ;



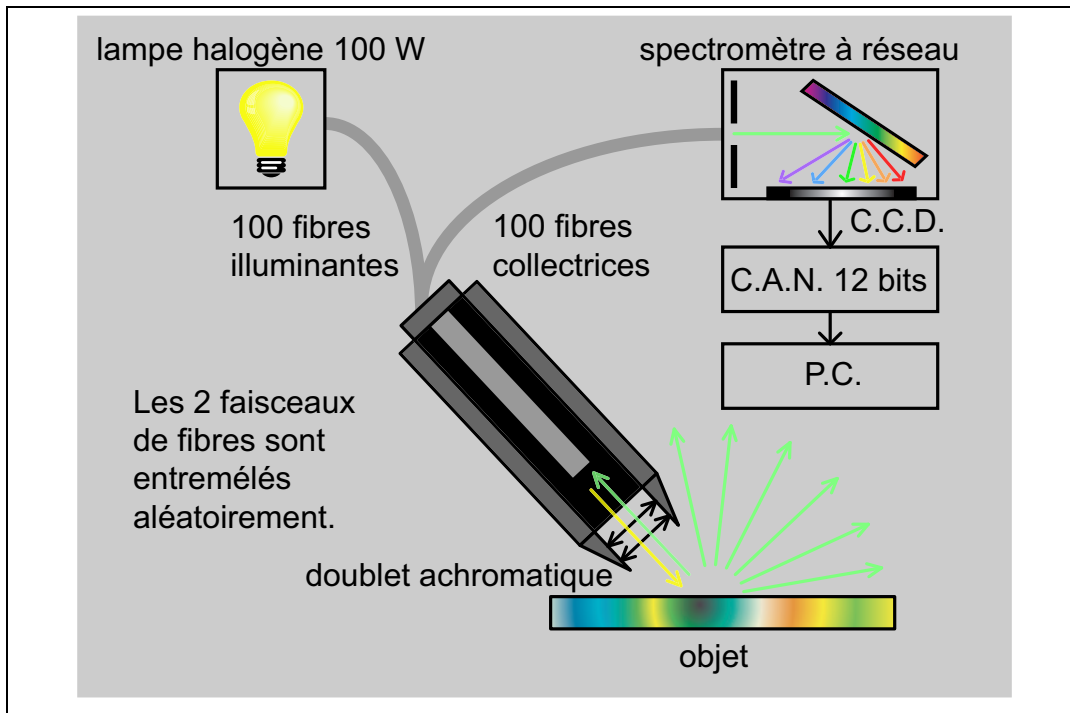


FIG. II.11 – Schéma de principe du gonio-spectrophotomètre du C2RMF

- de deux faisceaux de 100 fibres optiques en quartz bifurquées en Y : les faisceaux illuminants et récepteurs sont connectés respectivement à la lampe et au spectromètre ; dans la partie commune, les fibres individuelles sont entremêlées aléatoirement ;
- d'une optique achromatique qui permet un réglage reproductible par un vernier de la distance entre l'extrémité des fibres et l'échantillon (la position de mesure est obtenue en recherchant le maximum de lumière recueillie : l'échantillon se trouve alors dans le plan focal de l'optique achromatique) ;
- d'un système de détection (*SD1000* ou *USB2000*) : la lumière rentre dans le spectromètre par une fente (de largeur  $200\ \mu\text{m}$  pour le *SD1000* ou  $25\ \mu\text{m}$  pour le *USB2000*), elle est ensuite dispersée au moyen d'un réseau par réflexion (600 traits par mm) puis convertie en information électrique par une barrette C.C.D. et numérisée par un C.A.N. sur 12 bits ;
- d'un logiciel d'acquisition (*Spectrawin*).

Afin de limiter les réflexions parasites, le doublet achromatique est décentré et basculé : l'axe optique et l'axe mécanique sont décalés de  $6^\circ$ . Pour la même raison, la partie intérieure du porte-fibres est recouverte de velours noir.

À partir de 1999, le groupe « couleur » du C2RMF apporte les modifications suivantes :

- un goniomètre est ajouté afin de permettre la mesure et la modification de l'angle de rétrodiffusion ;

- l'appareil est rendu portable par son montage sur un pied photographique.

## II.3.2 Interprétation des mesures

### II.3.2.1 Mesures colorimétriques

#### Approche qualitative

L'œil humain peut distinguer de très faibles différences de couleur : certains observateurs seraient capables de « séparer » les deux raies jaunes du sodium ( $\Delta\lambda = 0,6$  nm) pour peu qu'elles soient habilement présentées (cf. Y. Le Grand, 1972, [92]). Par contre, l'œil humain apprécie très mal l'identité ou la différence de deux couleurs dans des contextes différents, sur deux tableaux par exemple. Les mesures de couleur permettent de s'affranchir de cette limite de l'œil humain : elles éliminent la subjectivité de l'observateur en matière d'impression colorée, en la remplaçant par trois valeurs obtenues dans le cadre d'une expérience reproductible (cf. A. Chiron et M. Menu, 1999, [93]).

La complémentarité des mesures colorimétriques et de l'analyse chimique élémentaire réalisée *via* un accélérateur de particules par la méthode PIXE a été étudiée de manière exhaustive par G. Casu *et al.* (1999, [94]) pour quatre tableaux de Fernand Léger.

Dans *Les Toits de Paris* (1912, Centre Georges Pompidou, Paris) les analyses PIXE révèlent pour différents pointés dans les zones rouge-orangé une matière picturale composée de vermillon, de jaune de cadmium et de blanc de zinc. L'analyse colorimétrique montre quant à elle que ces pointés ne diffèrent pas par leur teinte mais par leur saturation. Les auteurs en déduisent qu'une adjonction de blanc de zinc a vraisemblablement suffi à produire les différents tons de cette teinte unique.

Cette étude limite cependant les mesures de couleur sur les œuvres d'art à l'analyse colorimétrique, donc à une approche essentiellement qualitative sur la composition de la matière picturale : celle-ci comporte plus ou moins de pigment blanc suivant les zones. D'après les auteurs, les informations quantitatives sur la composition de la matière picturale semblent en effet ne pouvoir être apportées que par l'analyse chimique élémentaire. Les mesures colorimétriques viennent ainsi essentiellement corroborer les résultats obtenus par analyse PIXE.

#### Approche quantitative

Ce type d'incursions des analyses colorimétriques dans l'étude des matériaux des œuvres du patrimoine ouvre néanmoins la voie à des approches plus quantitatives.

Le pouvoir colorant de certains pigments préhistoriques est ainsi évalué par des analyses colorimétriques réalisées sur des mélanges de ces pigments avec une charge blanche (pour les pigments rouges, cf. M.P. Pomiès, 1997, [61] ; pour les pigments noirs, cf. E. Chalmin, 2003, [38]). Dans le cas des pigments synthétiques bleu et vert égyptiens, les données colorimétriques permettent d'obtenir des informations sur les processus technologiques de fabrication : influences de la quantité de fondant, de la

température de cuisson ou de la vitesse de refroidissement (cf. S. Pagès, 1999, [44]).

L'approche de M. Genetay (2000, [95]) pour la couleur des émaux est différente. Son but n'est pas d'obtenir un certain nombre d'informations sur la composition d'échantillons mais de réussir le contre-typage, c'est-à-dire la reproduction d'une couleur à partir d'un certain nombre de primaires. Les coordonnées trichromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  de la couleur désirée et des couleurs de ses 4 composants de base lui permettent *via* un modèle du quatrième degré de proposer une formulation convenable du mélange.

### II.3.2.2 Mesures spectrométriques

Les mesures spectrophotométriques sur les œuvres d'art sont rarement utilisées seules pour identifier les matériaux constitutifs des couches picturales. Le plus souvent, elles sont corroborées par des mesures effectuées grâce à d'autres techniques analytiques.

Le cas d'analyses complémentaires en PIXE est évoqué dans le paragraphe précédent pour quatre tableaux de Fernand Léger (cf. G. Casu *et al.*, 1999, [94]). Les analyses en microspectrométrie Raman (cf. S.P. Best *et al.*, 1995, [96]) ou en microfluorescence optique (cf. B. Guineau *et al.*, 1989, [97]) sont également souvent utilisées.

Depuis quelques années, un certain nombre d'équipes de recherche se proposent de faire de la spectrophotométrie une technique analytique indépendante pour identifier les matériaux des couches picturales. Les travaux de ces équipes, et plus particulièrement ceux menés au C2RMF (cf. M. Elias *et al.*, 2002, [98]) font l'objet de la section suivante.

### II.3.3 Identification de pigments à partir d'une banque de données

La spectrophotométrie dans le domaine du visible est une technique paradoxalement rarement utilisée pour identifier les matériaux des œuvres d'art. Les techniques les plus utilisées restent les méthodes élémentaires et structurales précédemment évoquées dans ce chapitre. Certaines équipes de recherche ont cependant mis au point des protocoles expérimentaux et/ou des appareils spécifiques pour analyser les constituants des couches picturales à partir de mesures de la couleur.

L'identification de pigments à partir de mesures de couleur repose toujours sur la comparaison avec une banque de données spectrophotométriques. Le calcul de la couleur d'un minéral ou d'une molécule organique à partir de sa structure électronique n'est en effet pas encore d'actualité.

La constitution de la banque de données spectrophotométriques peut se faire de différentes façons. M. Bacci *et al.* (2000, [99]) se sont par exemple intéressés à un tableau italien du XV<sup>e</sup> siècle peint *a tempera* (peinture à base de jaune d'œuf). Leur banque de données est constituée des spectres de réflectance d'échantillons de couches

picturales modernes qu'ils ont obtenus en imitant la technique de l'artiste. La peinture est préparée en mélangeant du jaune d'œuf et un pigment de la palette de l'époque (azurite, smalt, etc.) puis étalée sur un support de bois. Les échantillons sont ensuite artificiellement vieillies. Les spectres de réflectance de ces échantillons sont comparés aux mesures effectuées sur le tableau enregistrées dans les mêmes conditions (fibres optiques en géométrie  $0^\circ/45^\circ$  : cf. M. Picollo *et al.*, 2000, [89]). Le pigment est identifié quand les longueurs d'onde des bandes d'absorption correspondent.

La méthode présentée par M. Leona et J. Winter (2001, [90]) pour identifier les pigments présents dans des peintures sur soie japonaises au lavis du XIX<sup>e</sup> siècle est identique. Seul le liant choisi diffère.

D'autres équipes constituent leurs banques de données avec des spectrophotomètres UV-visible à sphère d'intégration classiques. Les mesures de couleur ne sont donc pas réalisées directement sur les œuvres mais sur des prélèvements de couches picturales, qui peuvent être mis en solution (analyse en transmission) ou dispersés dans une matrice blanche (analyse en réflexion). Les banques de données correspondantes sont donc adaptées à ces approches (pour les pigments en solution, cf. G. Talsky et M. Ristic-Solajic, 1987, [88] et pour les pigments dispersés dans une matrice blanche, cf. R. Johnston-Feller, 2001, [13]).

### II.3.3.1 Protocole expérimental

À la différence de précédents travaux portant sur l'identification de pigments dans des couches picturales, la base de données de pigments minéraux du C2RMF est réalisée sur des échantillons en poudre en l'absence de liant (cf. G. Dupuis *et al.*, 2002, [21]). Dans ce cas, seule la diffusion multiple de la lumière par les grains de pigments individuels intervient, sans l'effet du liant habituellement présent dans une couche picturale. Le spectre de réflectance diffuse obtenu peut donc être considéré comme la signature du pigment minéral étudié.

Seule la partie *diffuse* de la lumière renvoyée par un échantillon de pigments de référence en poudre est caractéristique de ce pigment. Dans la mesure du possible, la partie réfléchiée spéculairement à la surface de l'échantillon et collectée par l'appareil doit donc être minimisée.

Pour ce faire, la poudre de pigments est placée dans un porte-échantillon cylindrique en aluminium et tassée à l'aide d'une lame de verre. Les différents porte-échantillon disponibles ont été spécialement conçus pour la réalisation de la base de données. Leur diamètre est de 6 mm de façon à correspondre au mieux à la taille du spot lumineux du gonio-spectrophotomètre. Les porte-échantillon diffèrent par leur profondeur : celle-ci varie entre 1 et 10 mm, de façon à pouvoir éventuellement minimiser la quantité de matière nécessaire à la mesure dans le cas de pigments particulièrement rares ou onéreux. L'aluminium a été choisi comme matériau constitutif des porte-échantillons pour son inertie chimique avec la très grande majorité des pigments existants et sa simplicité de nettoyage à l'éthanol.

L'état de surface de l'échantillon ainsi préparé est ensuite évalué : idéalement, si la partie réfléchiée spéculairement est effectivement minimisée, l'échantillon se comporte comme un diffuseur lambertien à une longueur d'onde donnée. La courbe goniométrique obtenue en traçant la variation du signal incident sur l'un des pixels de la CCD du spectromètre, en fonction de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  doit donc varier avec le cosinus de  $\theta$ .

En effet, l'échantillon est illuminé par un faisceau collimaté d'éclairement  $W_i$  selon l'angle d'incidence  $\theta$ . L'éclairement diffusé  $dW_{diff}$  à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, autour d'un angle solide élémentaire  $d\Omega$ , dans la direction de rétrodiffusion  $\theta$ , s'écrit donc pour un échantillon lambertien de facteur de réflectance  $\rho_\infty(\lambda)$  :

$$dW_{diff} = \frac{W_i}{\pi} \rho_\infty(\lambda) \cos \theta d\Omega. \quad (\text{II.2})$$

Lorsque la courbe obtenue présente la variation désirée en  $\cos \theta$ , l'échantillon se comporte effectivement comme un diffuseur lambertien et son spectre de réflectance peut être enregistré.

Si cela n'est pas le cas, la poudre de pigment doit être broyée et tamisée plus finement ou l'épaisseur de poudre dans le porte-échantillon augmentée.

En résumé, les spectres de réflectance des pigments de référence en poudres sont enregistrés :

- de façon à minimiser l'influence du fond du porte-échantillon en travaillant avec une épaisseur de poudre suffisante ;
- de façon à minimiser l'effet de l'état de surface en broyant et en tamisant éventuellement les pigments ;
- pour un angle de rétrodiffusion  $\theta = 22^\circ$  qui constitue un compromis intéressant entre un angle qui serait trop proche de la direction spéculaire ( $0^\circ$ ) ou trop important ( $45^\circ$  : risque de contact entre l'appareil et la surface de l'échantillon).

### II.3.3.2 Processus numérique de l'identification

Le spectre de réflectance d'un échantillon inconnu  $\rho(\lambda)$  est enregistré dans les mêmes conditions que les spectres des pigments de référence, c'est-à-dire avec un angle de rétrodiffusion de  $22^\circ$ . Trois critères différents sont utilisés pour rechercher le pigment dont la correspondance avec l'échantillon inconnu est la meilleure au sens des moindres carrés.

#### Identification directe

L'écart quadratique moyen  $\varepsilon_{dir}$  entre le spectre inconnu  $\rho(\lambda)$  et chaque spectre de la banque de donnée  $\rho_{bd}(\lambda)$  est calculé :

$$\varepsilon_{dir}^2 = \overline{(\rho(\lambda) - \rho_{bd}(\lambda))^2}. \quad (\text{II.3})$$

Le spectre de la base de données le plus proche du spectre inconnu correspond à la plus petite valeur de  $\varepsilon_{dir}$ .

### Prise en compte de l'état de surface

La lumière renvoyée par une couche picturale éclairée est composée de lumière diffuse et de lumière réfléchie. Seule la lumière diffuse contient l'information spectrale caractéristique du pigment présent dans la couche picturale.

L'étude des effets de l'état de surface sur la lumière réfléchie se fait dans le cadre de l'optique physique: le rayon de courbure de la surface est grand en comparaison de la longueur d'onde ( $l^2/h \gg \lambda$ ). Les surfaces des couches picturales sont de plus fortement rugueuses ( $h \gg l$ ). Le paramètre qui caractérise l'état de surface est alors le rapport  $h/l$ .

En configuration de rétrodiffusion et pour une surface aléatoire Gaussienne et isotrope, M. Elias et M. Menu *et al.* (2000, [100]), et L. Simonot *et al.* (2003, [101]) montrent que la relation qui lie le rapport  $h/l$ , la partie purement diffuse du facteur de réflectance (noté  $\rho_i(\lambda)$ ) et le facteur de réflectance une fois le spéculaire inclus (noté  $\rho_f(\lambda)$ ) s'écrit :

$$\rho_f(\lambda) = \rho_i(\lambda) + A, \quad (\text{II.4})$$

$$\text{avec } A = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{l}{h}\right)^2 \frac{1}{\cos^6 \theta} \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{l}{h}\right)^2 \tan^2 \theta\right). \quad (\text{II.5})$$

La variation de  $n$  dans le domaine du visible ne dépasse pas 5%, elle peut donc être considérée négligeable dans une première approximation.  $A$  est alors indépendant de  $\lambda$ . En d'autres termes, l'effet de l'état de surface se traduit par une translation verticale du spectre de réflectance diffuse  $\rho_i(\lambda)$ .

Cet effet de l'état de surface peut être pris en compte dans l'identification de pigment. Il suffit de rechercher le spectre de la base de données qui vérifie le mieux :

$$\rho(\lambda) = \rho_{bd}(\lambda) + \hat{A}, \quad (\text{II.6})$$

avec  $\hat{A}$  l'estimateur statistique de la translation.

De manière identique au cas précédent l'écart quadratique moyen  $\varepsilon_{trans}$  est évalué pour chaque spectre de la base de données :

$$\varepsilon_{trans}^2 = \overline{(\rho(\lambda) - \rho_{bd}(\lambda) - \hat{A})^2}. \quad (\text{II.7})$$

La valeur minimum  $\varepsilon_{trans, min}$  est obtenue quand :

$$\frac{\partial \varepsilon_{trans}^2}{\partial \hat{A}} = 0 \Rightarrow \hat{A} = \overline{\rho(\lambda)} - \overline{\rho_{bd}(\lambda)}. \quad (\text{II.8})$$

Par conséquent :

$$\varepsilon_{trans, min}^2 = \overline{(\rho(\lambda) - \overline{\rho(\lambda)} - \rho_{bd}(\lambda) + \overline{\rho_{bd}(\lambda)})^2}. \quad (\text{II.9})$$

Le spectre de la base de données le plus proche du spectre inconnu modulo une translation correspond à  $\varepsilon_{trans, min}$ .

**Prise en compte de la présence d'une couche de vernis**

La couleur d'une couche picturale est modifiée par la présence d'un vernis : son facteur de réflectance initial  $\rho_i(\lambda)$  devient  $\rho_f(\lambda)$ . Cet effet a fait l'objet de nombreuses publications (cf. E.R. de la Rie, 1987, [102] et R. Johnston-Feller, 2001, [13]). M. Elias *et al.* (2001, [103]) considèrent le vernis comme un milieu non-diffusant mais légèrement absorbant (donc toujours transparent), de coefficient d'absorption  $\alpha$ , d'indice de réfraction réel  $n$  et d'épaisseur  $H$ , étalé sur une surface lambertienne de facteur de réflectance  $\rho_i(\lambda)$ . Ils montrent alors que le facteur de réflectance final  $\rho_f(\lambda)$  s'écrit :

$$\rho_f(\lambda) = \frac{t_{1 \rightarrow 2}^2(\theta)}{n^2(1 - K)} \exp\left(-\frac{2\alpha n H}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\theta)}}\right) \rho_i(\lambda), \quad (\text{II.10})$$

$$\text{avec} \quad K = 2\rho_i(\lambda) \int_0^{\pi/2} r_{2 \rightarrow 2}(\psi) \exp\left(\frac{2\alpha H}{\cos(\psi)}\right) \cos(\psi) \sin(\psi) d\psi. \quad (\text{II.11})$$

En première approximation, si on considère que :

- $\alpha$  et  $n$  varient peu avec la longueur d'onde de la lumière incidente ;
- $K$  (défini dans l'équation (II.11)) peut être négligé par rapport à 1 dans l'équation (II.10) ;

alors  $\rho_f(\lambda)$  se déduit de  $\rho_i(\lambda)$  par une simple homothétie.

La présence d'un vernis peut également être prise en compte dans l'identification de pigments. Il suffit de chercher le spectre de la base de données qui vérifie au mieux :

$$\rho(\lambda) = \hat{B} \cdot \rho_{bd}(\lambda), \quad (\text{II.12})$$

avec  $\hat{B}$  l'estimateur statistique de l'homothétie.

De manière identique aux cas précédents l'écart quadratique moyen  $\varepsilon_{hom}$  est évalué pour chaque spectre de la base de données :

$$\varepsilon_{hom}^2 = \overline{(\rho(\lambda) - \hat{B} \cdot \rho_{bd}(\lambda))^2}. \quad (\text{II.13})$$

La valeur minimum  $\varepsilon_{hom, min}$  est obtenue quand :

$$\frac{\partial \varepsilon_{hom}^2}{\partial \hat{B}} = 0 \Rightarrow \hat{B} = \frac{\overline{\rho(\lambda) \cdot \rho_{bd}(\lambda)}}{\overline{\rho_{bd}(\lambda)^2}}. \quad (\text{II.14})$$

Par conséquent :

$$\varepsilon_{hom, min}^2 = \overline{\left(\rho(\lambda) - \frac{\overline{\rho(\lambda) \cdot \rho_{bd}(\lambda)}}{\overline{\rho_{bd}(\lambda)^2}} \cdot \rho_{bd}(\lambda)\right)^2}. \quad (\text{II.15})$$

Le spectre de la base de données le plus proche du spectre inconnu modulo une homothétie correspond à  $\varepsilon_{hom, min}$ .

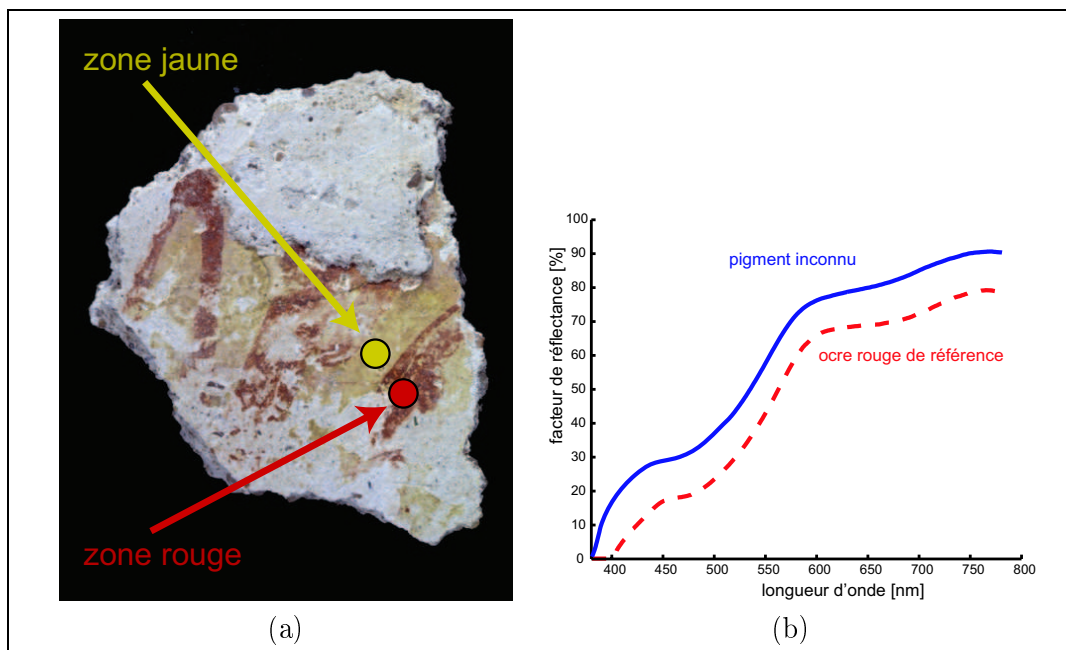


FIG. II.12 – (a) Fragment mural copte, collection privée (© C2RMF, Daniel Vigears); (b) résultats de l'identification de pigments

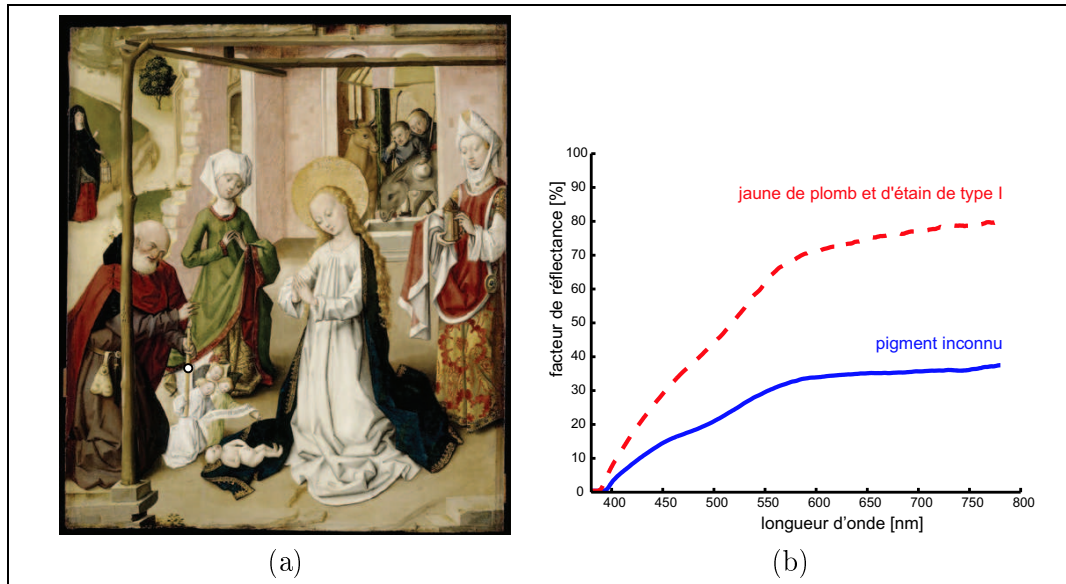


FIG. II.13 – (a) L'Adoration de l'Enfant, par Le Maître du Retable de Saint-Barthélémy, Musée du Petit Palais, Paris (© C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments



### II.3.3.3 Applications à des œuvres d'art

#### Prise en compte de l'état de surface

Des résultats très concluants ont été obtenus sur des fragments muraux provenant d'une collection privée d'objets coptes (ère chrétienne en Égypte, IV<sup>e</sup> siècle ap. J.C.). L'objet étudié ici est présenté sur la figure II.12 (a).

Le fragment mural copte étudié ici illustre particulièrement l'intérêt de la prise en compte de l'état de surface dans l'identification de pigments. Le pigment utilisé pour colorer les zones rouges du fragment mural copte et une ocre rouge de référence présentent des similarités spectrales flagrantes (cf. figure II.12 (b)), ce qui indique que leur composition minérale est proche. La translation entre le spectre de réflectance mesuré sur l'échantillon et le spectre de réflectance du pigment de référence est remarquable sur l'ensemble du domaine visible.

Cette conclusion est confirmée par d'autres analyses. La composition minérale de l'ocre rouge de référence évoquée ici, déterminée par diffraction des rayons X, est compatible avec les résultats obtenus par analyses PIXE et Raman sur le fragment mural copte.

De la même façon, pour la zone jaune, l'identification de pigments indique la présence d'une ocre jaune, résultat également confirmé par les analyses PIXE et Raman.

#### Prise en compte de la présence d'une couche de vernis

L'*Adoration de l'Enfant* par le Maître du Retable de Saint-Barthélémy (Allemagne, ~ 1500), reproduite ici sur la figure II.13 (a), est une illustration de l'effet d'un vernis sur l'identification de pigments dans les couches picturales. Les mesures ont été réalisées dans différentes zones colorées du tableau et plusieurs pigments ont pu être identifiés de manière satisfaisante. Seul le résultat obtenu pour le pigment jaune utilisé pour le cerge tenu par les anges (cf. figure II.13 (a) : ○) est présenté ici.

La zone analysée est recouverte par un vernis. Nous avons montré que ce vernis a un effet sur le spectre de réflectance de la couche de peinture qu'il recouvre qui peut être assimilé à une homothétie. La technique d'identification utilisée ici est donc tout naturellement la prise en compte d'une homothétie éventuelle du spectre de réflectance.

Le pigment de la base de données spectrophotométriques qui correspond le mieux est le *jaune de plomb et d'étain* (cf. figure II.13 (b)). Nous avons vu précédemment que ce pigment particulier existe en fait sous deux formes chimiques différentes : le « type I » et le « type II » (cf. § I.4.3.4, p. 50). Ces deux pigments ont été récemment synthétisés au C2RMF selon les recettes anciennes, à différentes températures de cuisson. La température de cuisson est un facteur déterminant pour la teinte finale. De plus, le jaune de plomb et d'étain de type II se distingue du type I par sa teinte légèrement plus verte. Ils peuvent donc être discriminés par la mesure de la couleur. L'ensemble des pigments synthétisés (types I et II, pour différentes températures de cuisson) a donc été intégré dans la base de données spectrophotométriques.

Dans le cas de l'*Adoration de l'Enfant*, le pigment le plus satisfaisant est un jaune de plomb et d'étain de type I, synthétisé après une cuisson de 3 heures suivie d'une trempe. Un autre procédé de synthèse (cuisson de 5 heures suivie d'un refroidissement lent) conduit à un pigment qui pourrait également satisfaire à l'identification. Les autres pigments jaunes de la banque de données (notamment les jaunes de plomb et d'étain de type II, les ocres jaunes et l'orpiment) sont spectralement trop différents pour convenir.

Cette étude nous permet de conclure sur une utilisation très vraisemblable du jaune de plomb et d'étain de type I pour réaliser la couleur du cierge tenu par les angelots. Une légère incertitude demeure quant au procédé de fabrication exact de ce pigment.

## II.4 Conclusion partielle

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre la multiplicité des techniques analytiques mises en œuvre pour identifier les matériaux des couches picturales. Un certain nombre de ces techniques présente cependant des inconvénients notables, bien que les résultats qu'elles apportent soient très utiles (cf. tableau II.1).

Par exemple, les analyses par faisceaux d'ions nécessitent la mise en place de dispositifs lourds et coûteux de type accélérateur de particules.<sup>2</sup> La spectroscopie infrarouge impose quant à elle en règle générale de travailler sur des prélèvements, à l'exception des dispositifs à fibres optiques (cf. A. Casini *et al.*, 1999, [77] et M. Fabbri *et al.*, 2001, [78] et [79]). De même, les appareils de diffraction des rayons X ne permettent les mesures que sur des prélèvements de matière ou éventuellement sur des objets suffisamment petits pour pouvoir être installés dans la chambre d'analyse du diffractomètre.

Les mesures de couleur apparaissent comme une technique analytique prometteuse. Le dispositif utilisé au C2RMF permet des mesures non-invasives, éventuellement sur le lieu de conservation des œuvres d'art. De plus, ces mesures constituent un point de départ idéal pour comprendre les effets visuels recherchés par l'artiste (cf. G. Casu *et al.*, 1999, [94] et L. Simonot, 2002, [73] et [104]).

Cependant, à l'heure actuelle, les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour extraire de ces mesures des informations sur la nature des composants des couches picturales apportent des résultats essentiellement qualitatifs. En particulier, seule l'identification d'un pigment unique au sein d'une couche picturale à partir d'une banque de données spectrophotométriques de pigments purs peut être considérée comme une technique analytique bien établie.

Une couche picturale est en effet un milieu bien plus complexe que les seuls pigments purs utilisés pour constituer la banque de données : les pigments sont par-

---

2. Les analyses par faisceau d'ions présentent néanmoins l'avantage d'autoriser les investigations directement sur l'objet, sans prélèvement, à condition que ce dernier puisse être transporté devant l'accélérateur de particules.

Technique	Source	Préparation	Information	Portabilité
<b>MEB-EDS</b>	électrons accélérés	prélèvement ou petit objet	élémentaire et imagerie	non
$\mu$ -fluo X	photons X	aucune	élémentaire	oui
<b>PIXE-RBS</b>	ions accélérés	aucune	élémentaire	non
<b>DRX</b>	photons X	prélèvement ou petit objet	matière cristalline	non (oui)
<b>IRTF</b>	photons IR	prélèvement ou petit objet	moléculaire	non (oui)
$\mu$ -Raman	photons (laser)	aucune	moléculaire	oui
<b>couleur</b>	photons visibles	aucune	macroscopique	oui

TAB. II.1 – Principales caractéristiques des techniques d'analyse usuelles des composants de la matière picturale

fois mélangés et dispersés dans un liant. La peinture ainsi obtenue est étalée sur un support. Le parcours de la lumière dans un tel milieu est complexe : phénomènes de diffusion (pigments, fond), de réflexion (surface extérieure, fond) et d'absorption (pigments, liant, vernis). Une modélisation est donc nécessaire pour tenir compte de ces interactions.

Les différentes modélisations de la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants que sont les couches picturales font donc l'objet du chapitre suivant.



---

## Chapitre III

# Modélisations de la propagation de la lumière dans les couches picturales

---

### Sommaire

---

III.1 Le modèle de Kubelka-Munk . . . . .	91
III.1.1 Hypothèses . . . . .	92
III.1.2 Établissement du système d'équations . . . . .	93
III.1.3 Résolution analytique . . . . .	93
III.1.4 Correction aux interfaces . . . . .	96
III.1.5 Autres corrections . . . . .	97
III.2 Théories plus complexes . . . . .	98
III.2.1 L'équation de transfert radiatif (ETR) . . . . .	98
III.2.2 Intérêt théorique et pratique du modèle de Kubelka-Munk .	102
III.3 Conclusion partielle . . . . .	104

---



Nous avons vu dans le chapitre I que les couches picturales sont des milieux complexes dans lesquels le parcours de la lumière ne peut pas être décrit simplement. Une modélisation est nécessaire pour tenir compte de toutes les interactions rayonnement/matière subies par les photons au fur et à mesure de leur progression dans les couches picturales. Nous nous sommes intéressés au modèle de *Kubelka-Munk* (P. Kubelka et L. Munk, 1931, [23]), qui considère un milieu absorbant et diffusant de manière « macroscopique », c'est-à-dire non pas comme un milieu hétérogène (dispersion de discontinuités optiques dans une matrice transparente), mais comme un milieu homogène auquel sont attribués un *coefficient d'absorption*  $K$  (traduisant la perte d'énergie lumineuse à certaines longueurs d'onde) et un *coefficient de diffusion*  $S$  (traduisant le changement de sens de propagation du rayonnement lumineux au sein de la couche).

Cette étape de modélisation nous est indispensable puisque nous nous proposons dans la suite de notre recherche de caractériser par spectrophotométrie la couleur des mélanges de pigments (cf. chapitres IV et V) et l'effet de la variation de concentration des pigments dans le liant (cf. chapitre VI).

Ce troisième chapitre se propose donc de présenter les différentes modélisations de la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants que sont les couches picturales.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au modèle de Kubelka-Munk (section III.1 : **Le modèle de Kubelka-Munk**, p. 91) qui est utilisé pour l'étude des échantillons présentée dans les chapitres IV, V et VI. Les hypothèses de ce modèle ainsi que les équations de propagation de l'énergie lumineuse et leur résolution analytique seront détaillées. Un certain nombre de corrections apportées à ce modèle par différents auteurs seront présentées.

Dans un second temps, nous ferons le lien entre ce modèle phénoménologique et certaines modélisations plus récentes mais plus complexes de la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants (section III.2 : **Liens avec des théories plus complexes**, p. 98).

### III.1 Le modèle de Kubelka-Munk

Dès 1905, l'astrophysicien A. Shuster s'intéresse à la propagation de la lumière dans les milieux diffusants pour décrire l'apparence des atmosphères stellaires, constituées de mélanges de gaz et de poussières [105]. Il introduit l'absorption et la diffusion du rayonnement lumineux par le nuage ainsi que son émissivité propre. Son modèle repose sur le bilan énergétique de deux flux d'énergie qui se propagent en sens contraire

et interagissent au sein du nuage. Les particules constitutives du nuage tombent dans le cadre de la diffusion Rayleigh (cf. § B.2.2, p. 234) du fait de leur taille. Les ordres de grandeur des flux diffusés par ces particules dans une même direction mais dans des sens opposés sont donc similaires, ce qui justifie l'introduction des deux flux d'énergie de sens opposés.

Les travaux de Shuster forment la base des nombreux modèles de propagation de la lumière dans les milieux diffusants regroupés sous le terme *modèles à deux flux*, le plus couramment utilisé étant celui de Kubelka-Munk (1931, [23] et 1948 [106]).

### III.1.1 Hypothèses

Dans la première formulation du modèle [23], Kubelka et Munk envisagent un rayonnement incident :

- diffus ;
- monochromatique ;
- orthotrope.

Le milieu traversé est quant à lui :

- plan à faces parallèles ;
- infini dans deux directions de l'espace ;
- absorbant de manière homogène ;
- diffusant de manière homogène et orthotrope ;
- disposé sur un support de facteur de réflectance spectral connu.

La géométrie du modèle est présentée sur la figure III.1.

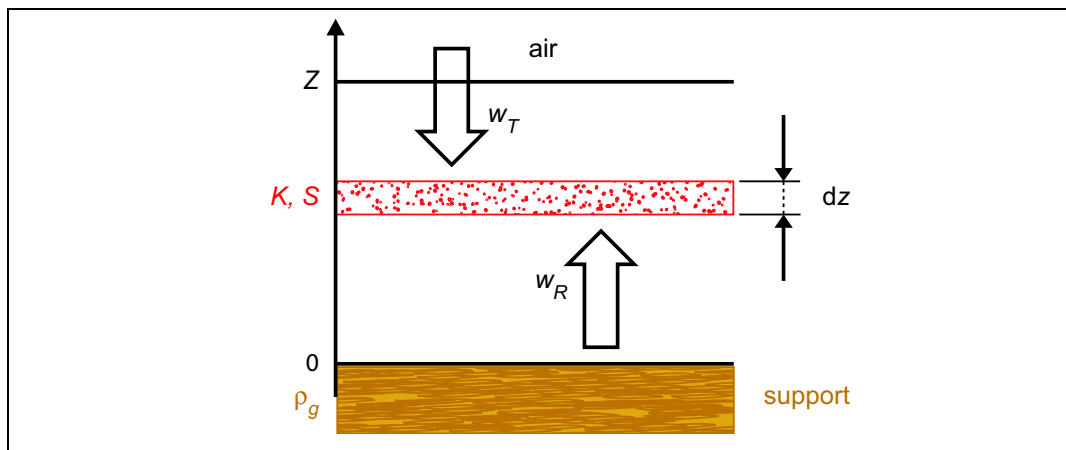


FIG. III.1 – Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante ; définition des grandeurs caractéristiques du modèle de Kubelka-Munk



### III.1.2 Établissement du système d'équations

Désignons par  $w_T$  l'éclairement (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) du rayonnement se propageant dans le sens des  $z$  décroissants et par  $w_R$  celui du rayonnement se propageant dans le sens des  $z$  croissants (cf. figure III.1).

La couche absorbante et diffusante dans laquelle se propage le rayonnement est caractérisée par son coefficient d'absorption  $k$  et son coefficient de diffusion  $s$ .

Pour un angle d'incidence  $\theta$  sur la couche élémentaire d'épaisseur  $dz$ , un rayonnement donné parcourt en fait en moyenne le chemin  $\varepsilon dz$ . Dans le cas d'un rayonnement parfaitement collimaté,  $\varepsilon$  est bien évidemment égal à 1. Dans le cas d'un rayonnement diffus parfaitement orthotrope qui est celui choisi par Kubelka et Munk,  $\varepsilon$  est égal à 2 (cf. L. Simonot, 2002, [73] p. 83 et C. Witz, 1995, [107] p. 226).

Les variations des éclaircements associés à chaque sens de propagation se composent donc de trois termes traduisant respectivement, dans le cas du rayonnement se propageant dans le sens des  $z$  :

- les pertes par absorption  $-k w_T 2 dz$  ;
- les pertes par diffusion en sens inverse  $-\frac{s}{2} w_T 2 dz$  ;
- les gains par diffusion du flux se propageant en sens inverse  $+\frac{s}{2} w_R 2 dz$ .

L'équation traduisant les variations d'éclairement dans l'autre sens de propagation s'écrit de manière similaire.

Les coefficients d'absorption et de diffusion de Kubelka-Munk sont alors introduits dans les équations :  $K = 2k$  et  $S = s$ , ce qui conduit aux équations différentielles couplées suivantes :

$$-dw_T = -(S + K) w_T dz + w_R S dz, \quad (\text{III.1})$$

$$dw_R = -(S + K) w_R dz + w_T S dz. \quad (\text{III.2})$$

### III.1.3 Résolution analytique

Soit le système :

$$\begin{cases} -dw_T = -(S + K) w_T dz + w_R S dz & [1] \\ dw_R = -(S + K) w_R dz + w_T S dz & [2] \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Divisons (III.3)[1] par  $w_T$  et (III.3)[2] par  $w_R$  et faisons la somme des deux équations ainsi obtenues, il vient :

$$\frac{dw_R}{w_R} - \frac{dw_T}{w_T} = -2(S + K) dz + \left( \frac{w_T}{w_R} + \frac{w_R}{w_T} \right) S dz, \quad (\text{III.4})$$

qui peut également s'écrire :

$$d \left[ \ln \left( \frac{w_R}{w_T} \right) \right] = -2(S + K) dz + \left( \frac{w_T}{w_R} + \frac{w_R}{w_T} \right) S dz. \quad (\text{III.5})$$

Posons à présent  $r = w_R/w_T$  la réflectance de la couche infinitésimale d'épaisseur  $dz$  considérée. L'équation (III.5) devient :

$$\frac{dr}{r} = \left[ -2(S + K) + \left( \frac{1}{r} + r \right) S \right] dz, \quad (\text{III.6})$$

qui peut également s'écrire :

$$\frac{dr}{r \left[ -2 \left( 1 + \frac{K}{S} \right) + \left( \frac{1}{r} + r \right) \right]} = S dz. \quad (\text{III.7})$$

Posons  $a = 1 + K/S$  et développons, dans l'équation (III.7), le dénominateur du membre de gauche, il vient :

$$\frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S dz. \quad (\text{III.8})$$

La réduction en éléments simples du membre de gauche de l'équation (III.8) permet ensuite d'écrire :

$$\frac{1}{2\sqrt{a^2 - 1}} \left( \frac{1}{r - a - \sqrt{a^2 - 1}} - \frac{1}{r - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right) dr = S dz. \quad (\text{III.9})$$

Posons à présent  $b = \sqrt{a^2 - 1}$  et réécrivons par souci de clarté une dernière fois l'équation différentielle à variables séparées avant intégration membre à membre. Il vient :

$$\left( \frac{1}{r - a - b} - \frac{1}{r - a + b} \right) dr = 2bS dz. \quad (\text{III.10})$$

Les conditions aux limites du système considéré représenté sur la figure III.1 imposent :

- un facteur de réflectance  $\rho_g$  pour  $z = 0$  ;
- un facteur de réflectance  $\rho$  pour  $z = Z$ .

L'intégration de l'équation (III.10) s'écrit donc :

$$\int_{\rho_g}^{\rho} \left( \frac{1}{r - a - b} - \frac{1}{r - a + b} \right) dr = 2bS \int_0^Z dz. \quad (\text{III.11})$$

Le résultat de l'intégration permet d'aboutir à l'expression :

$$\ln \left( \frac{\rho - a - b}{\rho - a + b} \frac{\rho_g - a + b}{\rho_g - a - b} \right) = 2bSZ, \quad (\text{III.12})$$

qui permet d'extraire une expression du facteur de réflectance  $\rho$  :

$$\rho = \frac{(a + b)(\rho_g - a + b) + (b - a)(\rho_g - a - b) \exp(2bSZ)}{(\rho_g - a + b) + (\rho_g - a - b) \exp(2bSZ)}, \quad (\text{III.13})$$

plus communément écrite sous la forme classique :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g (a - b \coth(b S Z))}{a - \rho_g + b \coth(b S Z)}, \quad (\text{III.14})$$

où, pour récapituler :

- $\rho$  = le facteur de réflectance du film étalé sur un support de facteur de réflectance  $\rho_g$  ;
- $\rho_g$  = le facteur de réflectance du support ;
- $\coth(b S Z)$  = la cotangente hyperbolique de  $b S Z$  ;
- $Z$  = l'épaisseur du film ;
- $S$  = le coefficient de diffusion du film ;
- $K$  = le coefficient d'absorption du film ;
- $a = 1 + \frac{K}{S}$  ;
- $b = \sqrt{a^2 - 1}$ .

Ces expressions s'entendent bien sûr à chaque longueur d'onde du domaine spectral considéré.

Lorsque l'échantillon est opaque, c'est-à-dire lorsque son facteur de réflectance  $\rho$  atteint sa valeur limite  $\rho_\infty$  qui ne dépend pas du facteur de réflectance  $\rho_g$  du support, tout se passe comme si l'épaisseur du film  $Z$  tendait vers l'infini, soit :

$$\rho_\infty = \lim_{Z \rightarrow \infty} \rho(Z). \quad (\text{III.15})$$

Le passage à la limite dans l'expression (III.14) permet d'écrire indifféremment :

$$\rho_\infty = a - b \quad \text{ou bien} \quad \rho_\infty = \frac{1}{a + b}, \quad (\text{III.16})$$

ce qui est cohérent avec la définition de  $b = \sqrt{a^2 - 1}$ . Revenons à des expressions plus explicites de  $\rho_\infty$  dans leur dépendance avec les coefficients d'absorption et de diffusion, celles-ci s'écrivent alors :

$$\rho_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \frac{K}{S}} \quad \text{ou bien} \quad \rho_\infty = \frac{1}{1 + \frac{K}{S} + \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \frac{K}{S}}}. \quad (\text{III.17})$$

La propriété évidente des deux expressions équivalentes précédentes (III.17) est la dépendance du facteur de réflectance à l'opacité avec l'unique rapport des coefficients d'absorption et de diffusion  $K/S$ . L'expression réciproque de ce dernier quotient en fonction du facteur de réflectance à l'opacité est souvent nommée *fonction de Kubelka-Munk*. Elle s'écrit :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_\infty)^2}{2 \rho_\infty} \quad (\text{III.18})$$

La simplicité de cette équation a grandement contribué au succès de la modélisation de Kubelka-Munk.

### III.1.4 Correction aux interfaces

La géométrie en rétrodiffusion utilisée pour l'appareil à fibres optiques développé au C2RMF est un cas très particulier (cf. § II.3.1.2, p. 76). La majorité des mesures spectrophotométriques est en effet réalisée sur des appareils à sphère d'intégration. Une fraction de lumière réfléchie spéculairement aux différentes interfaces du système (air  $\rightarrow$  médium, médium  $\rightarrow$  support, etc.) est systématiquement collectée par le système optique d'un spectrophotomètre à sphère d'intégration et elle n'est pas prise en compte par le modèle de Kubelka-Munk.

#### III.1.4.1 Principe et expression de la correction de Saunderson

J.L. Saunderson propose en 1942 dans son article sur la couleur des plastiques colorés [108] la correction aux interfaces qui permet de s'affranchir du défaut précédemment évoqué des montages à sphère d'intégration. Grâce à cette correction, il est en effet possible d'extraire du facteur de réflectance mesuré avec la composante spéculaire incluse  $\rho_m$ , le facteur de réflectance « vrai » ou « interne »  $\rho$  qui intervient dans la modélisation de Kubelka-Munk.

La formule qu'il propose est la suivante :

$$\rho_m = r_1 + (1 - r_1)(1 - r_2) \frac{\rho}{1 - r_2 \rho} . \quad (\text{III.19})$$

Dans cette expression,  $r_1$  est la fraction de lumière incidente réfléchie spéculairement à la surface de l'échantillon. En incidence normale, pour un échantillon plan d'indice de réfraction  $n$  observé à l'air libre, la valeur de  $r_1$  est donnée par la loi de Fresnel :

$$r_1 = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 . \quad (\text{III.20})$$

La fraction de lumière qui pénètre effectivement à l'intérieur de l'échantillon est naturellement  $(1 - r_1)$ . Le terme  $r_2$  désigne la fraction de lumière diffuse, dirigée vers la surface de l'échantillon et réfléchie spéculairement vers l'intérieur à nouveau, ce qui implique que seule la fraction de lumière  $(1 - r_2)$  émerge effectivement de l'échantillon vers le système optique.

#### III.1.4.2 Limites de la correction de Saunderson

Malheureusement, si la correction de Saunderson apporte une amélioration significative à la modélisation de Kubelka-Munk, elle nécessite la détermination de la valeur des coefficients  $r_1$  et  $r_2$ , tâche qui peut se révéler particulièrement complexe.

##### Estimation du coefficient $r_1$

Les plastiques colorés étudiés par Saunderson dans [108] présentent en effet l'avantage d'être constitués d'une matrice plastique blanche dans laquelle sont dissous des *colorants* et non des *pigments*. Saunderson peut donc légitimement considérer la surface de ces échantillons comme optiquement lisse. Dans le cas des couches de peinture,

E.L. Cairns *et al.* font remarquer en 1976 [109] que la très grande majorité des films présentent des pigments à leur surface. Le calcul de  $r_1$  impose dans ce cas de prendre en compte l'influence de ces pigments de surface *via* l'introduction d'un indice de réfraction *effectif* (qui contient l'influence du pigment comme du liant) et *complexe* (puisque le pigment est absorbant). L'effet des pigments et l'effet du liant sont alors confondus et ne peuvent finalement pas être traités séparément. Pour appuyer leur propos, Cairns *et al.* présentent ainsi des mesures du coefficient  $r_1$  obtenues pour des échantillons dont le liant est identique. Les résultats ne sont effectivement pas indépendants du pigment dispersé.

#### Estimation du coefficient $r_2$

Le coefficient  $r_2$  peut également être calculé via les équations de Fresnel mais comme il concerne la fraction de lumière *diffuse*, l'équation correspondante est d'une forme bien plus complexe que celle de l'équation (III.20) utilisée pour évaluer  $r_1$  (cf. F.W. Billmeyer et D.H. Alman, 1973, [110] et P. Callet, 1998, [111] p. 135 et p. 294). Par conséquent, le coefficient  $r_2$  est plus généralement calculé numériquement (cf. C. Witz, 1995, [107]).

Une approximation affine de la dépendance de  $r_2$  avec l'indice de réfraction  $n$  de la matrice contenant les pigments est introduite dans l'article de E.L. Cairns *et al.* (1976, [109]) et permet de s'affranchir de la complexité de l'expression rigoureuse :

$$r_2 = 0,68n - 0,56 \quad (\text{III.21})$$

Les valeurs de  $r_2$  qu'ils obtiennent avec cette expression (III.21) sont en concordance avec celle proposée dès 1942 par J.L. Saunderson dans son article original [108] et déterminée par essais successifs.

### III.1.5 Autres corrections

Le modèle de Kubelka-Munk suppose un rayonnement incident diffus sur l'échantillon. En règle générale, cependant, l'illumination est collimatée. Un certain nombre de modélisations incluent dans les équations, en plus des deux rayonnements diffus de sens opposé identiques à ceux du modèle de Kubelka-Munk, ce rayonnement incident collimaté, dont celle de S.Q. Duntley (1942, [112]). Les modélisations de ce type sont souvent désignées par le terme *modélisation à 3 flux*.<sup>1</sup>

Les matériaux absorbants et diffusants auxquels Duntley s'intéresse sont quant à eux décrits par 8 coefficients :

- 2 coefficients de réflexion, en fait équivalents aux  $r_1$  et  $r_2$  de Saunderson (cf. équation (III.19)) ;
- 2 coefficients d'absorption (un pour la lumière collimatée, un pour la lumière diffuse) ;

1. Pour d'autres utilisations d'un modèle à 3 flux, en l'occurrence dans le domaine de l'étude de poudres pharmaceutiques, on pourra se référer aux articles de T. Burger *et al.* (1997, [113] et [114]).

- 4 coefficients de diffusion (un pour la diffusion de la lumière vers l'avant et un pour la diffusion de la lumière vers l'arrière, et ce pour la lumière collimatée et pour la lumière diffuse).

Le principal handicap de la modélisation de Duntley est la complexité des protocoles expérimentaux nécessaires à l'obtention de ces 8 coefficients. La multiplication de mesures en transmission, en réflexion, spéculaire inclus, puis exclu s'accompagne d'expressions analytiques transcendentes qui ne permettent pas une utilisation de routine de cette modélisation.

De plus, les travaux de Duntley s'inscrivent dans le développement dans les années 1940 de l'industrie plastique. Les protocoles expérimentaux qu'il propose sont donc pensés pour des mesures sur des échantillons de plastique peu fragiles. En particulier, les étapes nécessaires à l'obtention des 8 coefficients incluent des mesures de facteur de réflectance sur des échantillons disposés dans un bain d'huile pour éviter les discontinuités d'indice (mesure des coefficients de réflexion  $r_1$  et  $r_2$  par exemple), à l'évidence incompatibles avec les matériaux des œuvres d'art.

## III.2 Liens avec des théories plus complexes

Le modèle de Kubelka-Munk s'apparente à une description de type « bilan thermodynamique » de la propagation de la lumière au sein des milieux absorbants et diffusants. Un certain nombre d'auteurs ont tenté une approche plus « optique » de cette dernière, incluant notamment des considérations angulaires absentes dans le modèle de Kubelka-Munk.

Ces descriptions n'en demeurent pas moins similaires sur la forme. En effet, dans tous les cas, elles reposent sur un bilan des flux de lumière au sein d'une couche infinitésimale dont les propriétés optiques sont déterminées par un certain nombre de grandeurs.

### III.2.1 L'équation de transfert radiatif (ETR)

L'équation de transfert radiatif dans le cadre de la diffusion multiple incohérente est établie par S. Chandrasekhar en 1960 [115].

#### III.2.1.1 Mise en équation dans le cadre de la diffusion multiple incohérente

Les notations sont les suivantes (cf. figure III.2) :

- $W_T^j(z)$  et  $W_R^j(z)$  désignent les éclaircissements collimatés dans la direction de propagation  $\vec{u}^j(\theta^j, \varphi^j)$  respectivement dans le sens des  $z$  décroissants et croissants ;
- $w_T(z)$  et  $w_R(z)$  désignent les éclaircissements diffus par unité d'angle solide dans la direction de propagation  $\vec{u}^j(\theta^j, \varphi^j)$  respectivement dans le sens des  $z$  croissants et décroissants ;

- $p(\vec{u}', \vec{u})$  est la fonction de phase qui décrit la quantité de lumière diffusée dans la direction  $\vec{u}$  pour une lumière incidente qui provient de la direction  $\vec{u}'$  ;
- $k$  et  $s$  sont les coefficients d'absorption et de diffusion précédemment évoqués dans ce manuscrit.

Le milieu de suspension des particules est non-absorbant, le bilan est exprimé pour une longueur d'onde donnée.

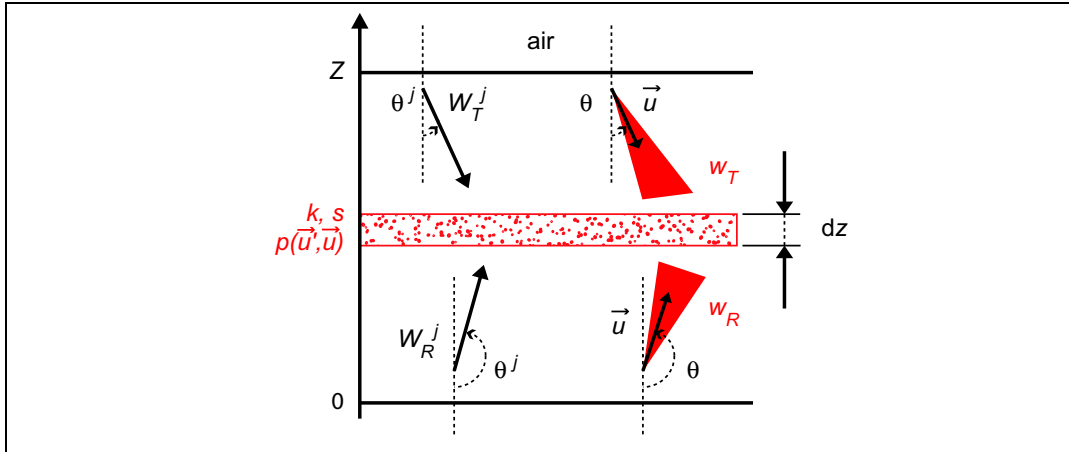


FIG. III.2 – Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante ; définition des grandeurs caractéristiques de l'ETR

Intéressons-nous, pour une tranche élémentaire d'épaisseur  $dz$ , aux rayonnements collimaté et diffus dans la direction des  $z$  décroissants :

- l'éclairement collimaté dans la direction  $\vec{u}^j$  diminue par absorption et diffusion, soit

$$-dW_T^j(z) = -(s + k) \frac{W_T^j(z)}{|\cos \theta^j|} dz ; \quad (\text{III.22})$$

- l'éclairement diffus par unité d'angle solide  $w_T(z)$  dans la direction  $\vec{u}(\theta, \varphi)$  diminue par absorption et diffusion, soit

$$-dw_T(z) = -(s + k) \frac{w_T(z)}{|\cos \theta|} dz \dots ; \quad (\text{III.23})$$

- l'éclairement diffus par unité d'angle solide  $w_T(z)$  dans la direction  $\vec{u}(\theta, \varphi)$  augmente par diffusion des éclaircements collimatés qui proviennent de la direction  $\vec{u}^j(\theta^j, \varphi^j)$  (terme de diffusion simple), soit

$$\dots + \frac{s}{4\pi} \sum_j \frac{W_T^j(z)}{|\cos \theta^j|} p(\vec{u}^j, \vec{u}) dz \dots ; \quad (\text{III.24})$$

- l'éclairement diffus par unité d'angle solide  $dw_T(z)$  dans la direction  $\vec{u}(\theta, \varphi)$  augmente par diffusion des éclairissements diffus qui proviennent de la direction  $\vec{u}_1(\theta_1, \varphi_1)$  (terme de diffusion multiple), soit

$$\dots + \frac{s}{4\pi} \int_{4\pi_{\text{str}}} \frac{w(\vec{u}_1, z)}{|\cos \theta|} p(\vec{u}_1, \vec{u}) d\Omega_1 dz. \quad (\text{III.25})$$

Les équations qui gouvernent la propagation des rayonnements collimaté et diffus dans la direction des  $z$  croissants s'écrivent de manière similaire à un signe – près.

### III.2.1.2 Résolution de l'ETR

Un certain nombre d'étapes intermédiaires sont nécessaires avant d'envisager la résolution numérique de l'ETR.

1. La théorie de Mie permet de calculer, à chaque longueur d'onde, les sections efficaces d'absorption et de diffusion d'une particule isolée, ainsi que sa fonction de phase. Ce calcul nécessite *a priori* de supposer la particule sphérique et de connaître sa taille et son indice de réfraction complexe relatif au milieu de suspension. Il a néanmoins été généralisé à des particules non-sphériques de géométrie simple (sphères à gradient d'indices, ellipsoïdes, cylindres, etc.).
2. Dans le cadre de la diffusion multiple incohérente (milieu suffisamment dilué), les sections efficaces d'absorption et de diffusion permettent de calculer les coefficients  $k$  et  $s$ , une fois connu le nombre de particules par unité de volume. Ce calcul nécessite *a priori* de supposer toutes les particules identiques. Il est toutefois possible de tenir compte de la dispersion de la forme des particules en faisant intervenir une densité de probabilité pour la taille des particules (J.J. Joshi *et al.*, 2001, [116]) ou pour leurs formes.
3. Les grandeurs macroscopiques caractéristiques de la couche absorbante et diffusante étudiée (épaisseur, coefficients de réflexion à l'interface air → médium, comportement optique du support) fournissent les conditions aux limites.

Une fois ces grandeurs connues, la résolution généralement numérique de l'ETR peut être envisagée. Plusieurs méthodes sont disponibles, dont certaines nécessitent des hypothèses supplémentaires et permettent des simplifications.

### Méthodes bidirectionnelles

#### Méthode à $N$ flux

Cette approche permet de s'affranchir de la forme intégro-différentielle de l'ETR grâce à une discrétisation angulaire sur  $N$  canaux. Les équations couplées du système ne sont plus que différentielles. La précision augmente avec le nombre de canaux choisis, ainsi que la dimension matricielle du système à résoudre numériquement. La simplification usuelle (cf. P.S. Mudgett et L.W. Richards, 1971, [117]) consiste à supposer l'isotropie azimutale : les grandeurs impliquées sont supposées indépendantes de l'angle  $\varphi$ . La discrétisation ne se fait que selon l'angle  $\theta$ , ce qui allège considérablement la résolution



numérique du système.

#### Méthode des ordonnées discrètes

Cette approche lève l'hypothèse de l'isotropie azimutale (en  $\varphi$ ). Les éclairagements diffus au sein de la couche sont développés en série de Fourier et la fonction de phase en harmoniques sphériques ce qui évite d'avoir à échantillonner selon l'angle  $\varphi$ . La discrétisation en  $\theta$  est quant à elle conservée (cf. K. Stamnes *et al.*, 1988, [118]).

#### Méthode de la fonction auxiliaire

Cette approche évite toute discrétisation angulaire. Une fonction auxiliaire est introduite dans l'ETR puis décomposée en harmoniques sphériques. L'ETR devient un système d'équations intégrales soluble numériquement (cf. M. Elias et G. Elias, 2002, [119] et L. Simonot, 2002, [73]).

#### Méthode à 4 flux

Cette méthode introduite en 1984 par B. Maheu *et al.* ([120], [121] et [122]) consiste à intégrer les luminances dans un demi-espace pour la lumière diffuse. Seuls les éclairagements diffus totaux sont donc considérés, de sorte qu'il est possible d'établir un système d'équations différentielles. Les deux équations sur la lumière collimatée sont en revanche conservées. Cette modélisation est particulièrement adaptée aux mesures par sphère d'intégration.

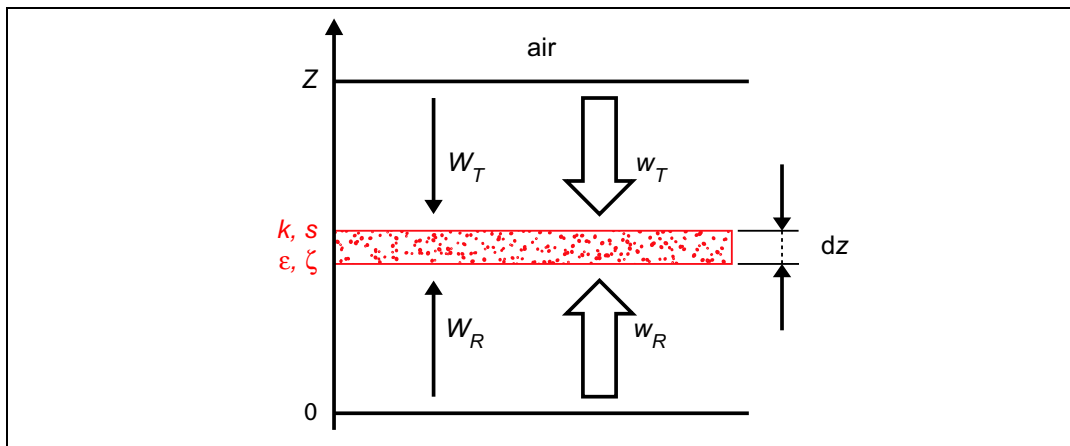


FIG. III.3 – Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante ; définition des grandeurs caractéristiques du modèle à 4 flux

Les notations sont les suivantes (cf. figure III.3) :

- $W_T$  et  $W_R$  désignent les éclairagements collimatés respectivement dans le sens des  $z$  décroissants et croissants, l'incidence est supposée normale ;
- $w_T$  et  $w_R$  désignent les éclairagements diffus respectivement dans le sens des  $z$  croissants et décroissants.

Le bilan énergétique est similaire à celui établi pour l'ETR dans le cas général. Pour une tranche élémentaire d'épaisseur  $dz$  :

- les éclairements collimatés diminuent par absorption et diffusion ;
- les éclairements diffus diminuent par absorption et diffusion ;
- les éclairements diffus augmentent par diffusion des éclairements collimatés (terme de diffusion simple) ;
- les éclairements diffus augmentent par diffusion des éclairements diffus (terme de diffusion multiple).

Le système d'équations s'écrit donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} -dW_T = -(s+k)W_T dz \quad [1] \\ dW_R = -(s+k)W_R dz \quad [2] \\ -dw_T = -(s+k)w_T \varepsilon dz + s\varepsilon\zeta w_T dz + s\varepsilon(1-\zeta)w_R dz \\ \quad + s\zeta W_T dz + s(1-\zeta)W_R dz \quad [3] \\ dw_R = -(s+k)w_R \varepsilon dz + s\varepsilon\zeta w_R dz + s\varepsilon(1-\zeta)w_T dz \\ \quad + s\zeta W_R dz + s(1-\zeta)W_T dz \quad [4] \end{array} \right. \cdot \quad (\text{III.26})$$

Dans ce système d'équations, deux paramètres ont été introduits :

- $\varepsilon$  permet de tenir compte de la distance moyenne parcourue par la lumière diffuse ( $\varepsilon = 1$  pour la lumière collimatée,  $\varepsilon = 2$  pour la lumière diffuse ; cf. § III.1.2) ;
- $\zeta$  exprime le taux de diffusion vers l'avant, il peut être calculé grâce à la théorie de Mie, il vaut  $1/2$  dans le cas d'une diffusion isotrope.

### Méthode à 2 flux : retour au modèle de Kubelka-Munk

Le système d'équations différentielles couplées de Kubelka-Munk (III.3) peut être retrouvé à partir du modèle à 4 flux (III.26) en considérant les éclairements collimatés nuls ( $W_T = 0$  et  $W_R = 0$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} -dw_T = -(s+k)w_T \varepsilon dz + s\varepsilon\zeta w_T dz + s\varepsilon(1-\zeta)w_R dz \quad [1] \\ dw_R = -(s+k)w_R \varepsilon dz + s\varepsilon\zeta w_R dz + s\varepsilon(1-\zeta)w_T dz \quad [2] \end{array} \right. \cdot \quad (\text{III.27})$$

Les coefficients de  $K$  et  $S$  de Kubelka-Munk sont alors liés aux paramètres  $k$ ,  $s$ ,  $\varepsilon$  et  $\zeta$  par les relations suivantes :

- $K = \varepsilon k$  avec  $\varepsilon = 2$  car les éclairements diffus sont orthotropes ;
- $S = \varepsilon(1-\zeta)s$  avec  $\varepsilon = 2$  et  $\zeta = 1/2$  car le processus de diffusion est parfaitement isotrope.

### III.2.2 Intérêt théorique et pratique du modèle de Kubelka-Munk

La section précédente met en évidence les liens entre le modèle *a priori* phénoménologique de Kubelka-Munk et des descriptions plus précises des flux lumineux au

sein des milieux absorbants et diffusants. Les coefficients d'absorption et de diffusion  $K$  et  $S$  de Kubelka-Munk peuvent être reliés aux sections efficaces d'absorption et de diffusion définies dans le cadre théorique de la diffusion multiple incohérente (cf. B.J. Brinkworth, 1972, [123]).

En règle générale, les approches choisies pour traiter les problèmes de transfert radiatif dans les milieux absorbants et diffusants consistent tout d'abord à proposer un modèle qui repose sur un certain nombre d'hypothèses concernant les particules en suspension. De façon à limiter les temps de calcul lors de la résolution de l'équation de transfert radiatif, un certain nombre de simplifications sont en effet introduites dans ces modèles. Les particules en suspension sont par exemple supposées identiques, ou l'absorption est négligée par rapport à la diffusion, etc. Ces simplifications sont ensuite validées par la concordance entre les résultats numériques et les expériences.

La théorie de Kubelka-Munk est une approche différente. Elle permet de ne pas avoir à proposer ce type de simplifications pour les composants de la matière picturale. Son approche est macroscopique : les aspects microscopiques (tailles et formes des grains de pigments notamment) sont volontairement laissés de côté. Nous avons cependant pu constater que la matière picturale est un milieu complexe. Le modèle de Kubelka-Munk peut donc apparaître comme une simplification très grossière de ce milieu.

Les nombreuses techniques picturales utilisées par les artistes au cours du temps sont caractérisées par des matières picturales très différentes les unes des autres. Certaines techniques sont en effet définies par une peinture très transparente donc très peu chargée en pigments (glacis, aquarelle), d'autres au contraire par un milieu opaque et concentré (gouaches, tempera, encaustique). Notre recherche se veut unificatrice dans son traitement de la matière picturale : ce qui est applicable pour une technique doit pouvoir l'être pour une autre.

Le modèle de Kubelka-Munk, parce qu'il ne s'appuie pas *a priori* sur une représentation microscopique des couches picturales, permet cette modélisation unificatrice des différentes techniques picturales.

De plus, à moins de disposer *a priori* d'informations précises sur la composition de la matière picturale (nature des pigments, tailles et formes des particules, nombre de particules par unité de volume, etc.), obtenues par d'autres techniques analytiques potentiellement invasives (coupe transversale d'un prélèvement observée en microscopie électronique à balayage par exemple), seul le modèle de Kubelka-Munk permet de décrire la couche picturale. L'utilisation de l'équation de transfert radiatif n'est possible que si l'ensemble de ces informations est connu. Dans ce dernier cas seulement, elle constitue une description plus riche de la matière picturale (quantification des flux diffus et collimatés notamment, ainsi que de leur dépendance angulaire).

D'autres auteurs exploitent cet aspect unificateur du modèle de Kubelka-Munk. Parmi ceux-ci peut être évoquée l'équipe de L.E. McNeil (cf. L.E. McNeil et R.H.

French, 2000, [124] et L.E. McNeil *et al.*, 2001, [125]) qui s'intéresse à l'étude de peintures commerciales. Leur approche consiste à ne pas chercher à décrire les milieux diffusants par des modèles qui, selon eux, imposent des simplifications incompatibles avec la complexité des peintures réelles (tailles et formes variables des particules, etc.). La simplicité des expressions analytiques qui découlent du modèle de Kubelka-Munk permet ensuite de multiplier les échantillons et les mesures. Les liens établis entre les paramètres phénoménologiques caractéristiques de ce modèle ( $K$  et  $S$ ) et les grandeurs physiques définies dans le cadre théorique de la diffusion multiple autorisent quant à eux des interprétations quantitatives sur les régimes de diffusion mis en jeu (poids de la diffusion simple notamment).

### III.3 Conclusion partielle

Les couches picturales sont des milieux complexes dans lesquels le parcours de la lumière ne peut pas être décrit simplement. Une modélisation est nécessaire pour tenir compte de toutes les interactions rayonnement/matière subies par les photons au fur et à mesure de leur progression dans les couches picturales.

Parmi les nombreuses modélisations proposées dans ce domaine, la théorie de Kubelka-Munk est probablement l'une des plus simples. Elle considère les milieux absorbants et diffusants de manière macroscopique, c'est-à-dire non pas comme un milieu hétérogène (dispersion de discontinuités optiques dans une matrice transparente), mais comme un milieu homogène auquel sont attribués un *coefficient d'absorption*  $K$  et un *coefficient de diffusion*  $S$ .

Dans l'article original de Kubelka et Munk, ces coefficients phénoménologiques ne sont *a priori* pas directement définis via les propriétés optiques des matériaux constitutifs du milieu considéré. Néanmoins, certains auteurs ont établi *a posteriori* un certain nombre de relations entre ces coefficients et les sections efficaces d'absorption et de diffusion définies dans le cadre théorique de la diffusion multiple incohérente (cf. B.J. Brinkworth, 1972, [123]).

Les couches picturales ne sont pas seulement des milieux complexes, elles sont aussi d'une grande diversité. Certaines techniques picturales reposent en effet sur des peintures très peu chargées en pigments (glacis, aquarelle); d'autres supposent au contraire des peintures très opaques (tempera, gouache). Dans notre approche, le choix d'un modèle pour décrire le comportement optique des couches picturales se doit de permettre son application à cette grande variété de techniques, sans qu'il ne soit d'ailleurs forcément possible d'accéder *a priori* à des informations précises sur la constitution microscopique de la matière picturale (taille, forme, et nature des grains de pigments, etc.). Dans ce cadre, le modèle de Kubelka-Munk, précisément parce qu'il ne prétend pas décrire microscopiquement les couches de peinture, est vraisemblablement le choix le plus judicieux.

Le modèle de Kubelka-Munk suppose néanmoins un nombre important d'hypo-

thèses et de simplifications. À défaut de justifier ces dernières de manière théorique, leur validité doit être vérifiée par les expériences. Cette validation expérimentale fait l'objet des chapitres suivants.

Le cas des mélanges de pigments est traité dans les chapitres IV et V. Le modèle est validé puis utilisé pour évaluer les proportions des différents composants d'un mélange de pigments ou de peintures.

Le chapitre VI porte sur l'utilisation du modèle de Kubelka-Munk pour évaluer la concentration en pigment d'une peinture donnée.



---

## Chapitre IV

# Mélanges de pigments purs, secs et en poudre

---

### Sommaire

---

IV.1	Les mélanges de couleurs . . . . .	110
IV.1.1	Mélanges additifs . . . . .	110
IV.1.2	Mélanges soustractifs . . . . .	112
IV.2	Modélisation . . . . .	113
IV.2.1	Rappel : présentation du modèle . . . . .	113
IV.2.2	Cas des mélanges . . . . .	114
IV.3	Étude de mélanges de pigments en poudre . . . . .	119
IV.3.1	Principe . . . . .	119
IV.3.2	Échantillons expérimentaux . . . . .	122
IV.3.3	Mesures spectrophotométriques . . . . .	124
IV.3.4	Traitement des mesures . . . . .	125
IV.3.5	Conclusions . . . . .	128
IV.4	Application sur une œuvre . . . . .	129
IV.4.1	Éléments de l'histoire de l'œuvre . . . . .	129
IV.4.2	Les carnations dans les œuvres des Primitifs Italiens . . . . .	131
IV.4.3	Méthode d'identification d'un pigment unique par spectro- photométrie . . . . .	133
IV.4.4	Évaluation de la proportion de vermillon par microscopie optique . . . . .	133
IV.4.5	Apport de l'étude des mélanges de pigments en poudre . . . . .	136
IV.5	Conclusion partielle . . . . .	140

---





Nous avons vu dans le chapitre II que seule l'identification d'un pigment unique au sein d'une couche picturale peut à l'heure être considérée comme une application de routine de la spectrophotométrie à l'étude des matériaux du patrimoine. La mesure de couleur n'apporte donc pour l'instant qu'une information « qualitative » sur la nature du pigment présent sur un objet peint.

Les couches picturales sont cependant des milieux bien plus complexes que les seuls pigments purs utilisés pour constituer la banque de données : les pigments sont parfois mélangés et dispersés dans un liant. Nous nous proposons dans ce chapitre IV de tenir compte de cette première caractéristique des couches picturales ; l'effet de l'adjonction de liant fait l'objet du chapitre VI.

Nous allons donc tenter d'introduire une dose de quantitatif dans le traitement des mesures de spectrophotométrie de façon à calculer des proportions relatives de pigments présents dans un mélange. Pour ce faire, nous disposons des outils de modélisation décrits dans le chapitre III.

Ce quatrième chapitre se propose donc de présenter les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des mélanges de pigments par spectrophotométrie.

Dans un premier temps, les différentes techniques de mélanges de couleurs seront présentées (section IV.1 : **Les mélanges de couleurs**, p. 110) et illustrées par certaines techniques picturales.

Parmi ces techniques de mélanges de couleurs, la plus courante est celle des mélanges de pigments, habituellement désignée par le terme *mélange soustractif complexe*. Pour décrire quantitativement la couleur de ce type de mélanges, une modélisation est nécessaire (section IV.2 : **Modélisation**, p. 113). Le modèle de Kubelka-Munk, présenté en détail dans le chapitre III permettra ici d'établir une loi des mélanges de pigments. Le choix du modèle de Kubelka-Munk pour décrire la couleur des mélanges de pigments sera validé par une étude réalisée sur des échantillons de pigments en poudre (section IV.3 : **Étude de mélanges de pigments en poudre**, p. 119). Les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments en poudre seront calibrés sur une première série de mélanges et les valeurs obtenues seront testées « en aveugle » sur une seconde série.

Enfin, ces premiers résultats quantitatifs sur la caractérisation des mélanges de pigments seront appliqués à un tableau italien du XV<sup>e</sup> siècle, la *Vierge de l'Annonciation* de Giovanni di Paolo (section IV.4 : **Application sur une œuvre**, p. 129).

## IV.1 Les mélanges de couleurs

Les mélanges de couleurs sont gouvernés par un certain nombre de lois. Il est donc possible, dans certaines conditions, de prévoir la couleur qui résulte d'un mélange de couleurs élémentaires. Réciproquement, il est également possible de déduire de cette couleur résultante des informations sur les couleurs élémentaires qui la composent.

Il existe plusieurs méthodes de mélanges de couleurs. Chacune est gouvernée par des lois distinctes qui sont respectées dans la majorité des cas. Nous nous proposons dans cette section de présenter ces différentes techniques de mélanges de couleurs et les lois qui gouvernent chacune d'elles.

### IV.1.1 Mélanges additifs

La méthode la plus simple pour mélanger des couleurs, en termes de lois physiques, ne consiste pas du tout à mélanger des *matériaux* colorés, mais au contraire à mélanger des *lumières* colorées. Cela peut être fait de différentes manières :

- des lumières colorées provenant de différentes lampes peuvent être superposées sur un écran blanc ;
- un disque tournant divisé en plusieurs portions colorées différemment peut être mis en rotation de façon à ce qu'une seule couleur soit perçue ;
- de petites surfaces colorées différemment peuvent être placées les unes à côté des autres et observées à grande distance de façon à ce que l'œil ne puisse plus les séparer.

Dans ces deux derniers cas, le mélange est dû à la superposition de plusieurs signaux colorés sur les récepteurs de la rétine. Il ne s'agit donc pas à proprement parler d'un phénomène physique, mais plutôt psycho-physiologique, en l'occurrence lié aux résolutions respectivement temporelle et spatiale de l'œil humain.

Les premières expériences de mélanges additifs sont très anciennes. Newton réalise l'analyse de la lumière blanche par un prisme en 1665 (1730, [3]). Selon lui, cette dernière se compose d'un spectre continu de radiations monochromatiques :

« Light itself is a heterogeneous mixture of differently refrangible rays »,  
Newton (1665).

Vraisemblablement influencé par son intérêt pour les harmonies musicales, Newton s'inspire des sept notes d'une gamme musicale pour déterminer arbitrairement sept couleurs primaires : le rouge (780 nm), l'orangé (600 nm), le jaune (580 nm), le vert (500 nm), le bleu (470 nm), l'indigo (440 nm) et le violet (380 nm). Newton réalise par la suite la synthèse de la couleur blanche en faisant tourner à grande vitesse un disque divisé en sept secteurs colorés (rouge, orange, jaune, vert, bleu, indigo, violet) éclairé en lumière blanche.

Le physicien écossais James Clerk Maxwell met au point à la fin des années 1850 le principe de trichromie en s'inspirant des travaux de Thomas Young et Hermann von Helmholtz. Selon cette théorie, toute couleur peut être produite à partir de la superposition sur l'œil de trois radiations monochromatiques judicieusement choisies :

le rouge, le vert et le bleu.

Parallèlement, Grassmann établit en 1853 [87] le postulat de trivariance visuelle (ou première loi de la colorimétrie). Cette loi repose sur la notion d'équivalence de sensations visuelles : n'importe quelle couleur  $C$  peut-être obtenue en mélangeant trois couleurs primaires  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  correctement choisies dans des proportions convables :

$$C \equiv c_1 P_1 + c_2 P_2 + c_3 P_3. \quad (\text{IV.1})$$

Il est important de noter que la couleur du mélange perçue par deux observateurs normaux différents sera en général différente, mais les plages colorées à comparer paraîtront identiques. D'autre part,  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  étant fixées, leur mélange ne permet pas d'obtenir n'importe quelle couleur : il peut être alors nécessaire de modifier le choix des primaires, ou d'en augmenter le nombre.

Les couleurs primaires les plus judicieuses<sup>1</sup> de la synthèse additive sont le rouge, le vert et le bleu. Les couleurs secondaires de la synthèse additive sont les suivantes (cf. figure IV.1) :

- les jaunes sont obtenus en mélangeant du rouge et du vert ;
- les cyans sont obtenus en mélangeant du vert et du bleu ;
- les magentas sont obtenus en mélangeant du bleu et du rouge.

Le mélange additif de deux couleurs complémentaires (jaune et bleu par exemple) donne du blanc (addition de flux sur un écran blanc) ou un gris neutre (cas du disque tournant).

L'éclairage théâtral fonctionne sur la base de la synthèse additive des couleurs, de même que la télévision ou l'affichage des écrans d'ordinateurs. Dans le domaine de l'histoire de l'art, les travaux scientifiques sur la synthèse additive des couleurs au XIX<sup>e</sup> siècle influencent considérablement les peintres de l'époque. Parmi ces derniers, Georges Seurat (1859-1891) s'inspire des travaux de Grassmann et de M.E. Chevreul (1869, [17]) pour établir la méthode du *Divisionnisme*. Camille Pissarro (1831-1903) qui découvre la technique de Seurat, écrit à ce sujet :

« Substituer le mélange optique au mélange des pigments. Autrement dit la décomposition des tons en leurs éléments constructifs. Parce que le mélange optique suscite des luminosités beaucoup plus intenses que le mélange des pigments. », Pissarro (1862).

Seurat pêche cependant sans doute par excès de zèle dans sa volonté d'intégrer les théories optiques de son époque dans son travail (cf. A. Lee, 1987, [126] et D. Bomford, 1995, [10]). Il ne se contente pas de réaliser ses mélanges de couleurs grâce à des mélanges optiques et non grâce à des mélanges de pigments, il tente également d'intégrer les lois du contraste simultané des couleurs de Chevreul :

« Deux objets juxtaposés, mais diversement colorés, n'apparaissent pas sous leur couleur respective, mais d'une teinte résultant de l'influence de

---

1. Par le terme *judicieuses*, nous entendons les couleurs primaires qui permettent d'obtenir par mélange le plus grand nombre de couleurs.

la couleur de l'autre objet. », Chevreul (1869).

Seurat s'obstine donc à utiliser simultanément mélange optique des couleurs grâce à une touche pointilliste sur ses œuvres et majoration des contrastes par juxtaposition de couleurs complémentaires (cf. J. Gage, 1987, [127]). Le résultat est quasiment opposé au but qu'il poursuit : un magenta et un vert juxtaposés s'animent l'un l'autre (Chevreul), mais leur mélange optique forme un gris neutre (Grassmann).

#### IV.1.2 Mélanges soustractifs

Le terme *mélange additif* décrit le processus qui consiste à produire une couleur en ajoutant des radiations de longueur d'onde différentes. Le terme *mélange soustractif* fait donc référence à la soustraction de certaines longueurs d'onde dans le spectre d'une source lumineuse.

##### IV.1.2.1 Mélanges soustractifs simples

Parmi les phénomènes qui permettent de retirer certaines longueurs d'onde du spectre d'émission d'une source, les plus récurrents dans ce manuscrit sont bien évidemment l'absorption et la diffusion. Selon F.W. Billmeyer et M. Saltzman [128], le mélange pour lequel la soustraction n'est due qu'à des phénomènes d'absorption est désigné par le terme *mélange soustractif simple*. Le terme *mélange soustractif complexe* est utilisé quand la diffusion entre également en jeu.

Le principe de trivariance visuelle est valable également en synthèse soustractive simple. Les couleurs primaires les plus judicieuses sont le jaune, le cyan et le magenta :

- les verts sont obtenus en mélangeant du jaune et du cyan ;
- les bleus sont obtenus en mélangeant du cyan et du magenta ;
- les rouges sont obtenus en mélangeant du magenta et du jaune.

Le mélange soustractif de deux couleurs complémentaires (vert et magenta par exemple) donne du noir (ou au moins un gris neutre). La relation évidente entre la synthèse additive et la synthèse soustractive complexe est représentée sur la figure IV.1 : les primaires les plus judicieuses de l'une sont les complémentaires de l'autre, et vice versa. La couleur d'un mélange soustractif simple est décrit par les lois de Beer et de Lambert puisque seule l'absorption intervient dans la production de la couleur (cf. § B.1.3.1).

La synthèse soustractive simple est utilisée notamment en photographie ou dans l'industrie des plastiques transparents.

##### IV.1.2.2 Mélanges soustractifs complexes

Bien évidemment, la méthode la plus courante pour mélanger des couleurs est la plus complexe en termes de lois physiques. Elle intervient quand les substances colorées qui sont mélangées absorbent et diffusent la lumière qui les éclaire. F.W. Billmeyer et M. Saltzman [128] désignent ce type de mélanges par le terme *soustractifs*

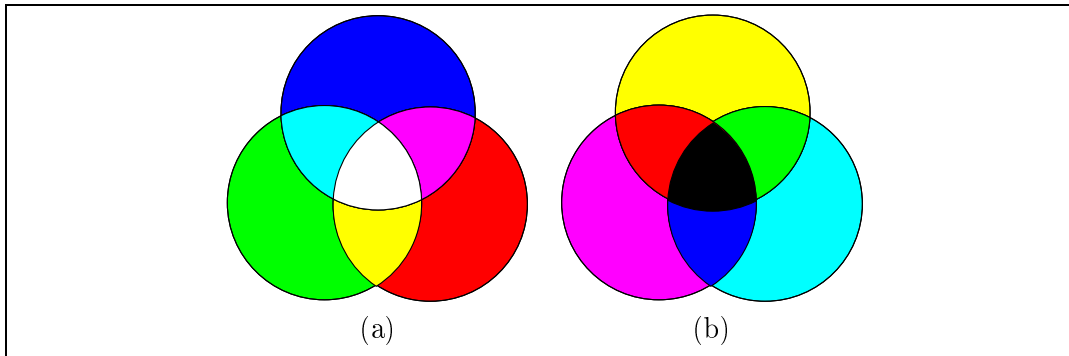


FIG. IV.1 – Synthèses additive (a) et soustractive simple (b)

*complexes*. Les mélanges de pigments dans les couches picturales des œuvres d'art relèvent de cette catégorie. Ils font l'objet des sections suivantes de ce manuscrit.

## IV.2 Modélisation de la propagation de la lumière au sein d'une couche picturale : le modèle de Kubelka-Munk

Nous avons évoqué dans le chapitre III les différentes modélisations qui permettent de décrire le parcours de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants que sont les couches picturales. Dans le cadre de notre recherche, nous ne connaissons pas *a priori* les caractéristiques des couches picturales que nous sommes amenés à étudier. Dans les conditions, nous avons vu que le modèle de Kubelka-Munk est celui qui convenait le mieux.

### IV.2.1 Rappel : présentation du modèle

La présentation exhaustive du modèle de Kubelka-Munk dans le chapitre III (cf. § III.1, p. 91) est synthétisée ici rapidement. La géométrie usuelle est présentée sur la figure IV.2.

Dans le cadre du modèle de Kubelka-Munk, le facteur de réflectance  $\rho$  à une longueur d'onde donnée d'une telle couche absorbante et diffusante s'exprime de la façon suivante :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g (a - b \coth(bSZ))}{a - \rho_g + b \coth(bSZ)}, \quad (\text{IV.2})$$

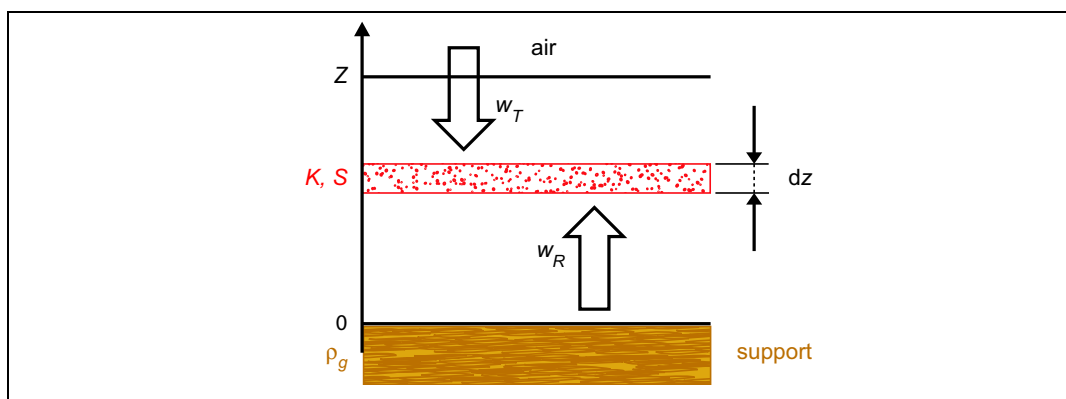


FIG. IV.2 – Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante ; définition des grandeurs caractéristiques du modèle de Kubelka-Munk

où, pour récapituler :

- $\rho$  = le facteur de réflectance du film étalé sur un support de facteur de réflectance  $\rho_g$  ;
- $\rho_g$  = le facteur de réflectance du support ;
- $\coth(b S Z)$  = la cotangente hyperbolique de  $b S Z$  ;
- $Z$  = l'épaisseur du film ;
- $S$  = le coefficient de diffusion du film ;
- $K$  = le coefficient d'absorption du film ;
- $a = 1 + \frac{K}{S}$  ;
- $b = \sqrt{a^2 - 1}$ .

Lorsque l'échantillon est opaque, c'est-à-dire lorsque son facteur de réflectance  $\rho_\infty$  ne dépend pas du facteur de réflectance  $\rho_g$  du support, les coefficients  $K$  et  $S$  sont liés à  $\rho_\infty$  par la relation suivante :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_\infty)^2}{2 \rho_\infty} \quad (\text{IV.3})$$

La simplicité de cette équation (aussi nommée *fonction de Kubelka-Munk*) a grandement contribué au succès de cette modélisation.

## IV.2.2 Cas des mélanges

Le modèle de Kubelka-Munk tel qu'il est présenté dans la section précédente décrit macroscopiquement une peinture par deux coefficients  $K$  et  $S$ . Nous nous intéressons dans cette section au mélange de deux peintures décrites dans le cadre de ce modèle.

### IV.2.2.1 Hypothèse linéaire

#### Principe

Nous nous intéressons au mélange de deux peintures (ou de deux poudres) telles qu'il n'existe pas de réaction chimique ou physico-chimique entre les composants. Les deux composants sont désignés par les chiffres 1 et 2 :  $K_1$  et  $K_2$  sont leurs coefficients d'absorption respectifs,  $S_1$  et  $S_2$  leurs coefficients de diffusion respectifs. Soient  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations relatives respectives en volume :  $c_1 + c_2 = 1$ .

Les liants des peintures 1 et 2 sont supposés miscibles et d'indices de réfraction égaux. Le mélange est supposé se réaliser sans contraction.

Dans ce cadre, nous pouvons utiliser pour cette étude l'hypothèse linéaire formulée en 1949 par D.R. Duncan [129] pour les coefficients de Kubelka-Munk. Pour un mélange de  $n$  pigments, les relations de Duncan s'écrivent :

$$K_M = c_1 K_1 + c_2 K_2 + \dots + c_n K_n \quad (\text{IV.4})$$

pour le coefficient d'absorption, et :

$$S_M = c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots + c_n S_n \quad (\text{IV.5})$$

pour le coefficient de diffusion, avec

$$c_1 + c_2 + \dots + c_n = 1, \quad (\text{IV.6})$$

puisqu'il s'agit de proportions *relatives*.

L'utilisation récurrente du rapport  $K/S$  dans le modèle de Kubelka-Munk fait que ces relations (IV.4) et (IV.5) sont très souvent résumées dans la littérature (cf. G. Champetier et H. Rabaté, 1962, [130] p. 264) sous la forme :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + \dots + c_n K_n}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots + c_n S_n}. \quad (\text{IV.7})$$

#### Limites

Duncan admet les relations précédentes (IV.4) et (IV.5) *a priori*, sans les justifier outre mesure. Leur établissement nécessite cependant certaines restrictions.

Les liants sont supposés miscibles. S'ils ne le sont pas, la peinture obtenue par mélange est une émulsion : les surfaces de séparation entre les deux milieux peuvent créer des réflexions dont il faudrait en toute rigueur tenir compte. Pour un système de ce genre, le coefficient de diffusion  $S_M$  du mélange est plus grand que ne l'indique l'équation (IV.5).

Dans le cas où les liants sont effectivement miscibles, si leurs indices de réfraction diffèrent, l'indice de réfraction du mélange prend une valeur intermédiaire. Les coefficients de diffusion  $S_i$  des différents composants du mélange sont modifiés.

Les restrictions aux équations de Duncan ne sont pas purement optiques, mais également mécaniques. Le mélange est ainsi supposé se réaliser sans contraction. Le cas d'un mélange d'un pigment de granulométrie très fine avec un pigment de granulométrie très grossière peut mettre en défaut cette hypothèse: les grains les plus petits peuvent se loger entre les plus grands et le volume résultant est moindre que la somme des volumes des deux composants.

D'autres phénomènes peuvent fausser les équations proposées par Duncan :

- adsorption des grains fins par les grains plus gros ;
- broyage lors du mélange ;
- disparition de certaines interfaces ;
- inhomogénéité spatiale des proportions relatives de pigments, etc.

Une observation au microscope optique ou électronique à balayage de coupes de peintures permet en effet d'aboutir assez rapidement à la conclusion que la répartition des différents composants d'un mélange de pigment est rarement homogène. Si les proportions relatives des pigments varient d'un point à un autre, les équations de Duncan (IV.4) et (IV.5) sont fausses à grande échelle : il est nécessaire de décomposer le film pictural en domaines élémentaires suffisamment petits pour qu'à l'intérieur de chacun d'eux les concentrations des divers pigments puissent être considérées constantes. Dans chaque domaine, les équations (IV.4) et (IV.5) sont applicables et une intégration peut alors se faire en tenant compte des variations locales de  $K_M$  et  $S_M$ .

Malgré ces restrictions, les relations de Duncan (IV.4) et (IV.5) peuvent être admises en première approximation et leur utilisation sera validée dans la suite de ce manuscrit.

#### IV.2.2.2 Hypothèses simplificatrices utilisées dans certains cas particuliers

Pour une gamme importante de couleurs dans certaines peintures et certains plastiques, l'échantillon considéré possède les deux propriétés suivantes qui permettent des simplifications (H.R. Davidson *et al.*, 1963, [131]):

- il est opaque ;
- la diffusion de la lumière est essentiellement due à la présence d'un pigment blanc (cas d'une peinture) ou à la matrice (cas d'un plastique coloré).

La couleur de l'échantillon considéré provient quant à elle de l'addition d'un ou plusieurs colorants non-diffusants.

Dans ces conditions, les coefficients de diffusion  $S_i$  des différents composants de l'échantillon peuvent être considérés égaux à l'unique coefficient de diffusion du matériau blanc  $S_W$  (pigment ou plastique). L'équation des mélanges de Duncan (IV.7) s'écrit donc :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + \dots + c_W K_W}{S_W}, \quad (\text{IV.8})$$



ou plus simplement :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = c_1 \left(\frac{K}{S}\right)_1 + c_2 \left(\frac{K}{S}\right)_2 + \dots + c_W \left(\frac{K}{S}\right)_W, \quad (\text{IV.9})$$

si le rapport  $(K/S)_i$  de chacun des constituants du mélange est obtenu à partir d'un échantillon du colorant  $i$  mélangé au même plastique blanc dans la même concentration.

Dans ce cas particulier, une seule grandeur (le rapport  $K/S$  déterminé à chaque longueur d'onde) peut donc être utilisée pour décrire complètement un échantillon, au lieu des deux coefficients  $K$  et  $S$  déterminés séparément à chaque longueur d'onde dans le cas général (cf. H.R. Davidson et H. Hemmendinger, 1966, [132]).

La couleur des papiers imprimés (cf. J.F. Bloch et L. Chagas, 2001, [24]) ou des textiles teints (cf. F.W. Billmeyer et M. Saltzmann, 1981, [128] p. 64) peut également être décrite avec une précision satisfaisante par les équations de Kubelka-Munk/Duncan simplifiées (IV.8) et (IV.9) présentées dans cette section.

#### IV.2.2.3 Nécessité d'une description à l'aide de deux coefficients

L'utilisation de la simplification de Davidson dans le domaine des pigments des couches picturales dans les œuvres d'art est plus discutable. En effet, la plupart des pigments usuels ont des coefficients de diffusion très différents les uns des autres : le cas du blanc de plomb comparé au carbonate de calcium est un exemple frappant de cette différence.

La figure IV.3 illustre ce phénomène de *bivariance* des pigments des œuvres d'art. Les spectres de deux mélanges en poudre contenant 10 % volumiques de vermillon et 90 % d'un pigment blanc  $y$  sont comparés. Le pigment blanc utilisé pour le mélange de la figure IV.3 (a) est du carbonate de calcium, celui utilisé dans la figure IV.3 (b) est du blanc de plomb.<sup>2</sup>

Ces deux pigments sont blancs et diffèrent donc peu par leur spectre de réflectance,<sup>3</sup> représentés en pointillés sur les graphes de la figure IV.3. Si leur comportement optique pouvait être décrit avec une seule grandeur (le facteur de réflectance  $\rho_\infty$  ou le rapport  $K/S$ ), celle-ci serait donc nécessairement la même pour ces deux pigments. Par conséquent, les deux mélanges réalisés avec chacun de ces pigments et un même pigment

2. Les spectres de réflectance de ces deux mélanges, ainsi que ceux des trois composants purs (vermillon, carbonate de calcium, blanc de plomb), ont été enregistrés en respectant le protocole expérimental de constitution de la banque de données spectrophotométriques (cf. § II.3.3, p. 79).

3. Le facteur de réflectance de ces deux pigments blancs dépasse 100 %. Cela est dû aux faiblesses du blanc de halon utilisé pour normaliser la réponse du détecteur (probable transparence en particulier). Une normalisation supplémentaire, par exemple par le spectre de réflectance du pigment blanc le plus lumineux pourrait être envisagée, notamment comme intermédiaire lors des calculs numériques. Néanmoins, de façon à rester cohérent avec les spectres préexistants dans la base de données, nous conservons ici la valeur obtenue avec la normalisation par le blanc de halon.

coloré (par exemple du vermillon), ce dans les mêmes proportions (par exemple 10 % volumiques), devraient nécessairement avoir le même spectre de réflectance.

Ce n'est à l'évidence pas le cas. Le vermillon « colore » en effet bien davantage le carbonate de calcium que le blanc de plomb. Ce phénomène provient des indices de réfraction différents de ces deux pigments blancs qui conditionnent leur capacité à diffuser la lumière au sein des couches picturales (cf. § I.4.3.1, p. 40).

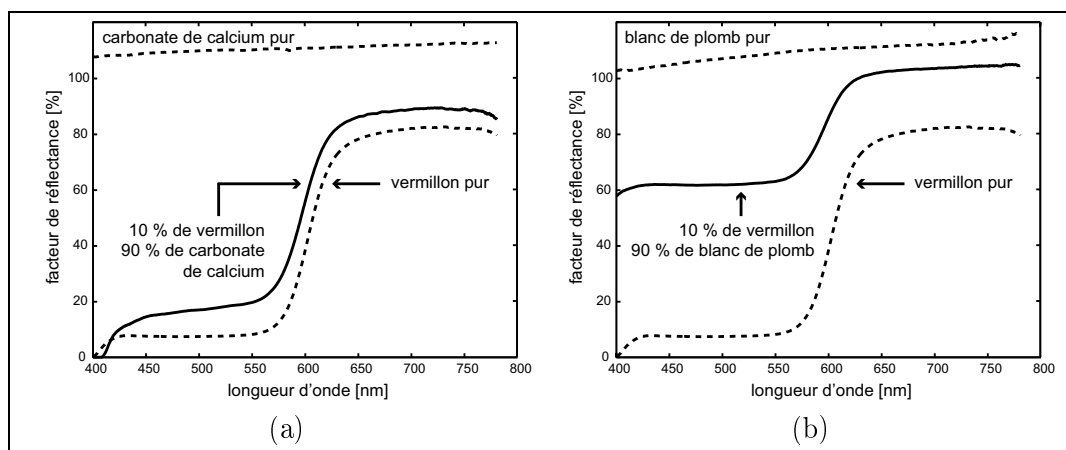


FIG. IV.3 – Comparaison entre les spectres de réflectance de deux mélanges à 10 % de vermillon dans deux pigments blancs différents : du carbonate de calcium (a) et du blanc de plomb (b)

Il n'est donc *a priori* pas légitime de décrire le comportement optique des pigments usuels par une seule grandeur. La simplification de Davidson, également nommée « théorie de Kubelka-Munk à une constante », n'est par conséquent pas légitime pour notre problématique.

La théorie à une constante de Davidson est cependant utilisée par R.S. Berns *et al.* (2000, [133]) afin de déterminer numériquement la meilleure composition de peinture à proposer à un restaurateur pour combler une lacune sur un tableau. La méthode décrite repose également sur une base de données spectrophotométriques de pigments purs, mais ces derniers sont des pigments modernes, calibrés, et les auteurs peuvent donc légitimement faire l'hypothèse que les coefficients de diffusion de leurs pigments sont comparables.

De plus, le but poursuivi par les auteurs n'est pas d'identifier les composants d'un mélange de pigments utilisé sur une œuvre, mais de proposer une peinture de remplacement dans le cadre d'une restauration. Leur recherche se situe donc plus dans le domaine du « color-matching » spectral que dans le domaine de l'utilisation de la mesure de la couleur comme technique analytique.

### IV.3 Étude de mélanges de pigments en poudre

Cette recherche s'inscrit dans le développement de l'identification de pigments à partir d'une base de données spectrophotométriques. Dans la base de données du C2RMF, les pigments qui constituent les références sont purs, secs et en poudre (cf. § II.3.3, p. 79).

Nos premiers travaux sur les mélanges de pigments portent donc naturellement sur des mélanges de pigments purs, secs et en poudre.

#### IV.3.1 Principe

La première expérience de mélange rapportée dans ce manuscrit (cf. § IV.2.2.3) illustre la nécessité d'utiliser au moins deux grandeurs (par exemple  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$ ) pour décrire les propriétés optiques des pigments purs, secs et en poudre. Deux mesures indépendantes, réalisées sur un même pigment de référence, sont donc nécessaires pour accéder à une valeur de ces deux grandeurs.

Dans le cas où la base de données repose sur des peintures de référence, ces deux mesures indépendantes peuvent par exemple être une mesure en transmission et une mesure en réflexion. Ce type d'approche fait l'objet du chapitre V.

En revanche, dans le cas où la base de données repose sur des pigments en poudre, les mesures en transmission sont plus complexes à mettre en œuvre, bien qu'il existe des porte-échantillons adaptés à ce type de mesure (cf. S. Pagès, 1999, [44]). Par conséquent, le protocole que nous avons développé pour cette problématique ne repose que sur des mesures en réflexion.

##### IV.3.1.1 Protocole expérimental

Ce protocole est inspiré des travaux menés sur les plastiques par E.L. Cairns *et al.* (1976, [109]). Leur méthode consiste à réaliser une série d'échantillons de calibration en dispersant dans une matrice plastique blanche un de leurs pigments de base dans différentes concentrations volumiques. Le spectre de réflectance de ces échantillons leur permet de calculer les coefficients d'absorption  $K(\lambda)$  et de diffusion  $S(\lambda)$  de leurs pigments de référence.

Ils auraient pu se contenter de réaliser deux échantillons par pigment de référence, qui différencieraient par les concentrations volumiques. Ces deux échantillons leur auraient fourni les deux mesures indépendantes par pigment de référence, donc les valeurs de  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$ . Ils ont cependant choisi de réaliser une dizaine d'échantillons par pigment de référence : ils diminuent ainsi les incertitudes sur les valeurs de  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$ . Afin de valider leur méthode, ils utilisent ensuite les valeurs de  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$  qu'ils ont calculées pour prédire la couleur de plastiques qui contiennent les pigments de référence mélangés.

Notre méthode est similaire. Dans un premier temps, des mélanges de calibration de proportions connues permettent de déterminer les coefficients d'absorption et de

diffusion pour chaque pigment et à chaque longueur d'onde. Dans un deuxième temps, les valeurs obtenues sont testées sur un certain nombre de mélanges similaires dont les proportions sont supposées inconnues.

#### IV.3.1.2 Détermination des coefficients d'absorption et de diffusion pour chaque pigment

Intéressons-nous à la série des  $N$  mélanges de calibration, dont les proportions sont connues. Les notations sont les suivantes :

- les mélanges sont composés du pigment (1) et du pigment (2), l'indice 1 (resp. 2) est attribué aux grandeurs relatives au pigment 1 (resp. 2) ;
- $M_i$  désigne le  $i^{\text{ème}}$  mélange de la série « calibration », l'indice  $M_i$  est attribué aux grandeurs relatives au mélange  $M_i$  ;
- $T_i$  désigne le  $i^{\text{ème}}$  mélange de la série « test », l'indice  $T_i$  est attribué aux grandeurs relatives au mélange  $T_i$  ;
- $x_i$  désigne la proportion de pigment (1) dans le mélange  $M_i$  (série « calibration ») ;
- $y_i$  désigne la proportion de pigment (1) dans le mélange  $T_i$  (série « test ») ;
- $\lambda_j$  désigne la longueur d'onde correspondant au  $j^{\text{ème}}$  pixel de la CCD du spectromètre,  $j$  varie entre 1 et 741 dans le domaine du visible.

Les grandeurs ainsi définies correspondent à des échantillons opaques de pigments mélangés, le modèle de Kubelka-Munk et la loi des mélanges de Duncan permettent donc d'écrire, d'après l'équation (IV.7), pour un mélange  $M_i$  de la série « calibration » :

$$\frac{K_{M_i}(\lambda_j)}{S_{M_i}(\lambda_j)} = \frac{x_i K_1(\lambda_j) + (1 - x_i) K_2(\lambda_j)}{x_i S_1(\lambda_j) + (1 - x_i) S_2(\lambda_j)}. \quad (\text{IV.10})$$

Faisons apparaître les rapports  $K/S$  des différents composants, facilement calculables à partir des facteurs de réflectance, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{K_{M_i}(\lambda_j)}{S_{M_i}(\lambda_j)} &= \frac{x_i S_1(\lambda_j)}{x_i S_1(\lambda_j) + (1 - x_i) S_2(\lambda_j)} \frac{K_1(\lambda_j)}{S_1(\lambda_j)} + \\ &+ \frac{(1 - x_i) S_2(\lambda_j)}{x_i S_1(\lambda_j) + (1 - x_i) S_2(\lambda_j)} \frac{K_2(\lambda_j)}{S_2(\lambda_j)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Nous pouvons écrire cette équation sous une forme similaire à celle obtenue précédemment en faisant l'hypothèse de coefficients de diffusion identiques (équation (IV.9)) :

$$\left( \frac{K}{S}(\lambda_j) \right)_{M_i} = X_i(\lambda_j) \left( \frac{K}{S}(\lambda_j) \right)_1 + (1 - X_i(\lambda_j)) \left( \frac{K}{S}(\lambda_j) \right)_2, \quad (\text{IV.12})$$

avec :

$$X_i(\lambda_j) = \frac{x_i S_1(\lambda_j)}{x_i S_1(\lambda_j) + (1 - x_i) S_2(\lambda_j)}, \quad (\text{IV.13})$$

ou encore :

$$X_i(\lambda_j) = \frac{x_i}{x_i + (1 - x_i) \frac{S_2(\lambda_j)}{S_1(\lambda_j)}}. \quad (\text{IV.14})$$

Cependant, dans le cas de l'équation (IV.12), le coefficient  $X(\lambda_j)$  dépend de la longueur d'onde, ce qui n'est pas le cas pour la concentration relative  $c_i$  dans l'équation (IV.9).

La détermination des coefficients  $K_1(\lambda_j)$ ,  $K_2(\lambda_j)$ ,  $S_1(\lambda_j)$  et  $S_2(\lambda_j)$  est donc ramenée au calcul du seul rapport  $S_2(\lambda_j)/S_1(\lambda_j)$ , qui doit vérifier :

$$\frac{x_i}{x_i + (1 - x_i) \frac{S_2(\lambda_j)}{S_1(\lambda_j)}} = X_i(\lambda_j) = \frac{\left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_{M_i} - \left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_2}{\left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_1 - \left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_2}, \quad (\text{IV.15})$$

pour chacun des  $N$  mélanges de  $x_i$  connu de la série « calibration ».

Pour chacun de ces mélanges  $M_i$  de  $x_i$  connu, nous disposons :

- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_{M_i}$  (calculé à partir de  $\rho_{M_i}(\lambda_j)$ );
- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_1$  (calculé à partir de  $\rho_1(\lambda_j)$ );
- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_2$  (calculé à partir de  $\rho_2(\lambda_j)$ );
- de la valeur de  $x_i$ .

Chacun des  $N$  mélanges de  $x_i$  connu de la série « calibration » fournit 741 équations de type (IV.15), une pour chaque longueur d'onde. Le rapport  $S_2(\lambda_j)/S_1(\lambda_j)$  consiste en fait en 741 inconnues, une pour  $\lambda_j$ . Or le rapport  $S_2(\lambda_j)/S_1(\lambda_j)$  ne dépend pas de  $x_i$ . Nous disposons donc en fait  $N \times 741$  équations. Le système est donc sur-déterminé. Nous choisissons de le résoudre au sens des moindres carrés de façon à obtenir la meilleure valeur possible de  $S_2(\lambda_j)/S_1(\lambda_j)$ , quelle que soit la concentration  $x_i$ .

### IV.3.1.3 Utilisation des valeurs de $K$ et $S$ obtenues pour traiter les mélanges de la série « test »

Le cas des mélanges de la série « test » est en fait équivalent à celui des mélanges de la série « calibration ».

Soit  $T_i$  un mélange inconnu de la série « test », composé du pigment (1) et du pigment (2). La proportion relative en pigment (1) est notée  $y_i$ . Par un raisonnement analogue à celui développé dans le paragraphe précédent (§ IV.3.1.2),  $y_i$  doit vérifier une équation similaire à l'équation (IV.15), soit :

$$\frac{y_i}{y_i + (1 - y_i) \frac{S_2(\lambda_j)}{S_1(\lambda_j)}} = Y_i(\lambda_j) = \frac{\left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_{T_i} - \left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_2}{\left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_1 - \left(\frac{K}{S}(\lambda_j)\right)_2}, \quad (\text{IV.16})$$

Or, pour ce mélange inconnu  $T_i$ , nous disposons :

- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_{T_i}$  (calculé à partir de  $\rho_{T_i}(\lambda_j)$ );

- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_1$  (calculé à partir de  $\rho_1(\lambda_j)$ );
- du rapport  $(K/S(\lambda_j))_2$  (calculé à partir de  $\rho_2(\lambda_j)$ );
- du rapport  $S_2(\lambda_j)/S_1(\lambda_j)$  (calculé par la méthode décrite dans le paragraphe précédent IV.3.1.2).

Ces différentes données nous permettent donc de poser, pour le mélange  $T_i$ , 741 équations : une pour chaque valeur de  $\lambda_j$ . La seule inconnue du système est  $y_i$ . Le système est donc sur-déterminé. Nous choisissons de le résoudre au sens des moindres carrés de façon à obtenir la meilleure valeur possible de  $y_i$ , quelle que soit la longueur d'onde  $\lambda_j$ .

## IV.3.2 Échantillons expérimentaux

### IV.3.2.1 Mélanges de pigments d'intérêt historique

Le choix des échantillons pour ces expérimentations repose sur la technique du peintre toscan Cennino Cennini (1390, [53]). Sa méthode pour peindre les drapés forme la base des représentations des vêtements à partir du XIV<sup>e</sup> siècle (cf. J. Ackerman, 1980, [134]). Les pigments sont utilisés *a tempera* sous forme pure dans les ombres des drapés et la couleur est progressivement lavée de blanc au fur et à mesure de la progression vers les zones éclairées. Dans la partie la plus illuminée du tissu, la peinture n'est presque plus composée que de pigment blanc. C'est une méthode particulièrement avancée pour l'époque, bien qu'elle ne soit pas parfaite. En effet, en plaçant la couleur pure dans les ombres et le blanc dans la lumière, l'effet de relief peut paraître inversé. D'autre part, le choix de pigments purs de clarté et de saturation très divers peut conduire à un déséquilibre de la composition globale du tableau : les drapés jaunes (clairs) sont proéminents par rapport aux drapés bleus (sombres). Pour cette raison, les peintres de l'époque arrangent les zones claires en paires, disposées symétriquement par rapport à l'axe vertical médian du tableau (*isochromatisme* : D. Bomford, 1989, [135]).

Le traité de Cennini mentionne un autre système de couleur (*cangiamento*) pour représenter les drapés des tissus changeants (*cangiante*) qui paraissent changer de couleur quand la direction de la lumière est modifiée. Il donne une liste de combinaisons de pigments possibles pour réaliser ce genre d'effets. Dans le tableau de Andrea Mantegna *La Vierge et l'Enfant Entourés de six Saints* (4<sup>ème</sup> quart du XV<sup>e</sup> siècle, Musée du Louvre), la Vierge porte une robe rouge dans les ombres et jaune dans les lumières. Dans les années 1435, Leon Battista Alberti propose un autre système de couleurs dans son ouvrage *Della Pittura*, célèbre essentiellement pour la théorie de la perspective (cf. M. Hall, 1992, [136]). Il introduit l'idée selon laquelle la lumière frappe un objet sur un seul de ses côtés, formant des ombres et des lumières bien définies. Il propose d'utiliser la couleur mélangée à du noir pour les ombres, mélangée à du blanc pour les lumières et pure entre les deux. L'influence du système d'Alberti dans la peinture de son époque est discutable. L'effet de désaturation des couleurs qu'il produit a vraisemblablement limité son succès.

La vraie révolution dans le domaine de la représentation des drapés vient avec l'avè-

nement de la peinture à l'huile qui permet des jeux de transparence et de saturation bien plus complexes. Ces effets propres à la peinture à l'huile ne sont pas traités ici. Nous nous limitons au système proposé par Cennini pour choisir les matériaux nécessaires à l'étude des mélanges de pigments.

#### IV.3.2.2 Choix des matériaux

Trois pigments sont choisis :

1. un pigment blanc, du carbonate de calcium *Rectapur* de chez *Prolabo* ;
2. un pigment rouge, de l'oxyde de fer (III) de chez *Prolabo* (hématite) ;
3. un pigment vert, du carbonate de cuivre (II) basique hydraté *Rectapur* de chez *Prolabo* (cendres vertes).

Plusieurs raisons ont motivé le choix de ces trois pigments. Le choix d'un pigment vert et d'un pigment rouge permet de s'intéresser au comportement optique des deux grandes catégories de spectres de réflectance. Schématiquement, les pigments verts et bleus ont en effet tous un spectre de réflectance de type « passe-bande », la position spectrale de la bande à fort facteur de réflectance déterminant la couleur du pigment. Les pigments jaunes, oranges et rouges ont quant à eux un spectre de réflectance de type « passe-haut », la longueur d'onde de coupure déterminant la couleur du pigment.

Le choix d'un pigment blanc permet de s'intéresser à l'effet optique de la dilution pigmentaire. Cette opération de dilution intervient aussi bien dans les prescriptions de Cennino Cennini précédemment évoquées que dans la pratique qui consiste à ajouter une charge blanche peu diffusante à un pigment coloré. Le carbonate de calcium présente l'avantage d'avoir été employé dans les deux cas au cours de l'Histoire.

Les trois pigments choisis présentent un certain nombre d'autres qualités. Tout d'abord, leur utilisation est avérée sur une période considérable de l'Histoire, notamment dans le cas de l'hématite et du carbonate de calcium. Leur utilisation est d'ailleurs toujours d'actualité.

Ils sont également relativement peu onéreux, ce qui permet de préparer un grand nombre d'échantillons sans que le coût du protocole expérimental ne devienne prohibitif. Ils sont de plus non-toxiques, ce qui simplifie considérablement leur manipulation. Enfin, ils sont chimiquement inertes et n'interagissent en particulier pas les uns avec les autres.

Ils ne proviennent à l'évidence pas d'un pigmentier habituel chez lequel les artistes sont susceptibles de se fournir. Les pigments vendus aux artistes sont en effet des matériaux onéreux. Pour limiter le coût, au poids, des produits qu'ils vendent, certains pigmentiers ont tendance à ajouter une certaine quantité de charges minérales (gypse, quartz, etc.) aux pigments purs. Afin de nous assurer de la pureté de nos produits, nous avons donc préféré nous fournir dans l'industrie chimique. Les matériaux issus de l'industrie chimique ont aussi une granulométrie mieux calibrée. Les poudres ont

par ailleurs systématiquement été tamisées de façon à contrôler au mieux la taille des grains :  $60\mu\text{m}$  de diamètre à la fin de l'opération.

### IV.3.2.3 Préparation des mélanges

Deux fois deux séries de mélanges sont réalisées :

1. une série calibration et une série test du mélange oxyde de fer/carbonate de calcium ;
2. une série calibration et une série test du mélange carbonate de cuivre/oxyde de fer ;

### IV.3.3 Mesures spectrophotométriques

Les échantillons mélangés sous forme de poudre sont disposés dans des porte-échantillons cylindriques en aluminium de 6 mm de diamètre et 10 mm de profondeur. Le choix de porte-échantillons profonds permet d'assurer l'opacité de l'échantillon. Les poudres sont ensuite tassées à l'aide d'une lame de verre.

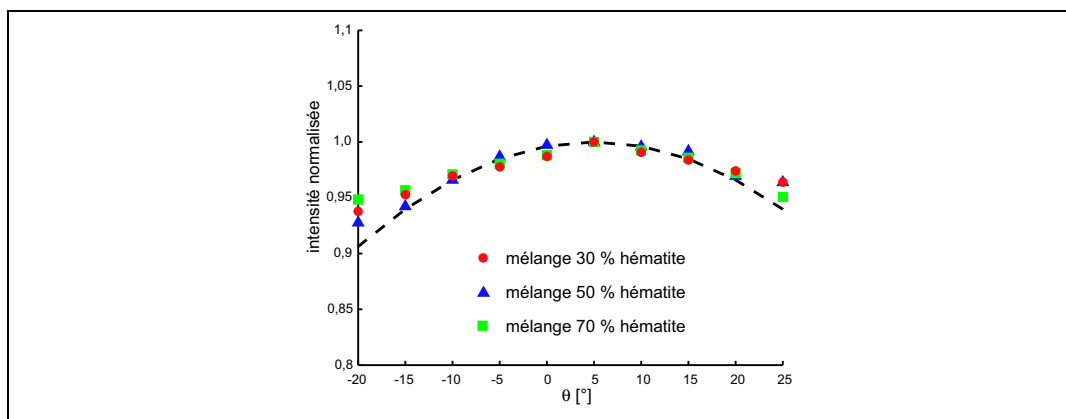


FIG. IV.4 – Mesures goniométriques sur des échantillons en poudre

Pour chaque échantillon, une première mesure goniométrique est effectuée de façon à nous assurer que le passage de la lame de verre lors du tassement des poudres n'affecte pas l'état de surface. En effet, un état de surface géométrique plus rugueux se traduit par une translation du spectre de réflectance (cf. § II.3.3.2, p. 81), la couleur résultante est donc « désaturée » ou « lavée de blanc ». Il est très probable que l'ajout d'un pigment blanc à un pigment coloré provoquerait un effet très voisin. Il nous est donc nécessaire de calibrer autant que possible l'état de surface de nos échantillons, de façon à pouvoir attribuer catégoriquement une modification du spectre de réflectance d'un échantillon à un autre à l'unique effet de la quantité de pigment blanc présente.



L'état de surface des échantillons est donc calibré par la même méthode que les pigments de référence en poudre de la base de données (cf. § II.3.3, p. 79) :

- la courbe goniométrique de l'intensité rétrodiffusée à une longueur d'onde varie en  $\cos \theta$  ;
- l'intensité rétrodiffusée est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon ;
- le spectre de réflectance de l'échantillon est enregistré pour un angle de rétrodiffusion  $\theta = 22^\circ$  .

Le choix de porte-échantillons de 10 mm de profondeur assure la réalisation systématique de la seconde condition. Trois courbes goniométriques réalisées sur certains de nos échantillons sont présentées sur la figure IV.4. La courbe en pointillés correspond à la variation attendue en  $\cos \theta$ .

#### IV.3.4 Traitement des mesures

Le traitement numérique des spectres de réflectance mesurés sur les échantillons est divisé en deux étapes. Dans un premier temps, une calibration permet de déterminer les coefficients d'absorption et de diffusion pour chaque pigment et à chaque longueur d'onde. Dans un deuxième temps, les valeurs obtenues sont testées sur un certain nombre de mélanges « test » dont nous cherchons à retrouver les proportions de chaque composant. Les programmes de traitement numérique des mesures ont été réalisés sous *Matlab*.

Les résultats sont reportés dans les tableaux IV.1 et IV.2. Les notations au sein de ces tableaux sont les suivantes :

- la double colonne intitulée « proportions réelles » contient les valeurs des proportions du mélange expérimental ;
- la double colonne intitulée « proportions calculées » contient les résultats de la modélisation ;
- la colonne intitulée « écart q. moyen » contient la valeur de l'écart quadratique moyen  $\varepsilon$  entre le spectre de réflectance mesuré sur l'échantillon  $\rho_{mes}$  et le spectre de réflectance simulé par la modélisation  $\rho_{sim}$  :

$$\varepsilon = \frac{1}{741} \sum_{j=1}^{741} (\rho_{mes}(\lambda_j) - \rho_{sim}(\lambda_j))^2 . \quad (\text{IV.17})$$

La valeur reportée est une indication de la fiabilité de la régression par les moindres carrés ;

- la colonne intitulée « erreur absolue » contient la valeur de l'écart  $\epsilon$  entre la proportion réelle  $x_{vrai}$  et la proportion calculée par la modélisation  $x_{calc}$  :

$$\epsilon = |x_{vrai} - x_{calc}| . \quad (\text{IV.18})$$

La valeur reportée est une indication de la légitimité du traitement du problème par le modèle de Kubelka-Munk.

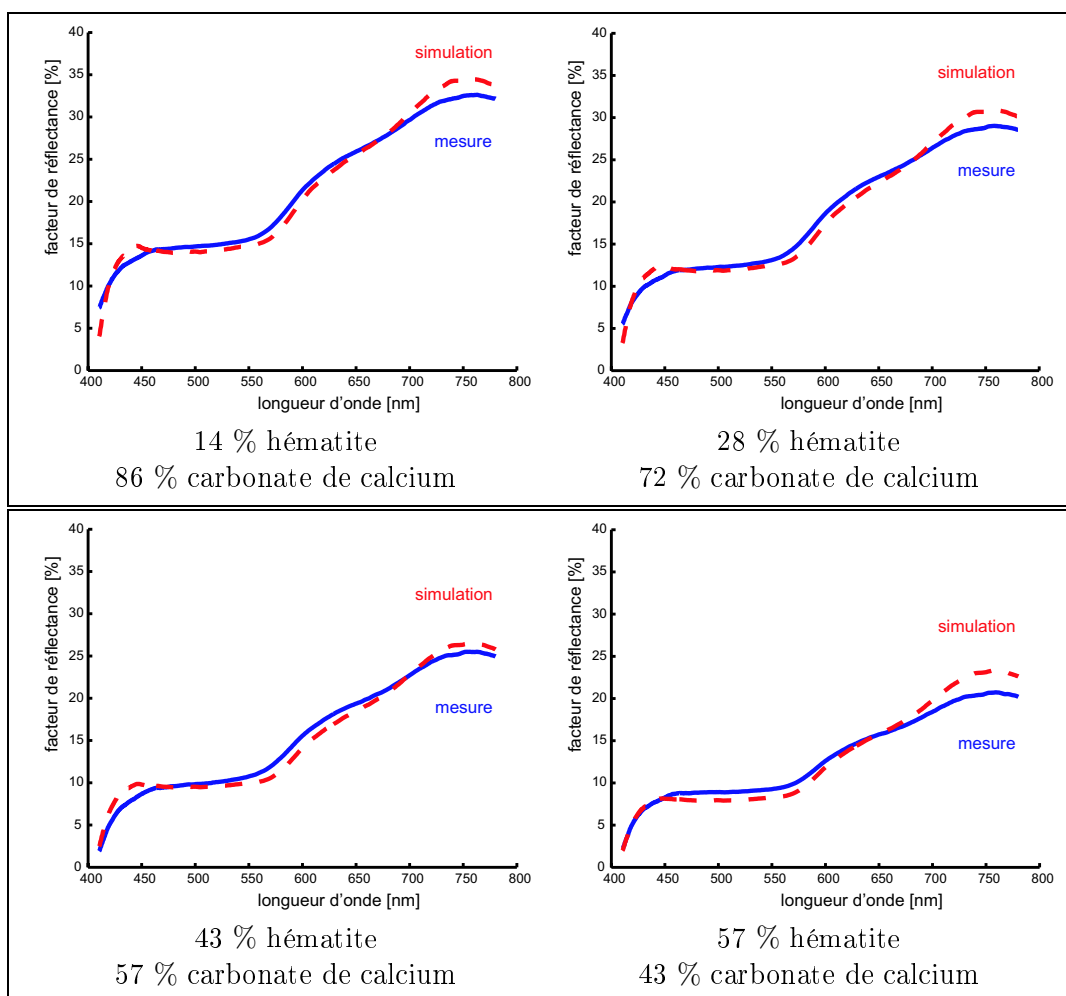


FIG. IV.5 – Traitement des spectres de réflectance des mélanges hématite/carbonate de calcium

Proportions réelles		Proportions calculées		Écart q. moyen	Erreur absolue
hématite	calcite	hématite	calcite		
14	86	16	84	1,99	< 2
28	72	30	70	1,19	< 2
43	57	41	59	1,14	< 2
57	43	63	37	0,91	< 6
86	14	88	12	1,68	< 2

TAB. IV.1 – Résultats des calculs numériques pour les mélanges hématite/calcite en poudre

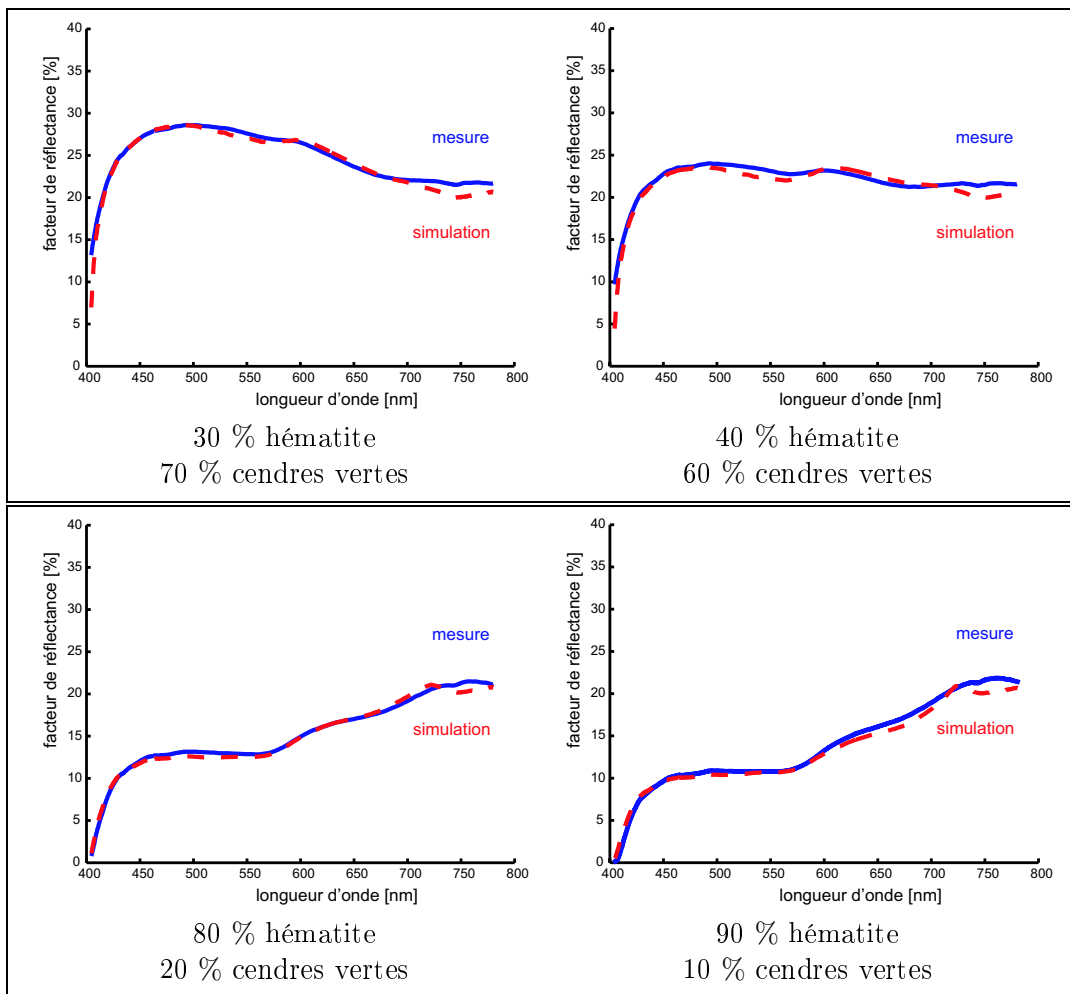


FIG. IV.6 – Traitement des spectres de réflectance des mélanges hématite/cendres vertes

Proportions réelles		Proportions calculées		Écart q. moyen	Erreur absolue
hématite	cendres vertes	hématite	cendres vertes		
30	70	27	73	0,62	< 3
40	60	39	61	0,70	< 1
60	40	60	40	0,70	< 1
80	20	80	20	0,22	< 1
90	10	91	9	0,45	< 1

TAB. IV.2 – Résultats des calculs numériques pour les mélanges hématite/cendres vertes en poudre

Les valeurs reportées dans les tableaux IV.1 et IV.2 sont toutes exprimées en %. Les figures IV.5 et IV.6 présentent les spectres de réflectance mesurés et simulés pour certains échantillons.

### IV.3.5 Conclusions

Résumons rapidement la méthodologie que nous avons suivie ici.

1. Nous nous sommes choisis un modèle qui décrit le parcours de la lumière dans les couches picturales (le modèle de Kubelka-Munk). Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de ce modèle pour l'étude des mélanges de pigments en poudre (introduction de la loi de Duncan, sans la simplification utilisée habituellement dans l'industrie).
2. Afin de valider ces choix théoriques, nous avons réalisé une première série de mélanges de pigments en poudre : les mélanges « calibration ». Nous les avons utilisés pour déterminer pour chaque pigment les grandeurs caractéristiques du modèle choisi, c'est-à-dire les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments, connaissant les proportions relatives des différents constituants.
3. Nous avons ensuite réalisé une seconde série de mélanges des mêmes pigments en poudre, dans les mêmes conditions : les mélanges « tests ». Ils ont été utilisés pour tester les valeurs des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments calculées au cours de l'étape précédente. Nous avons en effet introduit les valeurs de ces coefficients dans la modélisation pour déterminer cette fois les proportions relatives des différents constituants du mélange.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans les tableaux IV.1 et IV.2, et les figures IV.5 et IV.6.

La totalité des échantillons étudiés présentent les deux caractéristiques nécessaires à la justification du traitement choisi.

1. L'erreur entre les proportions réelles des échantillons de mélange et les proportions calculées par la modélisation est faible. Elle est systématiquement inférieure à 6 % et sa valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons étudiés est de l'ordre de 2 %. La modélisation aboutit donc à des résultats cohérents.
2. L'écart quadratique moyen entre les spectres de réflectance mesurés et les spectres de réflectance simulés par la modélisation est faible. La régression par les moindres carrés est donc une technique fiable pour extraire de la modélisation des informations quantitatives sur la composition d'un mélange de pigments en poudre.

La simulation numérique reposant sur la modélisation de Kubelka-Munk est donc en bonne adéquation avec l'expérimentation.

## IV.4 Application sur une œuvre : les carnations de la *Vierge de l'Annonciation* attribuée à Giovanni di Paolo

### IV.4.1 Éléments de l'histoire de l'œuvre

Ce tableau sur bois conservé au Musée du Petit Palais d'Avignon a bénéficié pour la première fois d'une étude scientifique en 1973. La photographie en lumière directe effectuée à cette occasion est reproduite sur la figure IV.7 (a). Les traits du visage de la Vierge présentent l'apparence caractéristique des œuvres du XIX<sup>e</sup> siècle, ce qui est en contradiction avec la technique de fond d'or utilisée pour le support. Le tableau était donc considéré comme une falsification, copie récente d'un prototype de Simone Martini, peint en 1333 et conservé au Musée des Offices de Florence.

En revanche, l'image radiographique révèle que si l'œuvre avait subi des repeints dans le goût d'une époque récente, une peinture originale et ancienne se trouvait en-dessous (cf. figure IV.7 (b)).

La radiographie montre en effet que le support est recouvert d'une enduit épais posé en plusieurs couches sur lequel l'artiste a situé, à l'aide de traits incisés, les épaules, le manteau et les bras de la Vierge (visibles en blanc sur la radiographie). Le visage de celle-ci est travaillé avec des pigments opaques aux rayons X et les traits du visage apparents sur la radiographie sont très différents de ceux visibles sur le tableau. Le regard a en effet l'expression soumise typique des Vierges de l'École Siennoise du XV<sup>e</sup> siècle : les yeux sont en amande et l'iris est sombre et allongé. La bouche est petite et charnue. Les épaules sont étroites comme celles d'une statue de cette période. Le tableau, tel qu'il était en 1973, offre une image très différente de la Vierge. Les épaules sont élargies jusqu'en bordure du panneau. Le visage est allongé, adouci. Les yeux et la bouche n'expriment plus la souffrance du Quattrocento mais la grâce un peu mièvre typique de l'esprit du XIX<sup>e</sup> siècle (cf. E. Martin et E. Ravaut, 1995, [137]).

Les analyses menées sur divers prélèvements de matière picturale réalisés sur l'œuvre en 1975 ont confirmé cette interprétation. Les matériaux identifiés dans les couches de peinture les plus profondes (feuille d'or, *gesso*, pigments)<sup>4</sup> sont en effet compatibles avec les prescriptions de l'École Siennoise du XV<sup>e</sup> siècle. Deux couches intermédiaires de vernis oléorésineux témoignent de l'existence de deux repeints successifs. Le dernier de ces repeints présente un aspect homogène qui s'apparente parfaitement à la technique picturale du siècle dernier (cf. J.P. Rioux et S. Delbourgo, 1975, [138]).

Une importante campagne de restauration, contrôlée étape après étape par examen radiographique, a donc été mise en œuvre pour rendre au tableau son aspect original. Les deux repeints qui surchargeaient le visage ont été retirés et la représentation attendue d'une authentique Vierge du Quattrocento a « surgi » du tableau en 1988

4. Les pigments ont été identifiés par microfluorescence X et microsonde électronique. Les liants à base d'œuf ou d'émulsion huile/œuf ont été identifiés par tests microchimiques.

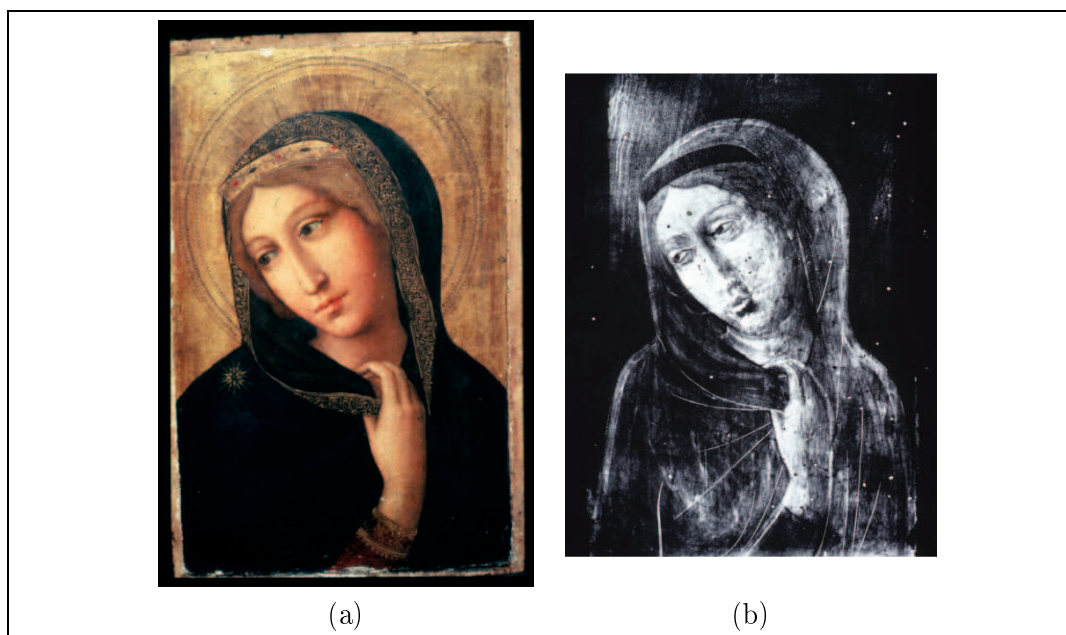


FIG. IV.7 – (a) Vierge de l'Annonciation, *Anonyme, Musée du Petit Palais, Avignon (1973, © C2RMF)*; (b) radiographie (1973, © C2RMF)

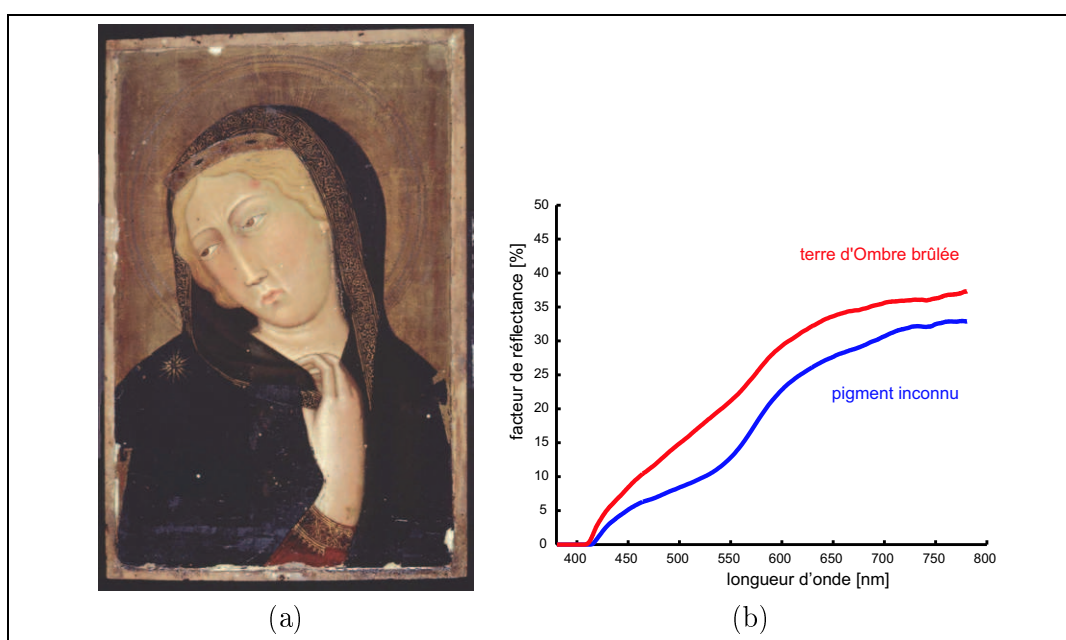


FIG. IV.8 – (a) Vierge de l'Annonciation, *attribuée à Giovanni di Paolo, Musée du Petit Palais, Avignon (2001, © C2RMF, Odile Guillon)*; (b) résultats de l'identification de pigments

(cf. figure IV.8 (a)).

Cette *Vierge de l'Annonciation* est aujourd'hui conservée au Musée du Petit Palais d'Avignon, datée du XV<sup>e</sup> siècle et attribuée à Giovanni di Paolo.

Le tableau est à nouveau entré au C2RMF en avril/mai 2001 pour une évaluation de son état de conservation.

#### IV.4.2 Les carnations dans les œuvres des Primitifs Italiens

Les Primitifs Italiens comme Giovanni di Paolo sont en général très prisés par les chercheurs et les historiens d'art. En effet, de nombreux théoriciens de l'art du Quattrocento comme Cennino Cennini (1390, [53]) décrivent en détail les techniques et les matériaux utilisés à cette époque. Pour peindre les visages, Cennini explique très clairement comment les carnations doivent être réalisées à partir d'une couche d'impression à base de terre verte. La couleur « chair » est ensuite élaborée grâce un mélange blanc de plomb et vermillon en tempera, étalé en très fines couches sur la couche d'impression verte, depuis les zones d'ombres (peinture chargée en vermillon) vers les zones de lumière (peinture chargée en blanc de plomb). La couche d'impression verte doit transparaître légèrement pour imiter la transparence de la peau humaine. De nos jours, les altérations des couches picturales font apparaître de manière trop flagrante cette couche d'impression verte.

Cennini est très strict quant à l'ordre dans lequel la séquence précédemment décrite doit être exécutée. Selon lui, les peintres qui commencent directement par la peinture rose puis créent les ombres et les lumières respectivement avec des couches transparentes de *verdaccio* (glacis vert-brun) et de blanc de plomb pur *a tempera* « ne connaissent rien au métier ». Dans un autre passage célèbre de son ouvrage, il conseille vivement l'utilisation de jaune d'œuf de poule de ville (de couleur jaune pâle) pour réaliser la tempera destinée à peindre les visages des jeunes gens et l'utilisation de jaune d'œuf de poule de campagne (de couleur jaune très saturée) pour peindre le visage des personnes âgées.

S'il est vrai que tous les artistes ne respectaient pas forcément ces protocoles, il existait néanmoins de grandes écoles qui prodiguaient le même savoir aux artistes et dès lors, les traces écrites par les historiens d'art peuvent être considérées comme de bonnes sources d'information. Ainsi, Giovanni di Paolo est issu de l'École de Sienne et ses techniques respecteraient les descriptions faites par Cennino Cennini. Notamment, dans le cas des carnations, la matière picturale est très vraisemblablement composée de la façon suivante (de la couche la plus profonde à la couche la plus superficielle) :

- une couche de préparation à base de sulfate de calcium dans un liant à base de colle de peau (*gesso*) ;
- une couche d'impression à base de terre verte ;
- un mélange de blanc de plomb et de vermillon *a tempera* (éventuellement dans une émulsion huile/œuf).

Cette organisation stratigraphique de la matière picturale est schématisée sur la figure IV.9.

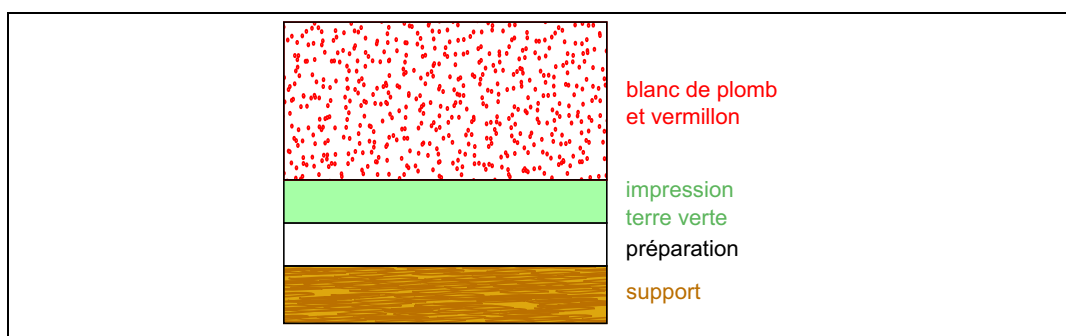


FIG. IV.9 – Schéma des couches picturales des carnations d'une peinture italienne du XV<sup>e</sup> siècle

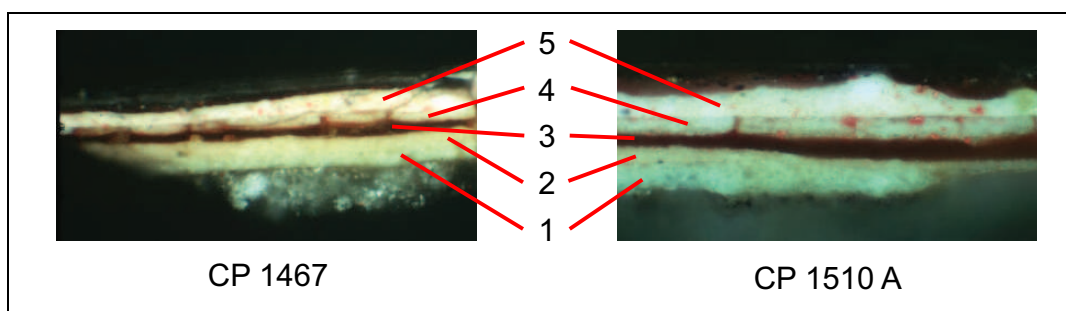


FIG. IV.10 – Microphotographies de coupes transversales des prélèvements CP 1467 et CP 1510 A réalisés dans le visage de la Vierge (© LRMF)

Dans le cas de la *Vierge de l'Annonciation* de Giovanni di Paolo, l'examen en microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire effectuées sur plusieurs prélèvements ont confirmé l'hypothèse d'une matière picturale originale composée selon les prescriptions de Cennini (cf. J.P. Rioux et S. Delbourgo, 1975, [138]). Deux prélèvements de matière picturale réalisés dans le visage de la Vierge sont présentés sur les microphotographies de la figure IV.10. La matière picturale originale est constituée de 5 couches, numérotées de la plus profonde à la plus superficielle. La composition élémentaire de la couche de préparation [1] (*Ca*, *S*) est caractéristique du *gesso* : sulfate de calcium dans une colle de peau. Cette couche est surmontée d'une épaisse couche verdâtre [2] dont la composition élémentaire est typique d'une terre verte (*Fe*, *Si*, *Al*) dans ce cas additionnée de blanc de plomb contenant également du zinc ; le liant est à base d'œuf entier, sans adjonction d'huile. La couche [3] est un épais vernis oléorésineux de couleur brune. La composition pigmentaire de la couche [4] est identique à celle de la couche [2], avec quelques grains de vermillon ; le liant est une émulsion huile/œuf. La couche [5], enfin, est constituée de vermillon et de blanc de plomb dans une émulsion huile/œuf.



Si l'on fait abstraction de la couche intermédiaire de vernis oléorésineux [3] et des grains de vermillon mélangés à la terre verte de la couche [4], ces analyses révèlent une matière picturale originale constituée selon les prescriptions de Cennini.

#### IV.4.3 Méthode d'identification d'un pigment unique par spectrophotométrie

Dans le cadre de l'évaluation de l'état de conservation de l'œuvre en avril/mai 2001, une série de mesures spectrophotométriques est réalisée sur l'ensemble du tableau avec l'objectif d'identifier les pigments utilisés par l'artiste.

Les mesures ont été particulièrement nombreuses dans la zone des carnations. Les spectres de réflectance ont tous des allures similaires, ce qui suggère l'utilisation d'un même pigment, nuancé par un ajout de blanc pour réaliser les nuances.

Les spectres de réflectance ont dans un premier temps été traités *via* la méthode usuelle d'identification de pigments par spectrophotométrie (cf. § II.3.3, p. 79). Cette méthode n'est *a priori* applicable que dans le cas d'un pigment unique. Elle pourrait cependant convenir également dans le cas présent du mélange d'un pigment inconnu avec un pigment blanc : ce dernier ne modifie que très peu les caractéristiques spectrales du premier (cf. figure IV.3, p. 118).

Le pigment de la banque de données dont le spectre de réflectance est le plus proche (à une homothétie près, pouvant être attribuée à la présence d'un vernis) de celui de la matière picturale utilisée pour peindre les carnations est une *terre d'Ombre brûlée* (cf. figure IV.8 (b)).

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées sur l'œuvre après la campagne de restauration ayant abouti à l'élimination des repeints récents. La matière picturale dont le spectre de réflectance est enregistré est donc la matière picturale originale. La composition de cette dernière ne fait pas débat : la couleur rose des carnations est obtenue par un mélange de vermillon et de blanc de plomb (cf. § IV.4.2).

Le résultat obtenu par la méthode d'identification de pigments à partir d'une base de données spectrophotométriques de pigments purs, secs et en poudre n'est donc pas correct dans ce cas. Il y a en effet *convergence des empreintes spectrales pour deux matériaux différents* : la terre d'Ombre brûlée d'une part et la matière picturale des carnations de la Vierge d'autre part.

Cette méthode ne prétend cependant identifier qu'un pigment unique. Elle n'apparaît donc à l'heure actuelle pas compatible avec le cas d'une peinture composée d'un mélange de pigments.

#### IV.4.4 Évaluation de la proportion de vermillon par microscopie optique

Il est avéré que la matière picturale des carnations dans les tableaux des Primitifs Italiens est constituée d'un mélange de blanc de plomb et de vermillon. Il est en

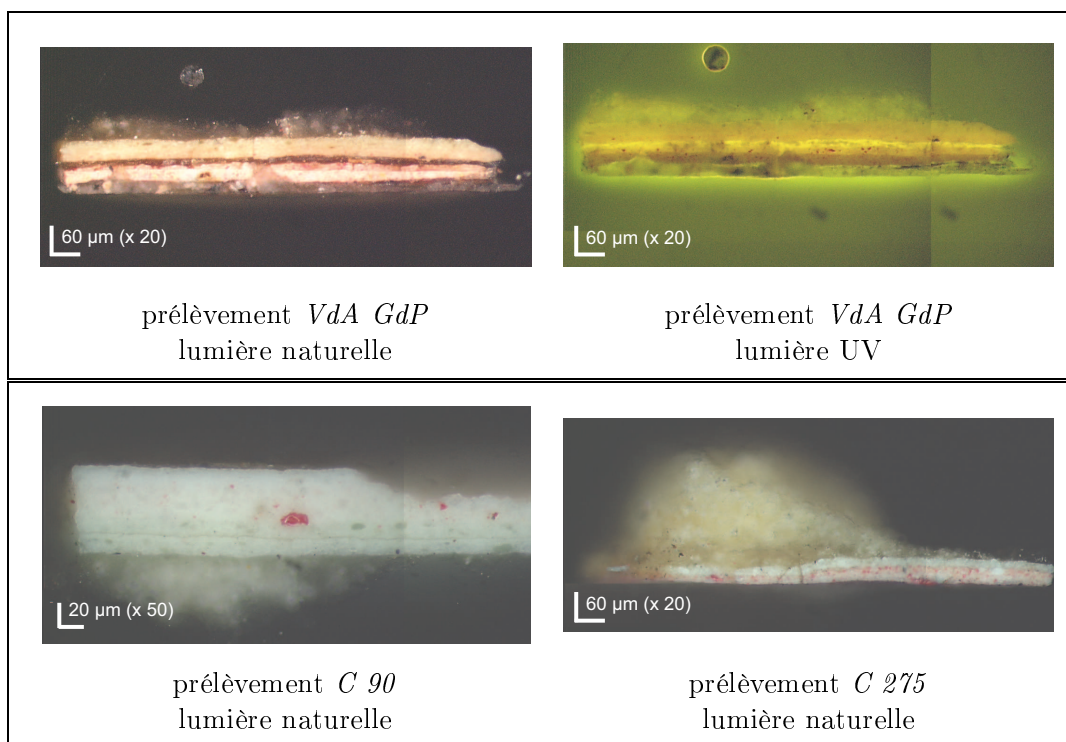


FIG. IV.11 – Coupes transversales de prélèvements dans des carnations

revanche surprenant que la spectrophotométrie ne détecte absolument pas ce dernier pigment. Le vermillon est en effet un pigment à très fort pouvoir colorant (cf. § I.4.3.5, p. 53). Son spectre de réflectance de type « passe-haut » est de plus particulièrement typique. Il est donc étonnant que cette allure spécifique soit absente du spectre de réflectance enregistré sur l'œuvre.

Ce phénomène peut vraisemblablement être attribué à deux facteurs distincts :

- la matière picturale est abîmée par le temps, le liant et le vernis ont jauni et se sont assombris ;
- le vermillon est en très faible proportion.

Les problématiques du vieillissement des œuvres d'art et des modifications du rendu des couleurs dues à ce vieillissement seraient le sujet d'un autre travail de recherche. Nous nous intéressons ici au cas de mélanges donc au deuxième point de cette liste. Nous ne disposons cependant pas de données chiffrées pour évaluer a priori la « faible proportion » de vermillon dans le blanc de plomb. Des microphotographies de coupes transversales de couches picturales vont nous fournir un premier ordre de grandeur.

La microscopie optique sur prélèvement nous a permis d'évaluer les proportions typiques de vermillon dans le blanc de plomb pour les carnations dans les tableaux des Primitifs Italiens. Nous avons examiné plus particulièrement trois prélèvements

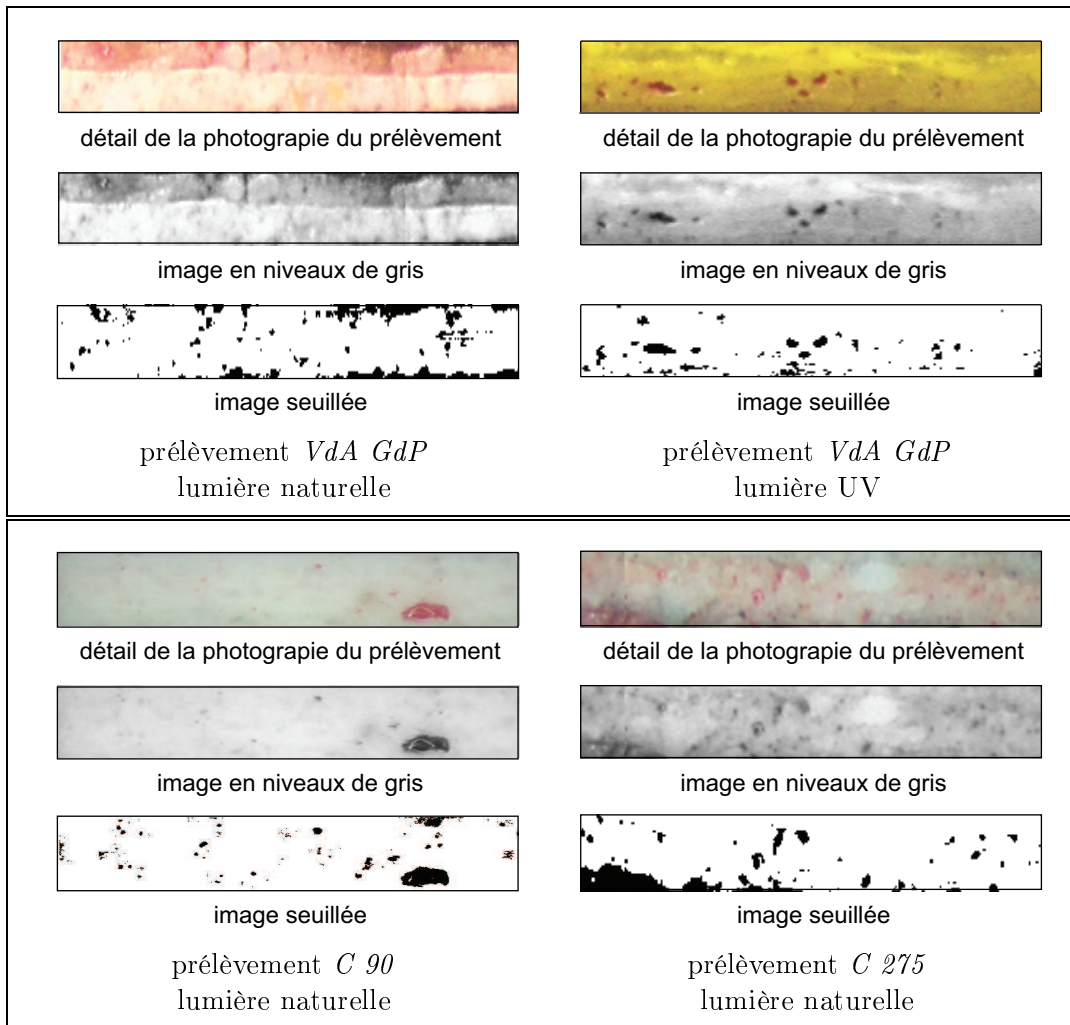


FIG. IV.12 – Traitement des images de coupes transversales

effectués sur des tableaux de ce type (cf. figure IV.11) :

- la *Vierge de l'Annonciation* de Giovanni di Paolo (prélèvement *VdA GdP* étudié en lumière naturelle et en lumière ultraviolette) ;
- la *Vierge à l'Enfant* de Maestri di Namo (prélèvement *C 90*) ;
- la *Vierge entre Saint-Jean et Saint-Sébastien* de Bonfigli (prélèvement *C 275*).

Dans les zones de ces images qui correspondent à la peinture couleur chair, il est possible d'évaluer la proportion locale de vermillon dans le blanc de plomb. Le processus de traitement des images qui permet d'accéder à ce résultat est présenté dans la figure IV.12.

Les images des coupes sont en mode couleur *CMJN* (*cyan, magenta, jaune, noir*). La couche *magenta* offre le meilleur contraste entre les grains de vermillon et le blanc de

plomb. C'est donc cette couche qui est utilisée pour transformer les images en niveaux de gris.

Les images en niveaux de gris sont ensuite seuillées : les pixels noirs correspondent au vermillon, les pixels blancs au blanc de plomb. La proportion de pixels noirs fournit une évaluation de la proportion de vermillon.

Le traitement de ces quatre images fournit une proportion de vermillon dans le blanc de plomb de l'ordre de 1 à 10 % :

- $\approx 4$  % pour le prélèvement *VdA GdP* en lumière naturelle ;
- $\approx 3$  % pour le prélèvement *VdA GdP* en lumière ultraviolette ;
- $\approx 1$  % pour le prélèvement *C 90* ;
- $\approx 10$  % pour le prélèvement *C 275*.

Ces valeurs constituent davantage un ordre de grandeur qu'une réelle mesure. Les grains de vermillon ont en effet une taille équivalente à celle d'un pixel de la caméra CCD montée en sortie du microscope optique. Par ailleurs, la sélection dans l'image de la zone à étudier, puis le seuillage de l'image sont des étapes du processus qui entraînent une incertitude importante sur les valeurs finalement obtenues.

Néanmoins, cette première évaluation fournit un ordre de grandeur cohérent d'une image à l'autre (cas du prélèvement *VdA GdP* étudié sous deux types de lumière incidente), voire d'une œuvre à l'autre. Cet ordre de grandeur constitue le point de départ de la modélisation que nous avons développée.

#### **IV.4.5 Apport de l'étude des mélanges de pigments en poudre**

Nous avons adopté une approche identique à celle mise au point lors de nos travaux sur les mélanges de pigments en poudre (cf. § IV.3, p. 119). Nous avons donc réalisé une série de 10 mélanges « calibration » composés de blanc de plomb et de vermillon en poudre. L'ordre de grandeur des proportions relatives de ces mélanges de calibration est fourni par les évaluations par traitement des images (cf. § IV.4.4, p. 133). Les 10 mélanges de calibration ont par conséquent une proportion de vermillon qui varie de 1 à 10 %.

Cette série de mélanges « calibration » est utilisée pour calculer les coefficients d'absorption et de diffusion du blanc de plomb et du vermillon à chaque longueur d'onde.

##### **IV.4.5.1 Résultats pour la série de mélanges « test »**

Nous avons ensuite testé l'efficacité de la calibration en utilisant la série de mélanges « calibration » en guise de série de mélanges « test ». À partir des coefficients d'absorption et de diffusion du blanc de plomb et du vermillon issus de la calibration ( $K_b(\lambda)$ ,  $S_b(\lambda)$ ,  $K_v(\lambda)$  et  $S_v(\lambda)$ ), les proportions respectives de ces deux pigments au sein des 10 mélanges sont recalculées. Les résultats de ce test sont reportés dans le tableau IV.3. Quatre couples de courbes correspondant aux spectres de réflectance mesurés et simulés de quatre de ces mélanges sont tracés dans la figure IV.13, à titre

d'illustration.

Les écarts quadratiques moyens entre les spectres de réflectance mesurés et simulés sont minimales, à l'exception du mélange à 2 % de vermillon.

Les écarts entre les proportions réelles des mélanges et les proportions calculées par traitement numérique sont également faibles, en particulier pour les mélanges dont la proportion de vermillon dépasse les 5 %.

Il apparaît cependant que les résultats sont moins satisfaisants pour les très faibles concentrations. L'écart relatif atteint notamment 50 % pour le mélange à 2 % de vermillon. La cause de cette moins bonne adéquation peut vraisemblablement être en partie attribuée à une faiblesse de la modélisation dans ce domaine des très faibles concentrations. Il serait cependant excessif d'incriminer ici seulement le modèle de Kubelka-Munk. Expérimentalement, dans ce domaine de très faibles concentrations, il devient en effet relativement difficile de réaliser correctement les mélanges de pigments. Les masses volumiques du vermillon et du blanc de plomb sont respectivement  $\rho_v = 455 \text{ g.L}^{-1}$  et  $\rho_b = 410 \text{ g.L}^{-1}$ . Le mélange à 2 % volumique de vermillon correspond donc à un mélange à 2,2 % massique. Pour une précision raisonnable dans la pesée de vermillon, une grande quantité de mélange doit être préparée (typiquement 10 g en tout, soit 220 mg de vermillon). Ces deux pesées (220 mg de vermillon et 9,78 g de blanc de plomb) peuvent certes être réalisées avec une précision convenable, mais l'homogénéisation du mélange obtenu est plus discutable. Il nous paraît en effet difficile d'affirmer catégoriquement que la portion de ce mélange que nous avons disposée dans le porte-échantillon afin d'enregistrer son spectre de réflectance (typiquement 3 g) est parfaitement représentative des proportions du mélange global. En d'autres termes, les premières lignes de la colonne « proportions réelles » du tableau IV.3 sont entachées d'une incertitude expérimentale qu'il nous est difficile d'évaluer. Dans ces conditions, les valeurs reportées dans la colonne « proportions calculées » ne sont peut-être pas aussi éloignées de la réalité que nous pourrions le croire.

Indépendamment de l'utilisation de ces résultats dans l'étude des carnations de la *Vierge de l'Annonciation* (cf. plus loin), cette bonne adéquation vient conforter le choix de modélisation. En particulier, nous pouvons à présent considérer que le modèle de Kubelka-Munk peut être légitimement utilisé pour décrire la couleur d'un mélange de deux pigments dont l'un est en proportion très minoritaire.

#### IV.4.5.2 Cas de la *Vierge de l'Annonciation*

Intéressons-nous à présent à l'utilisation de ces mélanges de calibration en poudres pour l'étude des carnations de la *Vierge de l'Annonciation*.

Le choix de modélisation s'avère fiable à ce stade de notre recherche. La procédure de calibration fournit donc des coefficients d'absorption et de diffusion pour le vermillon et le blanc de plomb pouvant être légitimement utilisés pour caractériser la matière picturale du tableau de Giovanni di Paolo.

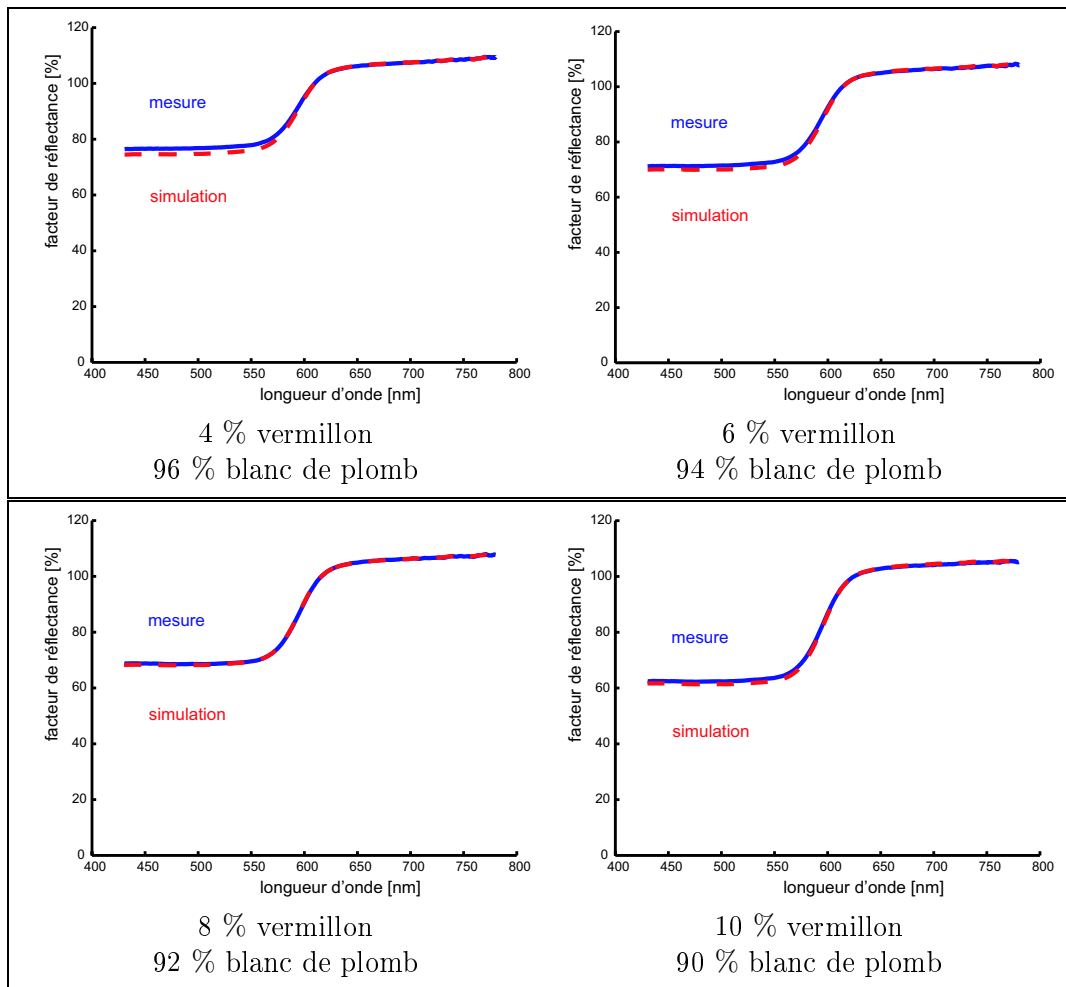


FIG. IV.13 – Traitement des spectres de réflectance des mélanges vermillon/blanc de plomb

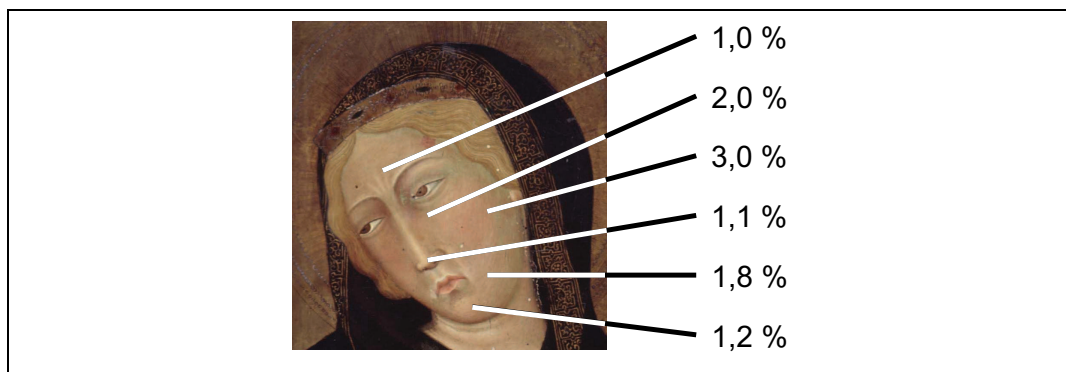


FIG. IV.14 – Proportions de vermillon calculées grâce à la modélisation

Proportions réelles		Proportions calculées		Écart q. moyen	Erreur absolue
vermillon	bl. de plomb	vermillon	bl. de plomb		
2	98	3,0	97,0	9,60	< 1,0
3	97	4,1	95,9	0,45	< 1,1
4	96	4,7	95,3	1,62	< 0,7
5	95	5,1	94,9	2,35	< 0,1
6	94	6,5	93,5	0,94	< 0,5
7	93	7,0	93,0	0,05	< 0,1
8	92	7,6	92,4	0,99	< 0,4
9	91	9,0	91,0	0,99	< 0,1
10	90	10,2	89,8	0,40	< 0,2

TAB. IV.3 – Résultats des calculs numériques pour les mélanges vermillon/blanc de plomb en poudre

Pour ce faire, nous reprenons la routine informatique de moindres carrés que nous avons mise au point (cf. § IV.3.1.3, p. 121). Nous injectons dans cette routine les données issues de la calibration  $K_v(\lambda)$ ,  $S_v(\lambda)$ ,  $K_b(\lambda)$  et  $S_b(\lambda)$  d'une part, et le spectre de réflectance mesuré sur la *Vierge de l'Annonciation*  $\rho_{VdA}(\lambda)$  d'autre part. La routine fournit la proportion relative de vermillon dans le blanc de plomb qui convient le mieux au sens des moindres carrés (résolution d'un système sur-déterminé équivalent à celui issu de l'équation (IV.16)).

Les résultats de ce traitement sont représentés sur la figure IV.14. Pour les spectres de réflectance enregistrés dans les différentes zones du visage, nous avons calculé la proportion relative de vermillon qui fournit la meilleure adéquation avec les données issues de notre calibration  $K_v(\lambda)$ ,  $S_v(\lambda)$ ,  $K_b(\lambda)$  et  $S_b(\lambda)$ .

Les proportions relatives issues de ce calcul varient entre 1 et 3 %. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec l'ordre de grandeur précédemment déterminé par traitement des images (cf. § IV.4.4, 3 à 4 %), compte-tenu de l'incertitude dont ce dernier est entaché.

Les proportions de vermillon les plus grandes sont obtenues pour les zones dont la coloration rosée est plus marquée (joues, bord de l'œil), ce qui est cohérent. Nous pouvons donc tout à fait envisager que Giovanni di Paolo a respecté la technique décrite par Cennino Cennini et modelé le visage de sa *Vierge de l'Annonciation* en modulant la proportion de vermillon dans sa peinture.

## IV.5 Conclusion partielle

Nous avons proposé au cours de ce chapitre une première démarche qui autorise une analyse quantitative des mesures de spectrophotométrie. Cette démarche, développée lors de travaux portant sur des mélanges de pigments en poudre, consiste à calibrer les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments en poudre à partir d'une première série de mélanges dont les proportions sont connues. Les valeurs obtenues ont été testées avec succès sur une autre série de mélanges.

Ce protocole peut également se concevoir comme une validation du choix de modélisation. Le modèle de Kubelka-Munk décrit correctement les spectres de réflectance des mélanges de pigments en poudre, dans le cadre de l'hypothèse de la linéarité des coefficients d'absorption et de diffusion.

Nous avons bénéficié de l'opportunité d'appliquer notre démarche au cas d'une œuvre d'art : la *Vierge de l'Annonciation* attribuée à Giovanni di Paolo (XV<sup>e</sup> siècle, Musée du Petit Palais d'Avignon). Il peut paraître un peu paradoxal que le cas de cette œuvre *peinte* soit traité par une méthode utilisant des pigments en *poudre*. Malheureusement, l'étude que nous avons menée sur ce tableau est en effet intervenue au stade de notre recherche ou nous n'avions mis au point que la démarche « mélanges de pigments en poudre ». Il serait intéressant de poursuivre ce travail en adaptant la méthode des gouaches développée dans le chapitre V, mise au point par la suite.

Il n'en demeure pas moins que la méthode des poudres a pu à elle seule apporter un certain nombre de résultats intéressants sur le cas de cette œuvre. Les proportions de vermillon dans le blanc de plomb ont ainsi pu être évaluées dans différentes zones du visage. Les résultats obtenus sont en concordance avec des évaluations réalisées par traitement d'image sur des microphotographies de coupes transversales.

Les travaux présentés dans ce chapitre mettent en évidence la nécessité de développer une seconde approche qui autorise une analyse quantitative des mesures de spectrophotométrie. Cette seconde approche devrait permettre de s'affranchir de l'étape de calibration et de valider l'hypothèse de linéarité des coefficients d'absorption et de diffusion. L'étape de calibration imposée ici au cours du traitement numérique des spectres de réflectance « force » en effet le comportement linéaire des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments vis à vis des proportions.

Cette seconde approche, développée lors de travaux portant sur des mélanges de gouaches, fait l'objet du chapitre V.



---

## Chapitre V

# Mélanges de pigments dispersés au sein d'un liant : le cas des gouaches

---

### Sommaire

---

V.1	Méthodologie . . . . .	143
V.1.1	Limites de la méthode des poudres . . . . .	144
V.1.2	Principe d'une méthode absolue . . . . .	145
V.1.3	Couplage de mesures en transmission et en réflexion . . . . .	146
V.2	Échantillons de référence . . . . .	147
V.2.1	Choix de références . . . . .	147
V.2.2	Caractérisation exhaustive des références . . . . .	148
V.2.3	Représentativité des références . . . . .	148
V.3	Principe de l'étude expérimentale . . . . .	153
V.3.1	Protocole expérimental . . . . .	153
V.3.2	Résultats . . . . .	158
V.3.3	Synthèse des résultats . . . . .	170
V.4	Conclusion partielle . . . . .	172

---



L'étude menée au cours du chapitre IV a permis de mettre au point une première démarche qui autorise une analyse quantitative des mesures spectrophotométriques. Cette première approche présente plusieurs limites, les plus importantes d'entre elles étant :

- la nécessité d'une calibration des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments de référence ;
- la non-validation de l'hypothèse de linéarité de ces coefficients ;
- la question restée en suspens de l'identification des composants du mélange.

Une seconde approche est donc nécessaire, qui puisse combler les failles de la première, et notamment coupler identification des composants d'un mélange et détermination de leurs proportions respectives.

Cette seconde démarche a été mise au point grâce à l'étude spectrophotométrique de gouaches mélangées. Ce quatrième chapitre se propose donc de présenter les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des mélanges de gouaches par spectrophotométrie.

Dans un premier temps, les limites de la méthode utilisée pour traiter les mélanges de pigments en poudre, développée au cours du chapitre IV, seront présentées. Une méthode absolue qui s'affranchit de l'étape de calibration des coefficients d'absorption et de diffusion sera mise au point (section V.1 : **Méthodologie**, p. 143).

En l'absence d'une base de données de peintures de référence aussi fournie que la base de données de pigments en poudre déjà évoquée au cours de ce mémoire (cf. § II.3.3, p. 79), 10 gouaches de référence seront choisies pour cette série d'expérimentation et caractérisées de manière exhaustive. Le choix discutable de ces gouaches commerciales en guise de références sera justifié par leurs caractéristiques spectrales (section V.2 : **Échantillons de référence**, p. 147).

Enfin, le protocole expérimental et les résultats de cette étude de gouaches mélangées seront présentés (section V.3 : **Principe de l'étude expérimentale**, p. 153). L'hypothèse de linéarité des coefficients d'absorption et de diffusion sera validée et les conditions sur les caractéristiques spectrales des références permettant l'identification de ces dernières au sein d'un mélange seront précisées.

## V.1 Méthodologie

Nous avons évoqué de manière exhaustive le cas des mélanges en poudre dans le chapitre précédent. Un certain nombre de limites à la méthode décrite peut néanmoins être évoqué. Parmi ces limites, nous pouvons en effet rapidement citer la lourdeur de

protocole expérimental nécessaire (multiplication des mélanges) ou la question restée en suspens de l'identification des composants.

### V.1.1 Limites de la méthode utilisée pour traiter le cas des poudres

Le traitement des mesures spectrophotométriques exposé pour les mélanges en poudre (§ IV.3.1, p. 119) présente plusieurs limites.

1. La préparation des échantillons est coûteuse et lourde, à la fois en termes de temps (préparation systématique d'une dizaine de mélanges, dans des proportions précises) et de quantité de matériaux (utilisation systématique d'une centaine de grammes de pigments pour préparer la dizaine de mélanges). Ce n'est pas une technique envisageable pour déterminer les coefficients  $K$  et  $S$  de l'ou-tremer naturel, pigment particulièrement onéreux (350 euros pour 10 g de pigment).
2. Le principe même de la méthode peut être sujet à discussions. Les coefficients  $K_1$ ,  $S_1$ ,  $K_2$  et  $S_2$  des composants (1) et (2) sont déterminés de façon à satisfaire au mieux les  $N$  spectres de réflectance obtenus pour les mélanges  $M_i$ . N'est-il pas très peu surprenant qu'ils permettent de retrouver les proportions  $y_i$  dans les mélanges  $T_i$ ? Ces derniers ne diffèrent en effet des mélanges  $M_i$  que parce que nous les avons arbitrairement placés dans la série « test » plutôt que dans la série « calibration ». Ce détail mis à part, nous les avons préparés de manière strictement identique.
3. La question de l'identification des composants du mélange reste en suspens. En effet, pour les cas exposés dans le paragraphe IV.3.1, nous pouvons calculer les proportions relatives  $y_i$  parce que nous connaissons quels sont les pigments (1) et (2) qui constituent le mélange inconnu  $T_i$  (cf. § IV.3.1.3, p. 121).

L'identification qualitative des composants d'un mélange de pigments est une question récurrente dans le domaine de la spectrophotométrie UV-visible. Dans la majorité des cas, la méthode proposée pour répondre à ce problème est une « observation attentive des courbes spectrophotométriques » (cf. R. Johnston-Feller, 2001, [13], p. 14). Certaines ruptures de pente, certains points d'inflexion, certains maxima ou minima seraient suffisamment caractéristiques des pigments pour être identifiables à l'œil nu sur un spectre de réflectance. D'autres auteurs proposent une technique dérivative (cf. G. Talsky et M. Ristic-Solajic, 1987, [88]) qui consiste à enregistrer, pour chaque échantillon de référence (dans ce cas des pigments mis en solution) le spectre de transmittance, sa dérivée première, sa dérivée seconde, et ainsi de suite jusqu'à la dérivée sixième. À ce stade de dérivation, le résultat de l'enregistrement se présente sous la forme d'une série de pics de hauteurs et de largeurs différentes qui permettent l'identification des composants dans un mélange par une méthode en fait analogue au traitement des diagrammes de diffraction des rayons X.

Ces trois principales limites nous conduisent à élaborer une nouvelle méthode :  
– moins coûteuse en termes de temps de préparation et de quantité de matériaux ;

- plus absolue ;
- qui couple identification des composants et calcul de leurs proportions relatives.

### V.1.2 Principe d'une méthode absolue

Nous avons vu à plusieurs reprises dans ce manuscrit qu'au minimum deux grandeurs étaient nécessaires à la caractérisation des matériaux absorbants et diffusants comme les pigments des couches picturales. Dans le cas d'une représentation de ces dernières par le modèle de Kubelka-Munk, ces deux grandeurs sont les coefficients d'absorption  $K(\lambda)$  et de diffusion  $S(\lambda)$ .

Une base de données spectrophotométriques de pigments de référence qui se limite, pour chacun de ces pigments, à l'enregistrement d'une seule mesure (celle du spectre de réflectance par exemple) interdit l'accès à ces deux grandeurs caractéristiques.

Le principe d'une méthode plus absolue consiste donc à ne plus effectuer une mais deux mesures spectrophotométriques indépendantes pour chaque échantillon de référence, ce qui permet par conséquent d'accéder aux deux grandeurs caractéristiques nécessaires.

Dès lors, plusieurs approches sont possibles pour obtenir deux mesures indépendantes pour chaque peinture de référence.

1. Un film de la peinture de référence, d'épaisseur  $Z$  connue, est étalé sur deux supports de facteurs de réflectance différents, typiquement un support noir ( $[\rho_g]_{\text{noir}} = 0$ ) et un support blanc ( $[\rho_g]_{\text{blanc}} = 1$ ). Ces deux valeurs du facteur de réflectance permettent de poser un système composé de deux équations de type (III.14) à chaque longueur d'onde (cf. § III.1.3, p. 95) qui permet d'accéder aux valeurs de  $K(\lambda)$  et de  $S(\lambda)$ .
2. Deux films de la peinture de référence, d'épaisseur  $Z_1$  et  $Z_2$  connues, sont étalés sur un support de réflectance connue. Les valeurs du facteur de réflectance de ces deux échantillons permettent d'accéder aux valeurs de  $K(\lambda)$  et de  $S(\lambda)$ .
3. Un film de la peinture de référence, d'épaisseur  $Z$  connue, est étalé sur un support transparent et son facteur de transmittance est mesuré. La même peinture est étalée sur un support de réflectance connue et son facteur de réflectance est mesuré. Ces deux mesures permettent d'accéder aux valeurs de  $K(\lambda)$  et de  $S(\lambda)$ .

L'approche n° 1 est évoquée par E.L. Cairns *et al.* (1976, [109]) qui ne la recommandent que pour les peintures achromatiques (blanches, grises ou noires). En effet, selon eux, une précision expérimentale raisonnable nécessite un contraste important (de l'ordre de 20 %) entre le facteur de réflectance de la peinture  $\rho(\lambda)$  et ceux des deux fonds  $[\rho_g]_{\text{noir}}(\lambda)$  et  $[\rho_g]_{\text{blanc}}(\lambda)$ , ceci sur l'ensemble du domaine visible.

Prenons l'exemple d'une peinture orange, donc très fortement absorbante dans les courtes longueurs d'onde et très diffusante dans les grandes longueurs d'onde. Pour respecter le critère de contraste précédemment évoqué, les valeurs les plus correctes de  $K_{\text{orange}}(\lambda)$  et  $S_{\text{orange}}(\lambda)$  seraient obtenues avec un film de peinture fin sur un support

blanc dans les courtes longueurs d'onde et un film de peinture épais sur le support noir dans les grandes longueurs d'onde.

Cet inconvénient de l'approche n° 1 conduit E.L. Cairns *et al.* à n'utiliser cette dernière que pour les peintures blanches. Ils traitent le cas des peintures colorées par une méthode similaire à celle de notre méthode des poudres (cf. § IV.3.1, p. 119), en multipliant les mélanges de calibration.

### V.1.3 Couplage de mesures en transmission et en réflexion

Les équations différentielles de Kubelka-Munk dont la résolution analytique pour le facteur de réflectance est détaillée dans le paragraphe III.1.3 (p. 93) peuvent être résolues de manière analogue pour le facteur de transmittance  $\tau$ . Ce dernier s'écrit alors :

$$\tau = \frac{2b \exp(bSZ)}{(a+b) \exp(2bSZ) - (a-b)}, \quad (\text{V.1})$$

où, pour récapituler :

- $\tau$  = le facteur de transmittance du film étalé sur un support transparent ;
- $Z$  = l'épaisseur du film ;
- $S$  = le coefficient de diffusion du film ;
- $K$  = le coefficient d'absorption du film ;
- $a = 1 + \frac{K}{S}$  ;
- $b = \sqrt{a^2 - 1}$ .

Ces expressions s'entendent bien sûr à chaque longueur d'onde du domaine spectral considéré.

Une correction analogue à celle développée dans le paragraphe III.1.4.1 (p. 96) peut être introduite pour tenir compte des réflexions internes au film pictural (interfaces air  $\rightarrow$  médium, médium  $\rightarrow$  support, etc.). Cette correction s'écrit (cf. J.L. Saunderson, 1942, [108]) :

$$\tau_m = (1 - r_1)^2 \frac{\tau}{1 - r_1^2 \tau^2}. \quad (\text{V.2})$$

Dans cette expression,  $r_1$  est la fraction de lumière incidente réfléchié spéculairement à la surface du film pictural (cf. § III.1.4.1, p. 96).

Le principe du couplage entre les mesures en transmission et en réflexion consiste donc à enregistrer, pour chaque peinture de référence :

- le spectre de réflectance  $\rho_\infty(\lambda)$  d'un film opaque, qui permet d'accéder facilement au rapport  $K(\lambda)/S(\lambda)$  *via* la relation (IV.3) donc aux  $a$  et  $b$  de l'équation (V.1) ;

- le spectre de transmittance d'un film d'épaisseur  $Z$  connue déposé sur une lame de verre, qui permet *via* l'équation (V.1) et la relation (IV.3) d'accéder à  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$  séparément.

## V.2 Échantillons de référence

Nous nous proposons ici de simuler un processus d'identification de mélanges de pigments dans une œuvre. Idéalement, il nous aurait fallu disposer d'un nombre conséquent de peintures de référence. Chacune d'elles aurait été composée d'un pigment pur, dispersé dans un liant.

Le choix de *gouaches* en guise de peintures de référence offre plusieurs avantages (cf. § I.4.1.1, p. 34) :

- la substance filmogène constitutive des gouaches (la gomme) est soluble dans l'eau, ce qui simplifie considérablement la préparation des échantillons ; la manipulation de peintures à l'huile n'est en effet pas accessible aux personnes inexpérimentées ;
- le temps de séchage est minime (quelques dizaines de minutes) ;
- les couches de gouaches sont peuvent être facilement rendues translucides (pour les mesures en transmission) ou opaques (pour les mesures en réflexion) en jouant sur leur épaisseur.

Une fois le medium choisi pour les échantillons, l'étape suivante est la préparation des peintures de référence, c'est-à-dire la dispersion de pigments secs dans le médium. Cette étape n'est pas aussi simple qu'elle peut le sembler (cf. A. Pincas, 1991, [12], p. 76). Dans l'étude présentée dans le chapitre VI, nous avons bénéficié, à ce stade de la préparation des échantillons, de l'aide du peintre contemporain Jean-Pierre-Brazs, à qui nous avons laissé le soin de préparer seul la peinture. Sa contribution n'a pas pu être organisée pour le protocole présenté ici.

Après plusieurs tentatives infructueuses de préparation de gouaches à partir de gomme arabe et de pigments secs, notre choix s'est porté sur des gouaches du commerce, vendues en tubes.

### V.2.1 Choix de références

Il n'aurait pas été possible de valider de manière exhaustive la méthode d'identification en utilisant 150 gouaches de couleurs différentes, pour remplacer les 150 pigments secs de la base de données (cf. § II.3.3, p. 79). Ce n'est d'ailleurs pas forcément nécessaire. Il suffit en effet de disposer de peintures colorées dont les spectres de réflectance sont représentatifs des grandes catégories existant parmi les pigments usuels des artistes.

Notre choix s'est porté sur 10 gouaches colorées du commerce de chez *Pébéo* :

- *jaune* (cf. tableau C.1) ;
- *magenta* (cf. tableau C.2) ;

- *cyan* (cf. tableau C.3);
- *bleu* (cf. tableau C.4);
- *vert 1* (cf. tableau C.5);
- *vert 2* (cf. tableau C.6);
- *orange* (cf. tableau C.7);
- *rouge 1* (cf. tableau C.8);
- *rouge 2* (cf. tableau C.9);
- *sienne* (cf. tableau C.10).

### V.2.2 Caractérisation exhaustive des références

Ces gouaches de référence ont été caractérisées en détail par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman. Les résultats de ces analyses sont présentés dans l'annexe C (p. 243). À l'exception du cas de la gouache *sienne* (qui contient du carbonate de calcium et de l'hématite) et de la gouache *bleu* (qui contient du carbonate de calcium et de la lazurite), aucune des substances à l'origine de la couleur de ces gouaches ne peuvent être trouvées sur des œuvres d'art antérieures au XX<sup>e</sup> siècle. Les composés colorés sont en effet systématiquement des colorants organiques synthétiques, mélangés avec du carbonate de calcium en guise de charge diffusante, ce dernier assurant l'opacité de la peinture.

En toute rigueur, les 10 gouaches de référence ne correspondent donc pas au modèle idéal du pigment pur dispersé dans un liant. Ce n'est cependant pas un problème en soi.

La méthode d'identification présentée ici repose sur les spectres de réflectance dans le domaine visible. Elle ne consiste pas à indexer les spectres de telle sorte qu'il soit possible de faire le lien entre la position et l'intensité d'une certaine rupture de pente et l'organisation électronique, moléculaire ou cristalline du composé coloré.

En revanche, elle consiste d'une certaine façon à « déconvoluer » les spectres de réflectance des mélanges de façon à éventuellement faire apparaître la contribution d'une ou de plusieurs peintures de référence. En ce sens, peu importe la nature des peintures de référence, seul compte leur spectre de réflectance.

### V.2.3 Représentativité des références

Les spectres de réflectance de ces 10 gouaches sont présentés dans les figures V.1 et V.2. Il nous apparaît nécessaire de préciser ici en quoi ces gouaches sont effectivement représentatives des grandes catégories de pigments usuels, du fait de leur spectre de réflectance et indépendamment de leur composition exacte.

Pour justifier cette représentativité, nous avons utilisé la classification des pigments usuels élaborée par R. Johnston-Feller et ses courbes spectrophotométriques de référence (2001, [13], chapitre VII).



### V.2.3.1 Pigments bleus

Les pigments bleus usuels peuvent être regroupés en deux grandes catégories. Le critère de séparation est la position spectrale  $\lambda_{max}$  du maximum du facteur de réflectance par rapport à la longueur d'onde critique de 450 nm typiquement.

1. Si  $\lambda_{max} < 450$  nm, les pigments bleus tendent vers le violet. C'est notamment le cas du bleu outremer, de l'indigo et du bleu de Prusse.
2. Si  $\lambda_{max} > 450$  nm, les pigments bleus ont une teinte verte. C'est notamment le cas du bleu de phtalocyanine, de l'azurite et des bleus au cobalt.

Les gouaches *bleu* et *cyan* sont effectivement représentatives de ces deux catégories. Elles contiennent d'ailleurs deux des pigment cités : respectivement de la lazurite (composé coloré du bleu outremer) et du bleu de phtalocyanine.

### V.2.3.2 Pigments jaunes

D'un point de vue colorimétrique, la couleur jaune est définie comme complémentaire de la couleur bleu-violet. Par conséquent, les *bons* pigments jaunes<sup>1</sup> absorbent la lumière visible entre 400 et 500 nm et diffusent le reste du spectre visible. Les spectres de réflectance des pigments jaunes présentent donc quasi-systématiquement une allure du type « filtre passe-haut ». Dans le cas des pigments minéraux, il s'agit généralement de semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite  $E_{gap}$  détermine la couleur (cf. § I.2.4.3, p. 26).

Le seul critère permettant de les discriminer est la longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  de ce filtre, qui détermine la teinte du pigment. Celle-ci varie typiquement entre 480 nm (jaune de cadmium) et 530 nm (jaune de chrome). La gouache de référence *jaune* utilisée ici a une longueur d'onde de coupure de l'ordre de 512 nm. Elle est donc tout à fait représentative de cette catégorie.<sup>2</sup>

### V.2.3.3 Pigments rouges

Les pigments rouges sont généralement subdivisés en trois catégories, suivant le nombre de ruptures de pentes apparentes dans leur spectre de réflectance, c'est-à-dire le nombre de bandes d'absorption.

1. Les pigments rouges à *une* bande d'absorption ont la même allure en « filtre passe-haut » que les pigments jaunes précédemment évoqués. Dans le cas des pigments minéraux, il s'agit généralement de semi-conducteurs. La seule différence avec les pigments jaunes de ce type est la longueur d'onde de coupure

1. La notion de « bons pigments jaunes » désigne les pigments jaunes dont la couleur est saturée. Sont notamment exclus de cette terminologie les pigments jaunes à base d'oxydes de fer qui présentent plusieurs bandes d'absorption dans les grandes longueurs d'ondes provoquées par des transitions  $d-d$ .

2. Cette dernière affirmation n'est pas tout à fait exacte pour les pigments jaunes anciens comme le jaune de plomb et d'étain et les pigments jaunes à base d'oxydes de fer comme les ocres jaunes ou la goethite. Ces pigments n'ont en effet pas un spectre de réflectance de type « filtre passe-haut » et ne sont donc pas vraiment bien représentés par la gouache *jaune*. Ils n'en restent pas moins de couleur jaune, donc absorbants dans les courtes longueurs d'onde. En ce sens, la gouache *jaune* permet de les simuler en première approximation.

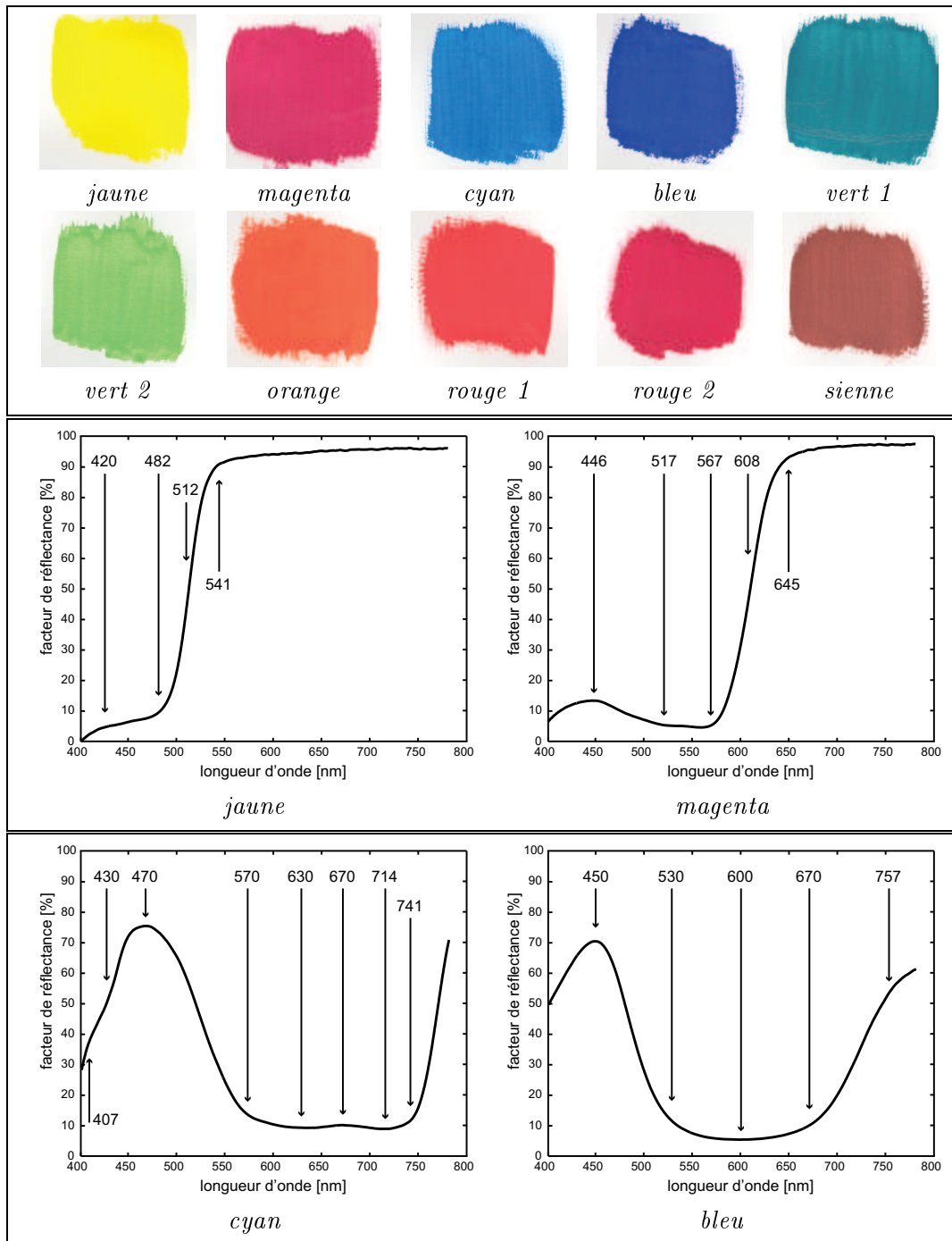


FIG. V.1 – Spectres de réflectance des gouaches de référence

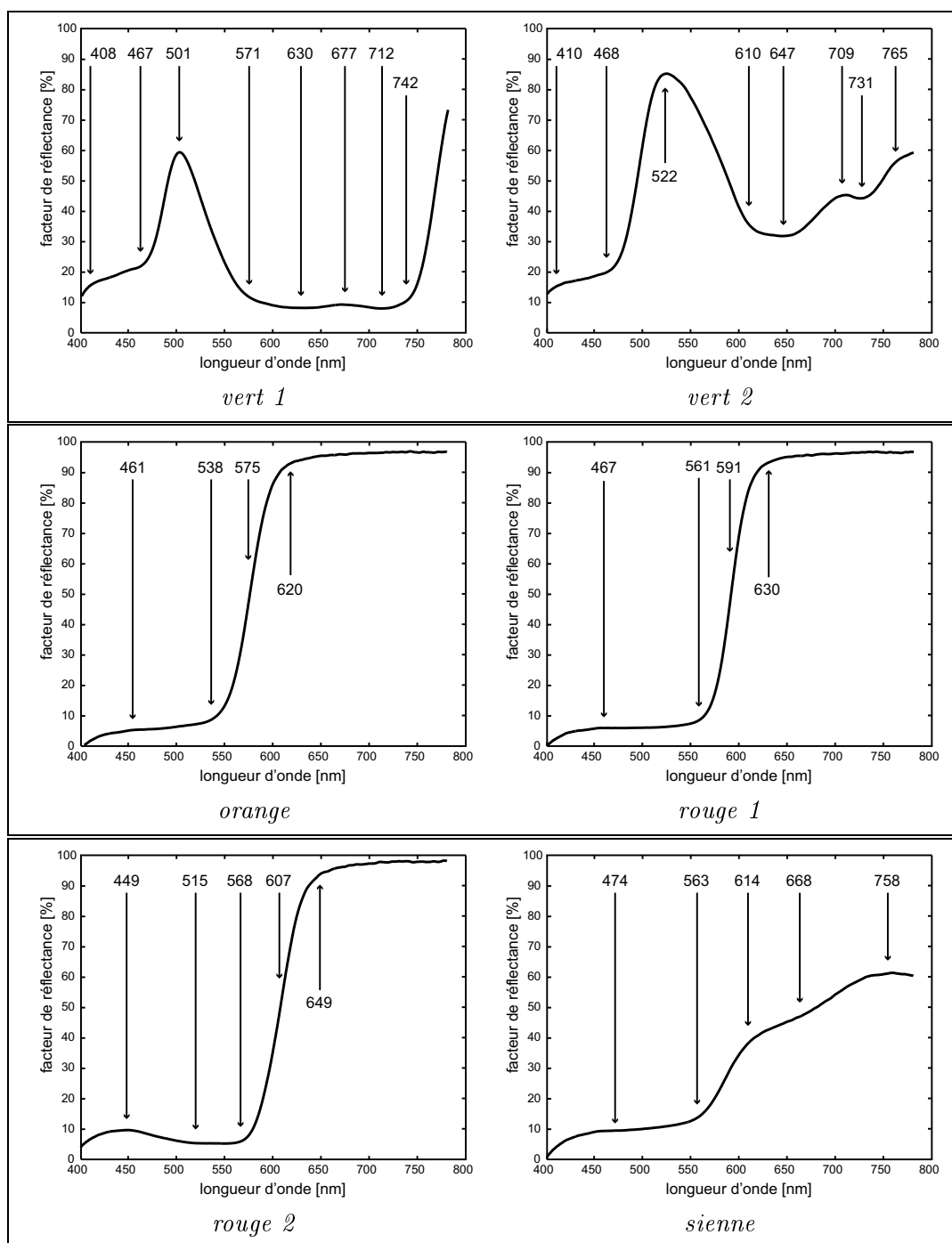


FIG. V.2 – Spectres de réflectance des gouaches de référence (suite)

(ou l'énergie  $E_{gap}$ ) plus importante, typiquement comprise entre 590 et 620 nm. Le vermillon, la laque d'alizarine et les rouges de cadmium font partie de cette catégorie.

2. La très grande majorité des pigments rouges modernes présente *deux à trois* bandes d'absorption. Deux d'entre elles, respectivement centrées typiquement dans le proche ultraviolet et autour de 550 nm, sont très marquées. La troisième bande d'absorption, centrée autour de 510 nm, est moins évidente sur les spectres de réflectance car elle est relativement peu éloignée de la bande à 550 nm. Parmi les pigments rouges anciens, la laque de carmin fait partie de cette catégorie. Les plus courants des colorants organiques modernes de cette catégorie sont les dérivés de l'acide  $\beta$ -oxynaphtoloïque.
3. Les pigments rouges à base d'oxydes de fer (ocres rouges, hématite, terres, etc.) présentent des spectres de réflectance d'allure similaire à *quatre* ruptures de pente : autour de 560, 610, 660 et 760 nm. La position exacte de ces ruptures de pente conditionne la teinte de pigment qui peut aller du jaune au marron, en passant par le rouge.

Les gouaches *rouge 1* et *sienne* simulent les pigments appartenant respectivement aux catégories n° 1 et n° 3. La catégorie n° 2 est quant à elle représentée par deux gouaches : *rouge 2* et *magenta*. Les analyses Raman ont montré que la première contient de l'acide carminique, c'est-à-dire la version synthétique de la laque de carmin. Quant à la gouache magenta, elle contient le pigment PR112,<sup>3</sup> dérivé de l'acide  $\beta$ -oxynaphtoloïque. Les analyses Raman confirment donc l'appartenance de ces deux gouaches à la catégorie n° 2 des composés colorés rouges.

#### V.2.3.4 Pigments verts

La subdivision des pigments verts en deux catégories repose sur le même principe que celle des pigments bleus. La longueur d'onde discriminante se situe dans ce cas typiquement à 510 nm :

1. Si  $\lambda_{max} < 510$  nm, les pigments verts ont une teinte émeraude. C'est notamment le cas du vert émeraude, des résinates de cuivre et des verts au chrome ;
2. Si  $\lambda_{max} > 510$  nm, les pigments verts sont plus lumineux, comme la malachite, les terres vertes et le vert de phtalocyanine.

Les gouaches *vert 1* et *vert 2* simulent correctement ces deux catégories.

#### V.2.3.5 Pigments oranges

Comme les pigments jaunes, les pigments oranges présentent quasi-systématiquement un spectre de réflectance de type « filtre passe-haut ». La longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  de ce filtre détermine la teinte du pigment : plus  $\lambda_c$  est grande, plus le pigment tend vers le rouge. Pour les pigments oranges usuels tels que l'orange de cadmium,

---

3. Le terme « PR112 » est la désignation du pigment rouge n° 112 dans le Color Index (le catalogue de l'ensemble des pigments existants) : « PR » fait référence à « Pigment Red ».

l'orange de molybdate, l'orange de chrome et le minium,  $\lambda_c$  est comprise entre 570 et 580 nm. La gouache de référence *orange* utilisée ici, avec sa longueur d'onde de coupure de 575 nm, est bien représentative de ces pigments.

### V.3 Principe de l'étude expérimentale

La méthode décrite dans le paragraphe V.1.3 consiste à réaliser une base de données de coefficients d'absorption  $K$  et de diffusion  $S$  pour chaque peinture de référence. Ces coefficients sont calculés à partir d'un couple de mesures réalisé sur chaque peinture : une mesure en transmission sur un échantillon translucide et une mesure en réflexion sur un échantillon opaque.

Nous nous proposons ici de tester la validité de cette méthode. Les 10 gouaches de référence fournissent une base de données de 10 couples de coefficients d'absorption et de diffusion. Cette base de données va être utilisée pour identifier les composants de plusieurs mélanges binaires réalisés à partir des 10 gouaches de référence et pour en déterminer les proportions.

#### V.3.1 Protocole expérimental

##### V.3.1.1 Échantillons expérimentaux

Pour chacune des 10 gouaches pures de référence, deux échantillons sont réalisés :

1. Pour les mesures en réflexion, une couche opaque est étalée sur un damier « test » de chez *Erichsen*, qui présente une surface alternativement noire et blanche. Les fonds blancs et noirs permettent de s'assurer de l'opacité de la couche : celle-ci est déclarée opaque lorsque le spectre de réflectance mesuré sur la partie de la couche étalée sur une zone blanche ne diffère pas de celui mesuré sur la partie étalée sur une zone noire.
2. Pour les mesures en transmission, une couche de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, translucide, est étalée sur une lame de verre (utilisée habituellement pour les observations au microscope optique) à l'aide d'un étaleur calibré (modèle 360-00197 de chez *Erichsen*).

Ces échantillons sont réalisés avec la peinture « à la sortie du tube », c'est-à-dire sans l'adjonction d'eau en guise de diluant qui pourrait être une source d'incertitude sur la composition de la matière picturale.

Dans un deuxième temps, ces peintures pures sont mélangées, également sans adjonction d'eau. Nous nous sommes limités à des mélanges binaires. Pour un couple donné des gouaches  $g_i$  et  $g_j$ , trois mélanges de proportions différentes sont systématiquement réalisés :

- $1/4 g_i + 3/4 g_j$  ;
- $1/2 g_i + 1/2 g_j$  ;
- $3/4 g_i + 1/4 g_j$ .

Les proportions des mélanges sont volumiques. La proportion de base (notée ici 1/4) correspond à un volume de 1 mL mesuré à l'aide d'une seringue.

Trois séries de mélanges sont réalisées :

1. La série « couleurs secondaires » comporte 3 fois 3 mélanges composés de 2 des 3 gouaches primaires *jaune*, *magenta* et *cyan*. Les 3 couples possibles sont :
  - *jaune* et *cyan* ;
  - *jaune* et *magenta* ;
  - *magenta* et *cyan*.
2. La série « bleus composés » comporte 3 fois 3 mélanges composés de 2 des 4 gouaches *cyan*, *bleu*, *vert 1* et *vert 2*. Les 3 couples choisis sont :
  - *vert 1* et *bleu* ;
  - *cyan* et *bleu* ;
  - *vert 2* et *vert 1*.
3. La série « rouges composés » comporte 3 fois 3 mélanges composés de 2 des 6 gouaches *jaune*, *orange*, *rouge 1*, *rouge 2* et *magenta*. Les 3 couples choisis sont :
  - *orange* et *jaune* ;
  - *rouge 2* et *orange* ;
  - *magenta* et *rouge 1*.

Chacun de ces mélanges est étalé en couches opaques sur un support blanc, sans adjonction d'eau. Le mélange est réalisé directement sur le support de façon à éviter les pertes de matière. Les photographies des mélanges sont présentées dans l'annexe A, p. 222.

Il pourrait apparaître surprenant de s'intéresser à des mélanges de teintes voisines comme ceux des séries « bleus composés » et « rouges composés ». Quel pourrait être en effet l'intérêt de mélanger deux pigments bleus pour obtenir un mélange nécessairement bleu également ?

L'intérêt scientifique est assez évident : ces deux séries de mélanges devraient permettre d'étudier les limites de la méthode d'identification développée ici. Intuitivement, il est en effet naturel d'imaginer que l'identification des composants ne devrait pas poser de problème quand ceux-ci ont des empreintes spectrales bien différentes comme c'est le cas pour les mélanges de gouaches primaires. En revanche, toujours intuitivement, on peut imaginer que l'identification sera plus problématique quand les composants du mélange sont spectralement peu différents, comme c'est le cas pour les mélanges des séries « bleus composés » et « rouges composés ». En ce sens, s'intéresser à ces mélanges de composants spectralement peu différents permettrait d'étudier les limites de la méthode d'identification.

Les séries « bleus composés » et « rouges composés » ne présentent pas seulement un intérêt scientifique, mais également un intérêt historique. En effet, au cours de l'Histoire, les couleurs composées en peinture ne se sont pas limitées aux seuls verts

obtenus en mélangeant un pigment bleu et un pigment jaune. Parfois, au contraire, les pigments mélangés sont de teintes très voisines : un pigment rare et coûteux (le *nuanceur*) est ajouté en faible quantité à un pigment meilleur marché de couleur proche.

### Bleus composés

Les pigments bleus de l'Antiquité Égyptienne (bleu et vert égyptiens) sont synthétiques (cf. § I.4.3.2, p. 42) et leurs procédés de fabrication ne sont accessibles qu'à des alchimistes initiés. La charge symbolique de ces couleurs artificielles est donc très forte : les mélanger n'est pas concevable. En revanche, dans la Rome Antique, le système chromatique en vigueur ne fait pas de distinction entre la couleur bleue et la couleur verte, et autorise par conséquent ces mélanges interdits en Égypte.

De même, à partir du Moyen Âge, il n'est pas rare de rencontrer dans des œuvres européennes des *bleus composés*, qui sont généralement des mélanges d'un pigment bleu et d'un pigment noir. Le système chromatique de l'époque considère en effet la couleur bleue et la couleur noire comme une seule couleur. À partir du XIII<sup>e</sup> siècle et principalement au cours des XIV<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> siècles, les bleus deviennent plus lumineux : la couleur bleue change de statut dans le système chromatique et devient une couleur à part entière. Simultanément, les mélanges de pigments bleus apparaissent : les Primitifs italiens construisent les drapés bleus en superposant des couches d'indigo, d'azurite et d'outremer naturel<sup>4</sup> (cf. E. Martin et S. Bergeon, 1996, [139]). Le manteau de la *Vierge de l'Annonciation* attribuée à Giovanni di Paolo évoquée dans le chapitre IV est un exemple de ce type de superposition : une couche d'outremer naturel surmonte une couche d'azurite. Cette technique particulière permet de compenser la teinte verte de l'azurite par la teinte violette de l'outremer naturel et obtenir ainsi la couleur « bleu profond »<sup>5</sup> indispensable au caractère sacré du manteau de la Vierge.

Le bleu de Prusse est introduit au XVIII<sup>e</sup> siècle dans les pigments disponibles pour réaliser des bleus composés. En particulier, dans le cas des pastels, sa teinte bleu-vert est utilisée pour nuancer l'aspect violacé de l'indigo et sa malléabilité apporte de la plasticité aux pastels trop secs. La présence de ce mélange bleu de Prusse/indigo est notamment mise en évidence par B. Guineau et P. Roger (2000, [140]) sur un dessin au pastel de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle.

### Rouges composés

Les pigments rouges ont vraisemblablement fait l'objet de mélanges intentionnels dès l'Antiquité. Pline l'Ancien (23-79 ap. J.C.) évoque dans son *Histoire Naturelle* le mélange frauduleux d'ocre rouge et de cinabre vendu par des fabricants peu scrupuleux. Ce type de mélange perdure au Moyen Âge : des mélanges de rouge de garance et

---

4. La pertinence de cet exemple est discutable. En effet, dans ce cas, il ne s'agit pas en toute rigueur d'un mélange de pigments, mais de la superposition de couches colorées par des pigments différents.

5. Le caractère sacré du manteau de la Vierge est tel que le peintre et théoricien de l'art toscan Cennino Cennino consacre un chapitre entier de son traité *Il libro dell'arte* (1390, [53]) aux recommandations relatives à la réalisation de cette couleur bleue.

d'ocre rouge, ou de carmin de cochenille et d'ocre rouge sont présents dans les enluminures de manuscrits du IX<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle (cf. B. Guineau et P. Roger, 2000, [140]). Dans la majorité des cas, ces mélanges sont identifiés par comparaison entre des mesures réalisées *in situ* sur les manuscrits (le dispositif est décrit dans l'article de B. Guineau, 1988, [97]) et d'autres effectuées sur des échantillons modernes de mélanges analogues.

### V.3.1.2 Mesures spectrophotométriques

Les mesures en réflexion sont effectuées à l'aide du gonio-spectrophotomètre du C2RMF (cf. § II.3.1.2, p. 76). Les spectres de réflectance des échantillons sont enregistrés pour un angle de rétrodiffusion  $\theta = 22^\circ$ .

Les mesures en transmission sont quant à elles effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible *Lambda 5* modifié de chez *Perkin-Elmer*. La géométrie de cet appareil est du type de celle présentée sur la figure II.10.

À la différence du gonio-spectrophotomètre, l'élément dispersif du spectrophotomètre *Perkin-Elmer* est situé en amont de l'échantillon. Ce dernier reçoit donc un rayonnement quasi-monochromatique. L'élément dispersif est une suite de réseaux pivotants qui permettent des mesures pour une longueur d'onde comprise entre 250 et 850 nm grâce à deux lampes fonctionnant dans le visible et l'ultraviolet (respectivement une lampe halogène à filament de tungstène et une lampe au deutérium).

Nous n'utilisons pour les mesures que la lampe halogène et nous enregistrons les spectres de transmittance entre 380 et 780 nm. Le pas<sup>6</sup> de mesure est de 1 nm et la vitesse de balayage choisie est de 120 nm.min<sup>-1</sup>. Un lissage du spectre de transmittance est effectué sur 8 nm.

### V.3.1.3 Traitement des mesures

Les mesures en transmission réalisées sur les échantillons de gouaches de référence étalées sur les lames de verre, couplées aux mesures en réflexion réalisées sur les échantillons opaques correspondants, permettent de calculer les coefficients d'absorption et de diffusion des 10 gouaches de référence.

À titre d'illustration, les variations des coefficients d'absorption et de diffusion  $K$  et  $S$  en fonction de la longueur d'onde pour les trois primaires jaune, magenta et cyan sont tracés dans les graphes de la figure V.3.

Intéressons-nous à l'un des mélanges de l'une des séries « couleurs secondaires », « bleus composés » et « rouges composés ». Ce mélange binaire  $M$  comporte 3 inconnues :

- le composant 1 ;

---

6. L'échantillonnage diffère donc selon le spectrophotomètre utilisé (741 points pour le gonio-spectrophotomètre, 400 points pour le spectrophotomètre UV-visible *Lambda 5 Perkin-Elmer*). Avant traitement numérique, tous les spectres sont donc rééchantillonnés sur  $N = 1024$  points.



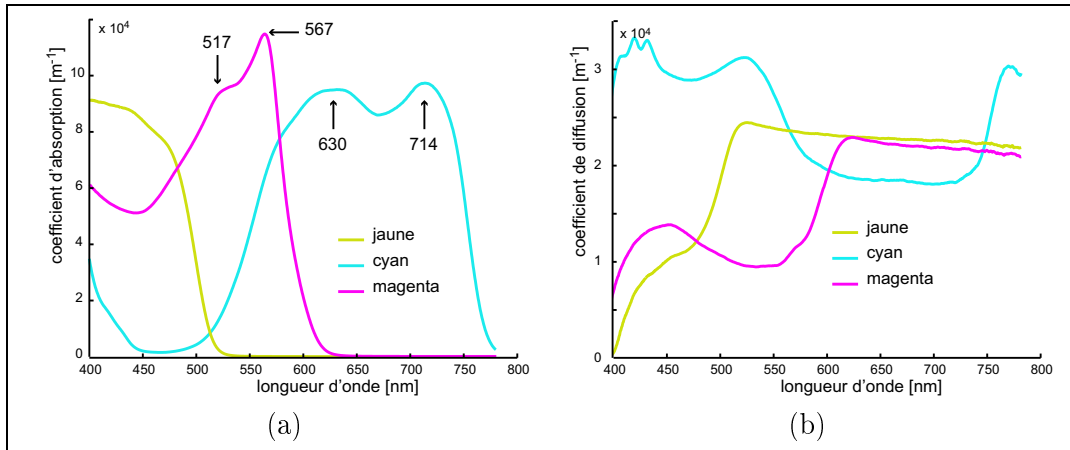


FIG. V.3 – Coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) des trois gouaches primaires jaune, magenta et cyan

- le composant 2 ;
- la proportion  $x_1$  du composant 1 (celle du composant 2 étant bien évidemment  $1 - x_1$ ).

Les 10 couples de coefficients  $K$  et  $S$  calculés pour chacune des 10 gouaches permettent de simuler numériquement le spectre de réflectance du mélange opaque de deux gouaches de référence, dans des proportions données, à partir des équations (IV.3) (modèle de Kubelka-Munk pour des échantillons opaques) et (IV.7) (hypothèse linéaire). Chaque spectre simulé comporte donc trois variables :

- le composant 1, noté  $g_1$  ;
- le composant 2, noté  $g_2$  ;
- la proportion  $x_1$  du composant 1 (celle du composant 2 étant bien évidemment  $1 - x_1$ ).

Il est possible de calculer numériquement les spectres correspondant à toutes les combinaisons possibles de ces 3 variables. En utilisant 10 gouaches de référence et en limitant la précision sur  $x_1$  à une valeur de 1 %, il est donc nécessaire de simuler numériquement  $10 \times 9 \times 100$  soit 9000 spectres de réflectance.

À ce stade du traitement, ces 9000 spectres de réflectance simulés numériquement doivent être comparés au spectre mesuré sur  $M$ . Un critère doit donc être choisi, qui permet d'estimer la concordance entre le spectre de réflectance mesuré sur  $M$  et ces 9000 spectres de réflectance simulés à partir d'une part des valeurs des coefficients d'absorption et de diffusion des gouaches élémentaires, et d'autre part des 3 variables sus-citées.

Dans l'étude des mélanges de pigments en poudre, le critère de concordance choisi était la minimisation de l'écart quadratique moyen entre les spectres de réflectance mesurés et les spectres de réflectance simulés. Dans le cas présent des mélanges de gouaches,

ce critère n'est sans doute pas le plus adapté. En effet, il est difficile de contrôler l'état de surface des échantillons lors de leur préparation. Une possible translation des spectres de réflectance, due à cette incertitude sur l'état de surface (cf. § II.3.3, p. 79), doit être envisagée.

Le critère de concordance le plus approprié ici est donc la minimisation de l'écart quadratique moyen  $\varepsilon'$  entre la *dérivée du spectre de réflectance mesuré*  $\rho_{mes}$  et la *dérivée des spectres de réflectance simulés*  $\rho_{g_1, g_2, x_1}$ , pour toutes les valeurs des 3 paramètres  $g_1$ ,  $g_2$  et  $x_1$  :

$$\varepsilon' = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left( \frac{d\rho_{mes}}{d\lambda}(\lambda_j) - \frac{d\rho_{g_1, g_2, x_1}}{d\lambda}(\lambda_j) \right)^2. \quad (V.3)$$

Ce critère permet de s'affranchir de l'influence d'une possible translation des spectres de réflectance due à l'incertitude sur l'état de surface de nos échantillons.

Le critère de concordance portant sur la dérivée des spectres de réflectance a été intégré dans un programme de simulation écrit sous *Matlab*. Ce programme contient en références les coefficients d'absorption et de diffusion des 10 gouaches. Pour une combinaison donnée des 3 paramètres  $g_1$ ,  $g_2$  et  $x_1$ , il simule le spectre de réflectance du mélange correspondant grâce aux références. À partir du spectre de réflectance de l'échantillon inconnu, le programme minimise ensuite  $\varepsilon'$  en faisant varier les 3 paramètres  $g_1$ ,  $g_2$  et  $x_1$ .<sup>7</sup>

Le triplet des paramètres  $g_1$ ,  $g_2$  et  $x_1$  qui produit le spectre de réflectance  $\rho_{g_1, g_2, x_1}$  correspondant à un écart  $\varepsilon'$  minimal devrait fournir l'identification des deux composants  $g_1$  et  $g_2$  du mélange  $M$  et leur proportion respective  $x_1$  et  $1 - x_1$ .

### V.3.2 Résultats

Les résultats exhaustifs pour les mélanges des séries « couleurs secondaires » et « bleus composés », ainsi que des mélanges *orange/jaune* de la série « rouges composés » sont présentés dans l'annexe D, p. 251. Le comportement particulier des mélanges *rouge 2/orange* et *magenta/rouge 1* de la série « rouges composés » est décrit dans le paragraphe V.3.2.3.

Au sein de ce chapitre sont présentés à titre d'illustration les résultats obtenus pour les différents mélanges 50 %/50 %.

Les figures V.4 et V.6 comportent les photographies des échantillons (colonne de gauche) et les histogrammes qui regroupent les résultats de l'identification des composants et la détermination des proportions relatives (colonne de droite). Dans la partie supérieure des différents histogrammes se trouvent les 4 couples ayant fourni les simulations les plus proches de la mesure et les proportions correspondantes. Celles-ci sont données avec un incertitude de  $\pm 1$  %. Le pas d'échantillonnage sur les proportions est en effet de 1 %, ce qui est cohérent avec l'incertitude expérimentale lors de la

---

7. Le pas d'échantillonnage sur la proportion  $x_1$  est de 1 %.

réalisation des mélanges. Avec un tel pas,  $\varepsilon'$  reste en règle générale constant sur un intervalle de 2 %, d'où l'incertitude numérique de  $\pm 1$  %.

Pour chacun des 4 couples, la valeur de l'écart quadratique moyen sur les dérivées  $\varepsilon'$  est reportée dans la partie inférieure de l'histogramme. Le couple fourni par l'identification est celui pour lequel  $\varepsilon'$  est minimal.

Les figures V.5 et V.7 comportent les spectres de réflectance mesurés sur les échantillons et les spectres simulés correspondant à  $\varepsilon'$  minimal (colonne de gauche) et les dérivées correspondantes (colonne de droite).

### V.3.2.1 Identifications réussies

Pour 17 des 27 mélanges étudiés, l'identification est réussie. Pour ces mélanges, les deux composants effectivement mélangés pour préparer l'échantillon sont identifiés par le programme de simulation de mélanges à partir des coefficients d'absorption et de diffusion des gouaches de référence.

Les résultats correspondant à ces 17 mélanges sont reportés dans le tableau V.1 :

- la colonne « proportions réelles » contient les valeurs des proportions volumiques dans les échantillons expérimentaux ; ces valeurs sont entachées d'une incertitude expérimentale de l'ordre de  $\pm 1$  % liée à la mesure des volumes lors de la préparation des échantillons ;
- la colonne « proportions calculées » contient les valeurs des proportions volumiques issues du traitement numérique ; ces valeurs sont entachées d'une incertitude de  $\pm 1$  % liée au choix du pas d'échantillonnage de 1 % pour les proportions dans le programme de traitement des spectres ;
- la colonne « erreur absolue » contient l'écart maximal entre les valeurs reportées dans les deux colonnes précédentes.

L'erreur absolue entre les proportions réelles et les proportions issues du traitement numérique est faible. Elle est systématiquement inférieure à 8 %, pour une valeur moyenne de 5 %.

Certains de ces mélanges méritent une discussion supplémentaire. C'est notamment le cas des échantillons réalisés à partir du couple *jaune/cyan*. Si l'on ne s'intéresse qu'aux résultats reportés dans les histogrammes des figures V.4 et D.1, une ambiguïté semble apparaître. En effet, la valeur de  $\varepsilon'$  fournie par le programme est faible et comparable pour deux couples de composants éventuels : *jaune/cyan* d'une part, et *jaune/vert 1* d'autre part. Il est donc *a priori* discutable de parler dans ce cas d'identification réussie alors qu'une ambiguïté sur la nature des composants subsiste. Cette ambiguïté n'est qu'apparente. Les analyses Raman menées sur les 10 gouaches de référence ont en effet montré que la gouache *vert 1* était composée d'un mélange d'un colorant jaune et de bleu de phtalocyanine, pigment bleu utilisé pour colorer la gouache *cyan* (cf. tableau C.5, p. 247).

Certes, le colorant jaune de la gouache *vert 1* (non-identifié par les analyses Raman) n'est pas le même que celui utilisé pour la gouache jaune (acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -gambogiques,

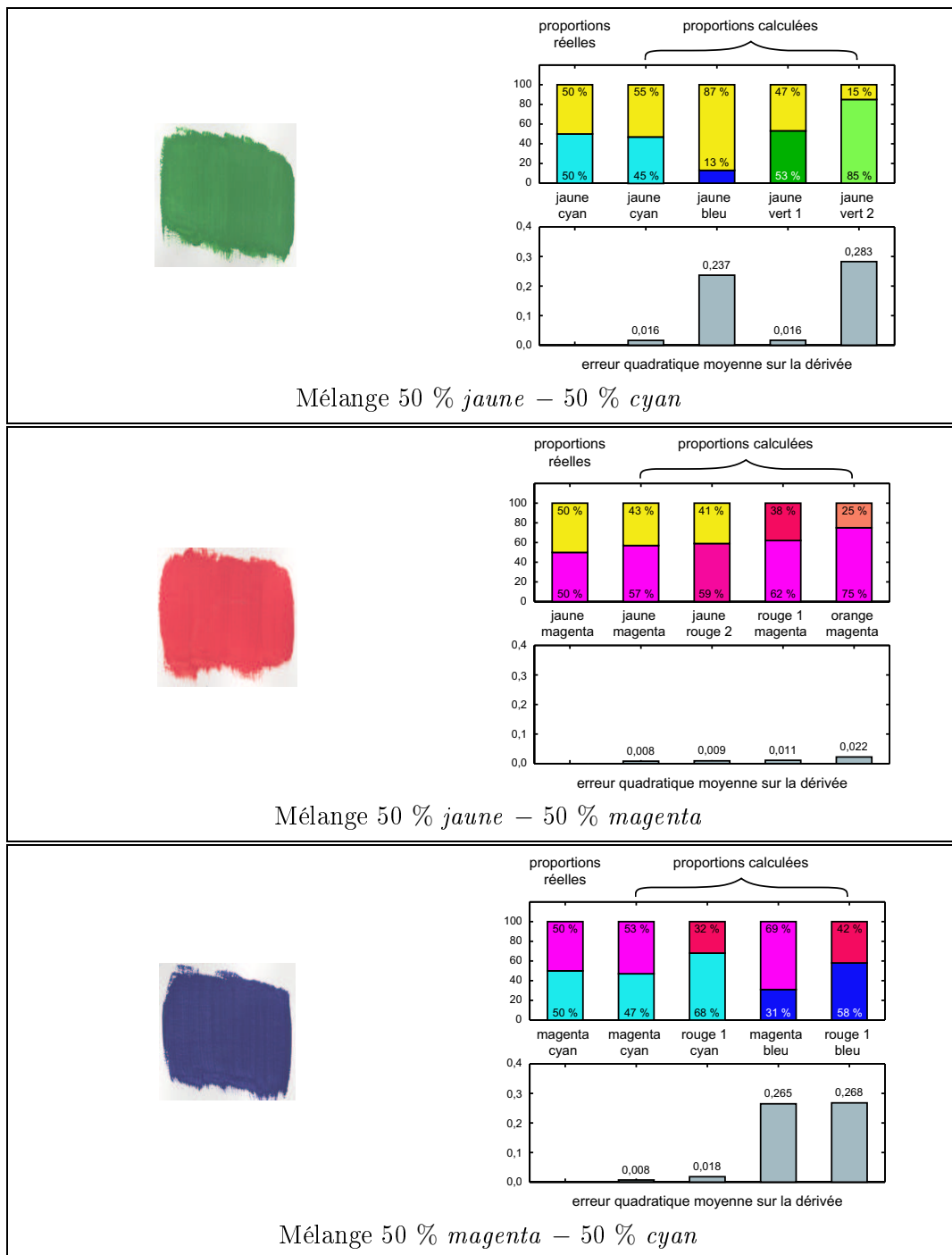


FIG. V.4 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges « couleurs secondaires »

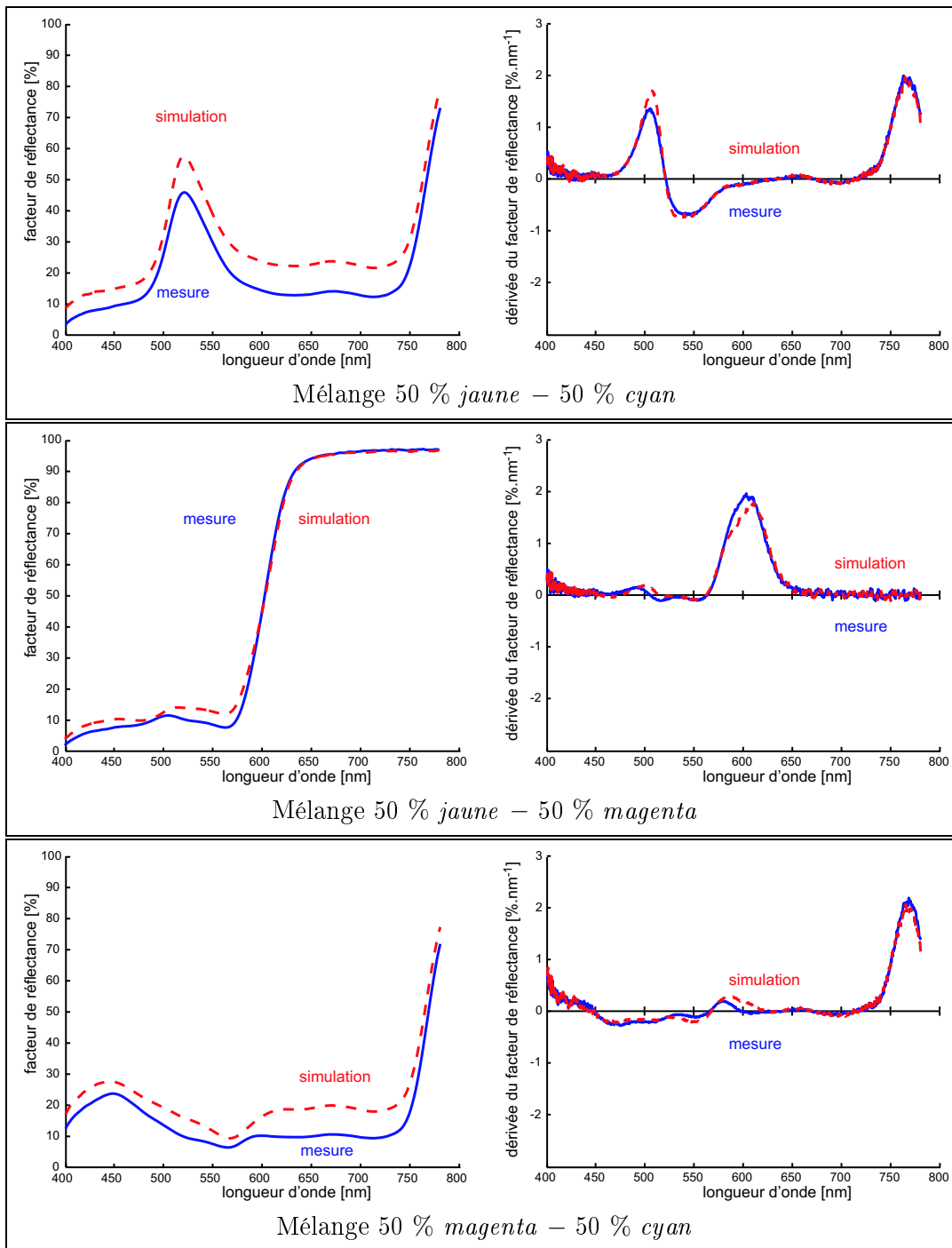


FIG. V.5 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges « couleurs secondaires » (suite)

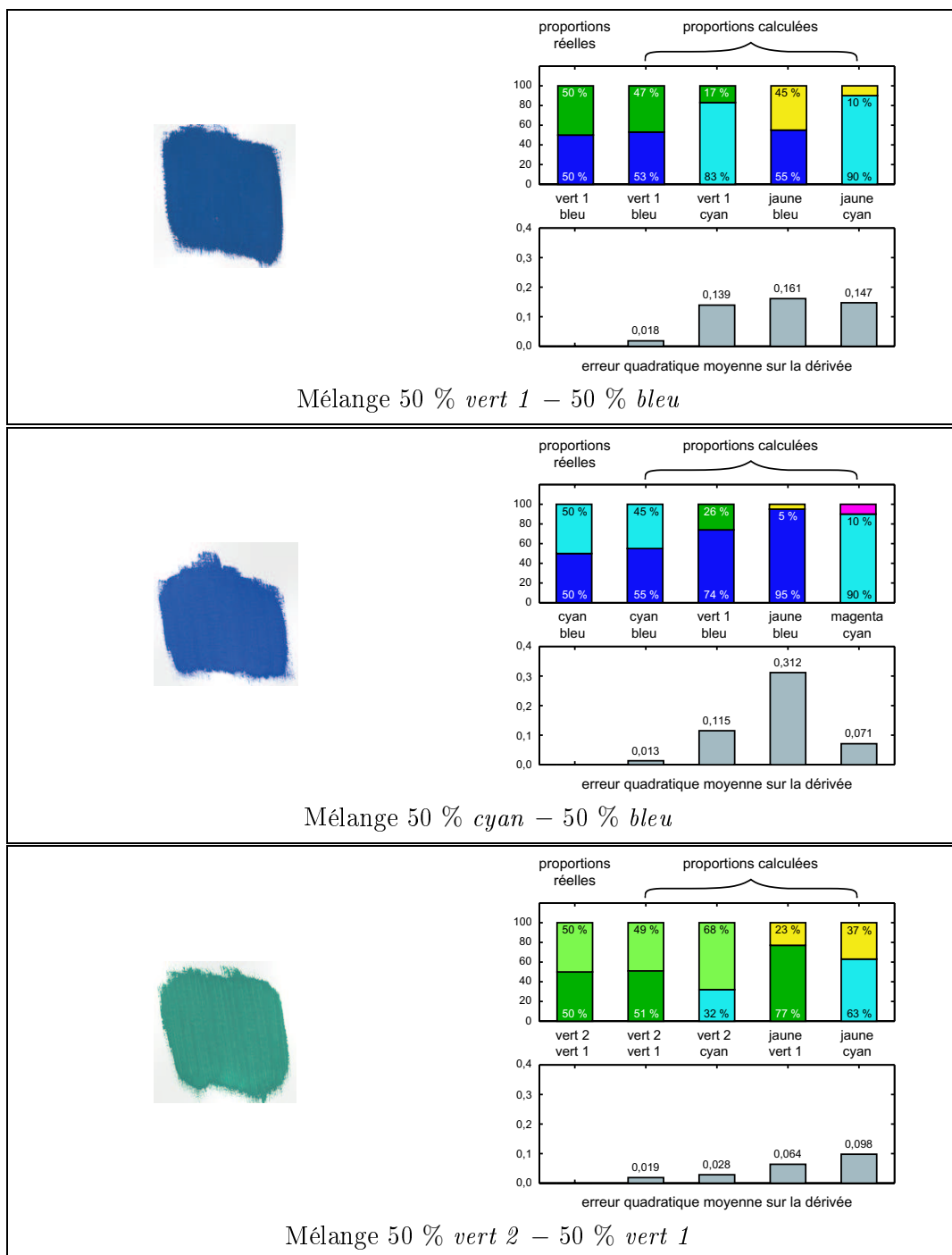


FIG. V.6 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches bleues

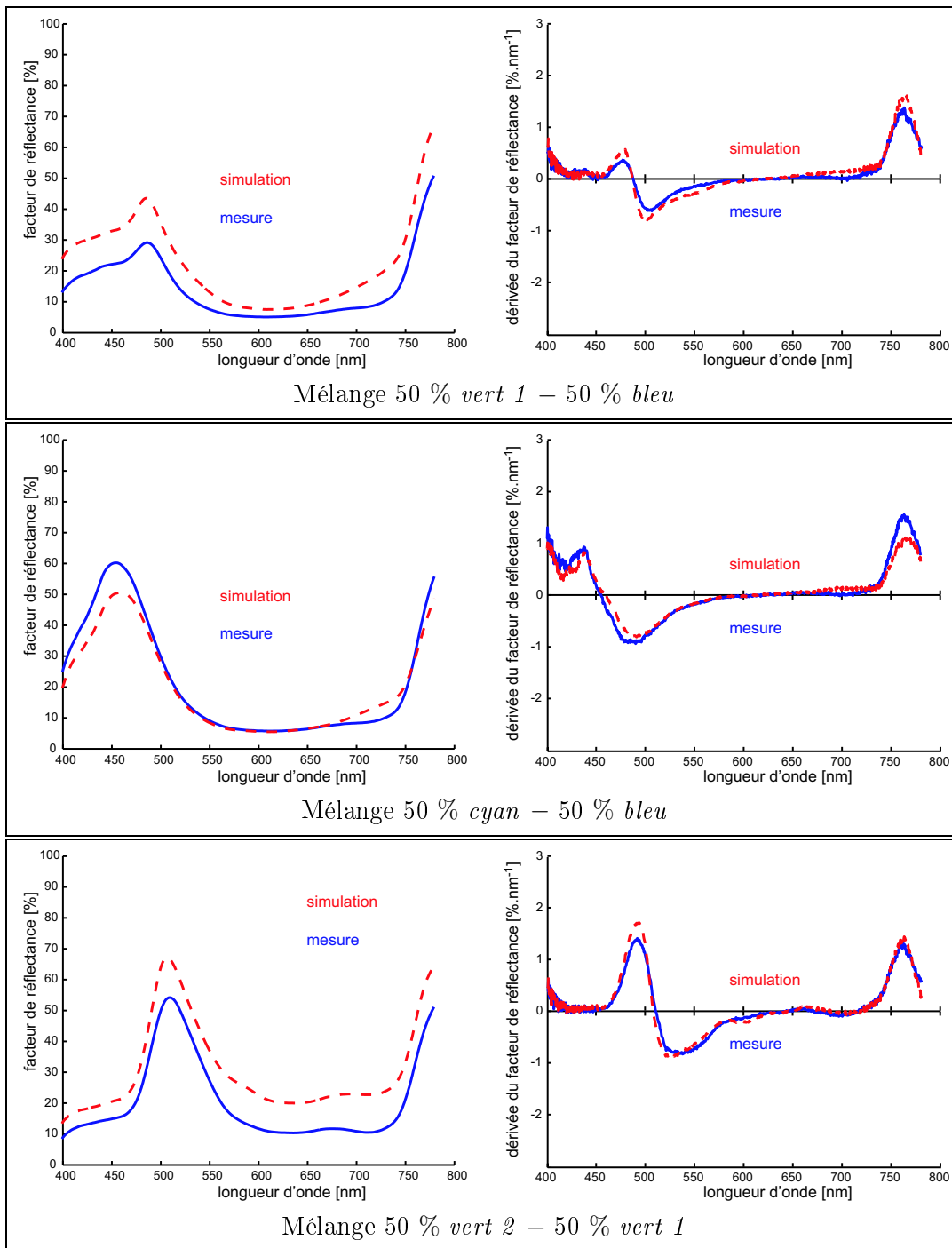


FIG. V.7 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches bleues (suite)

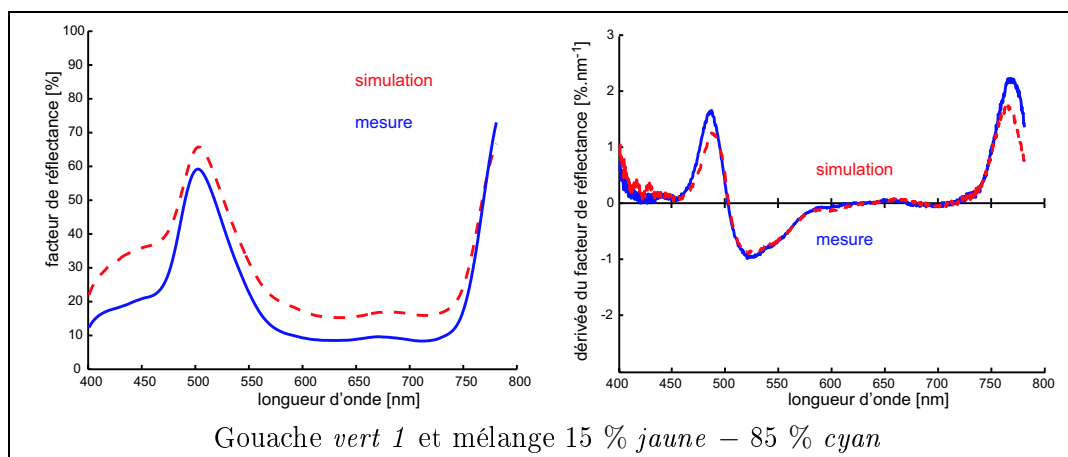
proportions réelles		proportions calculées		erreur absolue
<i>jaune</i>	<i>cyan</i>	<i>jaune</i>	<i>cyan</i>	
25	75	32	68	< 8
50	50	55	45	< 6
75	25	82	18	< 8
<i>magenta</i>	<i>cyan</i>	<i>magenta</i>	<i>cyan</i>	
25	75	28	72	< 4
50	50	53	47	< 5
75	25	70	30	< 7
<i>vert 1</i>	<i>bleu</i>	<i>vert 1</i>	<i>bleu</i>	
25	75	26	74	< 3
50	50	47	53	< 5
75	25	71	29	< 6
<i>cyan</i>	<i>bleu</i>	<i>cyan</i>	<i>bleu</i>	
25	75	27	73	< 4
50	50	55	45	< 7
75	25	74	26	< 3
<i>vert 2</i>	<i>vert 1</i>	<i>vert 2</i>	<i>vert 1</i>	
50	50	49	51	< 3
75	25	75	25	< 2
<i>jaune</i>	<i>orange</i>	<i>jaune</i>	<i>orange</i>	
25	75	30	70	< 7
50	50	54	46	< 6
75	25	75	25	< 2

TAB. V.1 – Résultats des identifications réussies

cf. tableau C.1, p. 245), mais leurs empreintes spectrales respectives sont vraisemblablement peu différentes. Cette hypothèse peut être vérifiée en utilisant le programme de simulation de mélanges avec comme échantillon expérimental la gouache *vert 1* pure: le résultat est reporté dans la figure V.8. Le couple de composants identifiés par le programme est le couple *jaune/cyan*, dans des proportions respectives de 15 % et 85 %, avec un  $\varepsilon'$  faible ( $\varepsilon' = 0,051$ ) comme en témoigne d'ailleurs le graphe des dérivées également reporté dans la figure V.8. En conséquence, la gouache *vert 1* n'est pas différente d'un mélange *jaune/cyan* dans des proportions 15 %/85 %, ce qui lève l'ambiguïté apparente précédemment évoquée.

Le cas des échantillons réalisés à partir du couple *vert 2 – vert 1* est similaire (cf. figures V.6 et D.6). Il n'y a pas ambiguïté pour les échantillons 50 % *vert 2* – 50 % *vert*



FIG. V.8 – Identification spectrophotométrique des composants de la gouache *vert 1*

1 et 75 % *vert 2* – 25 % *vert 1*. Dans ces deux cas, en effet, les empreintes spectrales des trois colorants présents (*jaune*, *vert* de phtalocyanine, *bleu* de phtalocyanine) sont identifiés : soit avec le couple *vert 2/vert 1*, soit avec le couple *vert 2/cyan*.

En revanche, dans le cas de l'échantillon 25 % *vert 2* – 75 % *vert 1*, il y a effectivement ambiguïté. En effet, deux couples de composants fournissent un  $\varepsilon'$  comparable : *vert 2/vert 1* ( $\varepsilon' = 0,015$ ) d'une part, et *jaune/vert 1* ( $\varepsilon' = 0,019$ ) d'autre part. Le spectre de réflectance du mélange simulé correspondant à ce dernier couple ne comporte pas l'empreinte spectrale du *vert* de phtalocyanine, pigment *vert* utilisé pour colorer la gouache *vert 2*. En ce sens, l'identification n'est pas réussie. Cet échantillon n'est donc pas reporté dans le tableau V.1.

### V.3.2.2 Ambiguïtés

Pour 4 des 27 mélanges étudiés, l'identification reste ambiguë. Pour ces mélanges, plusieurs couples de composants débouchent sur une valeur faible et comparable de  $\varepsilon'$ .

Ces ambiguïtés sont regroupées dans le tableau V.2 :

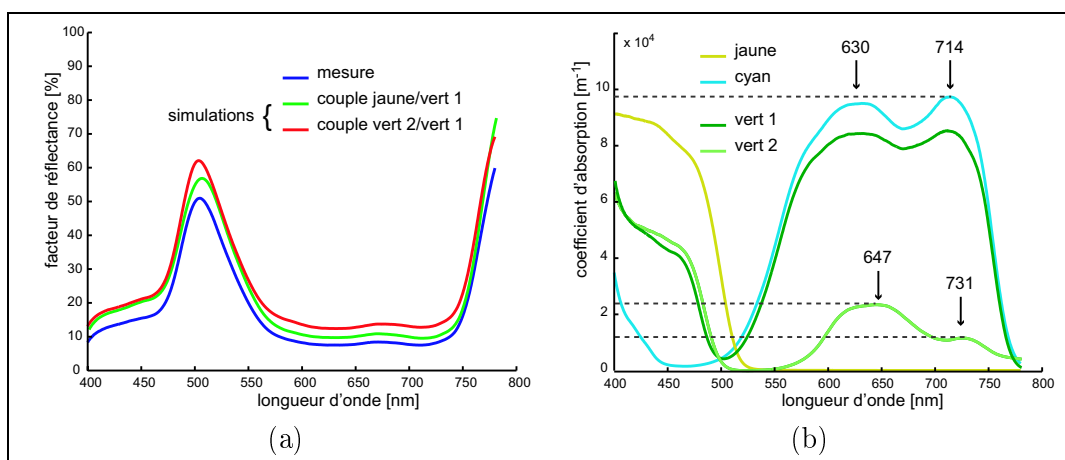
- la colonne « couple réel » contient les composants effectivement utilisés pour réaliser l'échantillon ;
- la colonne « couples possibles » contient les différents couples qui aboutissent à une valeur faible et comparable de  $\varepsilon'$  ;
- la colonne «  $\varepsilon'$  » contient la valeur de  $\varepsilon'$  pour laquelle l'identification est la plus ambiguë.

En effet, dans le cas du mélange *jaune/magenta*, l'ambiguïté se produit systématiquement, quelles que soient les proportions des deux composants. Afin de simplifier le tableau V.2, seule la valeur de  $\varepsilon'$  pour laquelle l'ambiguïté est la plus marquée est reportée (il s'agit du mélange 50 % – 50 %).

couple	réel	couples possibles	$\epsilon'$
<i>jaune</i>	<i>magenta</i>	<i>jaune</i> <i>magenta</i>	0,005
		<i>jaune</i> <i>rouge 2</i>	0,006
		<i>rouge 1</i> <i>magenta</i>	0,007
		<i>orange</i> <i>magenta</i>	0,007
		<i>rouge 1</i> <i>rouge 2</i>	0,007
<i>vert 2</i>	<i>vert 1</i>	<i>vert 2</i> <i>vert 1</i>	0,015
		<i>jaune</i> <i>vert 1</i>	0,019
		( <i>vert 2</i> <i>cyan</i> )	0,044

 TAB. V.2 – *Identifications ambiguës*

Le cas de l'échantillon 25 % *vert 2* – 75 % *vert 1* a déjà été évoqué dans le paragraphe précédent. L'un des couples de composants pouvant convenir ne comporte pas l'empreinte spectrale du vert de phtalocyanine, pigment vert utilisé pour colorer la gouache *vert 2* (cf. figure V.9 (a)).


 FIG. V.9 – (a) *Ambiguïté de l'identification*; (b) *coefficients d'absorption*

L'échantillon problématique ici est peu concentré en *vert 2* (25 %). Il est en revanche fortement concentré en *vert 1* (75 %). Cette dernière gouache est en fait composée, on l'a vu, d'un mélange de bleu de phtalocyanine et d'un colorant jaune. La gouache *cyan* est également colorée par le bleu de phtalocyanine. Le coefficient d'absorption  $K_{cyan}(\lambda)$  de cette gouache *cyan* fournit par conséquent un ordre de grandeur satisfaisant des bandes d'absorption importantes du bleu de phtalocyanine. Deux de ses bandes sont centrées respectivement autour de 630 nm et 715 nm (cf.

figure V.9 (b)); l'absorption reste de plus globalement importante sur l'ensemble du domaine 570 – 750 nm.

D'après R. Johnston-Feller (2001, [13], p. 74), l'empreinte spectrale caractéristique du vert de phtalocyanine se situe dans la bande 620 – 780 nm. Dans cette zone de longueurs d'onde, le vert de phtalocyanine présente en effet deux bandes d'absorption qui lui sont spécifiques, centrées respectivement autour de 650 nm et 730 nm, d'intensités relativement peu importantes (cf. figure V.9 (b)). Afin de comparer l'intensité de ces bandes d'absorption, on peut s'intéresser aux valeurs du coefficient d'absorption pour les gouaches *cyan* et *vert 2*. On remarque alors que :

- $K_{cyan}(630 \text{ nm}) \approx K_{cyan}(715 \text{ nm}) \approx 9,6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$  ;
- $K_{vert\ 2}(650 \text{ nm}) \approx 2,2 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$  et  $K_{vert\ 2}(730 \text{ nm}) \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption du *vert 2* sont donc nettement plus faibles que celle du *cyan*. Dans le cas de l'échantillon considéré, l'empreinte spectrale spécifique du vert de phtalocyanine (donc de la gouache *vert 2*) est « éteinte » par la forte absorption du bleu de phtalocyanine présent dans la gouache *vert 1* dans tout le domaine 570 – 750 nm. Cette configuration particulière des bandes d'absorption explique vraisemblablement l'ambiguïté de l'identification pour cet échantillon.

Le problème est différent dans le cas des mélanges relatifs au couple *jaune/magenta*. Les deux composants sont des gouaches primaires. Contrairement à ce que l'on a pu imaginer intuitivement au cours du paragraphe V.3.1.1, l'identification n'est donc pas nécessairement rendue plus facile par le fait que les deux composants du mélange ont des empreintes spectrales très différentes.

L'ambiguïté de l'identification n'est par conséquent pas liée à la similarité des empreintes spectrales des composants. Elle est liée à l'existence de gouaches d'empreinte spectrale similaire au sein des références. Par exemple, les gouaches *magenta* et *rouge 2* font toutes les deux partie de la catégorie des pigments rouges à trois bandes d'absorption (cf. § V.2.3, p. 148). Bien que les composés chimiques à l'origine de la couleur soient différents pour ces deux gouaches,<sup>8</sup> leurs spectres de réflectance sont donc très similaires, comme le montre l'indexation dans les figures V.1 et V.2. Dans une base de données spectrophotométriques de références, ces deux gouaches font donc double-emploi.<sup>9</sup>

Dans ce cas, il ne s'agit donc pas réellement d'une ambiguïté dans l'identification, mais d'une redondance dans le choix des références.

---

8. Il s'agit du dérivé PR112 de l'acide  $\beta$ -oxynaphtoloïque pour la gouache *magenta* et de l'acide carminique pour la gouache *rouge 2* (cf. tableaux C.2 et C.9).

9. Lors du traitement des mélanges *magenta/cyan*, la même redondance entre les références *magenta* et *rouge 2* a pu être observée. Nous avons choisi d'explicitier l'origine de ce phénomène dans le cas des mélanges *jaune/magenta*. Nous n'avons donc pas reporté cette ambiguïté dans les résultats relatifs aux mélanges *magenta/cyan* (cf. figures V.4 et D.3). Cette redondance est également observable dans les résultats relatifs aux mélanges *orange/jaune* (cf. figure D.7) : les valeurs de  $\varepsilon'$  sont similaires pour les mélanges simulés *magenta/jaune* ( $\varepsilon' = 0,265$ ) et *rouge 2/jaune* ( $\varepsilon' = 0,268$ ). Dans ce cas, la redondance n'était pas source d'ambiguïté donc nous ne l'avons pas spécifiquement mentionnée.

Ce double-emploi élimine une partie des ambiguïtés, mais pas la totalité de celles-ci. Les couples *rouge 1/magenta* et *orange/magenta* demeurent en effet des candidats possibles pour les mélanges *jaune/magenta*.

Quel que soit l'échantillon considéré, l'ambiguïté porte sur 3 gouaches de référence : *jaune*, *orange* et *rouge 1*. Le point commun de ces trois gouaches problématiques est leur spectre de réflectance de type filtre passe-haut. Leur spécificité spectrale tient donc quasi-uniquement à la longueur de coupure de ce filtre (soit 512 nm pour la gouache *jaune*, 575 nm pour la gouache *orange* et 591 nm pour la gouache *rouge 1*). Si l'on s'intéresse à présent au coefficient d'absorption  $K_{magenta}(\lambda)$  de la gouache *magenta*, on remarque que les longueurs d'onde de coupure sus-citées se situent toutes dans la zone où l'absorption est maximale (cf. figure V.3 (a)). La spécificité spectrale des gouaches *jaune*, *orange* et *rouge 1* se trouve donc d'une certaine façon « absorbée » par la gouache *magenta*.

Cette caractéristique spécifique à la gouache *magenta* explique notamment pourquoi cette ambiguïté ne se retrouve pas dans les mélanges *magenta/cyan*. En effet, on aurait *a priori* pu imaginer le même type de problème : les gouaches rouges auraient toutes pu convenir. Le coefficient d'absorption  $K_{cyan}(\lambda)$  de la gouache *cyan* n'est cependant pas particulièrement important dans la bande 500–600 nm. Les spécificités spectrales des gouaches rouges ne sont donc pas éteintes. En revanche  $K_{cyan}(\lambda)$  devient important dans la bande 600–750 nm. Dans cette dernière zone du spectre visible, les gouaches rouges ne sont pas différentes donc l'identification n'est pas entravée.

### V.3.2.3 Mélanges *rouge 1/magenta* et *orange/rouge 2*

Le problème apparemment récurrent des bandes d'absorption intenses de certains composants qui « éteignent » les spécificités spectrales des autres composants est particulièrement illustré par les mélanges *rouge 1/magenta* et *orange/rouge 2*. En effet, dans ces deux cas, l'identification n'est plus seulement ambiguë, elle devient impossible.

Les mesures effectuées sur les échantillons considérés sont présentées dans la partie supérieure de la figure V.10. Les spectres de réflectance présentent tous une allure similaire. Les gouaches pures rouges et les mélanges de ces gouaches ont toutes une empreinte spectrale de type filtre passe-haut dont seule la longueur de coupure varie d'un échantillon à l'autre : d'environ 575 nm pour la gouache *orange* à 610 nm pour la gouache *rouge 2* (cf. figures V.1 et V.2 également).

Un « zoom » sur l'ensemble des spectres de réflectance de ces échantillons est également présenté dans la partie inférieure gauche de la figure V.10<sup>10</sup> afin d'illustrer les faibles variations de la longueur de coupure du filtre d'un échantillon à un autre.

L'explication de ce phénomène repose une nouvelle fois sur des bandes d'absorption particulièrement intenses de certains composants. En l'occurrence, il s'agit des

---

10. Les spectres de réflectance des gouaches pures sont tracés en traits pleins, les spectres des mélanges sont tracés en pointillés.

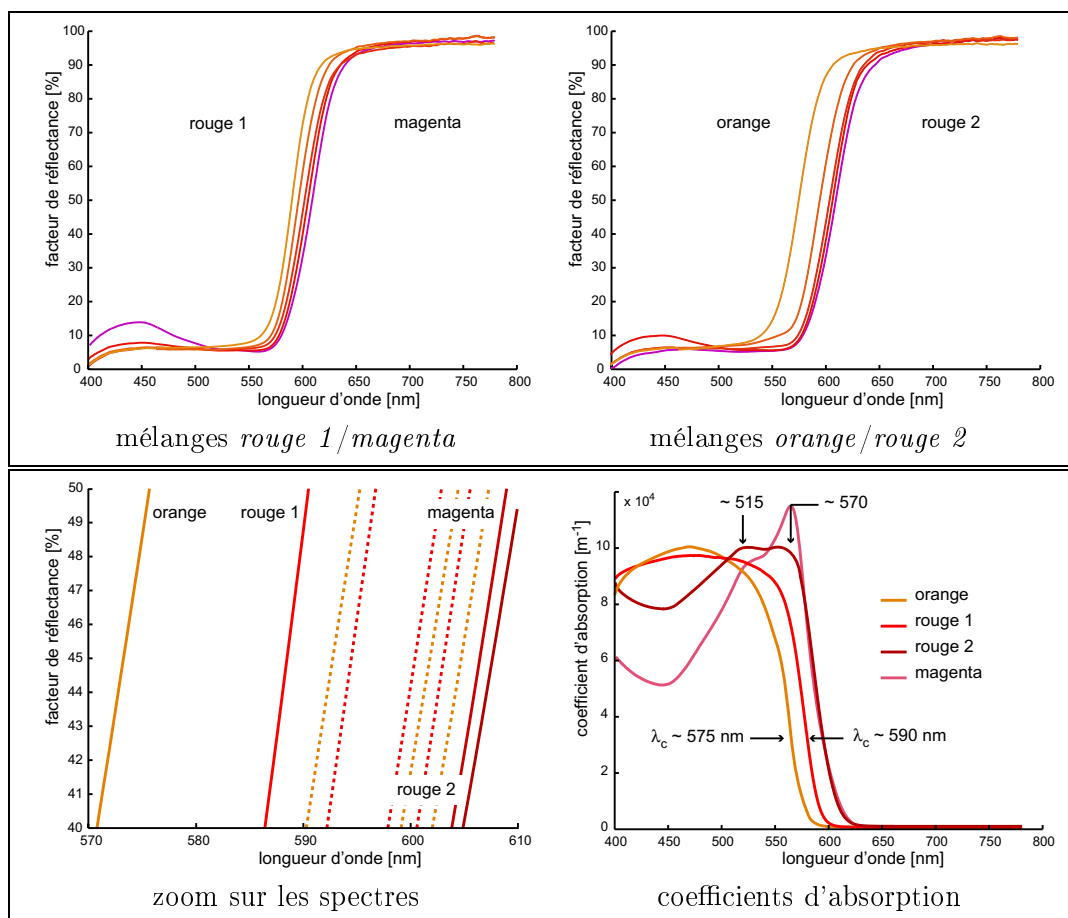


FIG. V.10 – Spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches rouges

bandes de la gouache *magenta* et de la gouache *rouge 2*. Les coefficients d'absorption de ces quatre gouaches sont tracés dans la partie inférieure droite de la figure V.10. Les gouaches *magenta* et *rouge 2* présentent deux bandes d'absorption intenses centrées respectivement autour de 515 nm et 570 nm. L'absorption reste de plus globalement intense pour ces deux gouaches dans le domaine 510–600 nm. C'est précisément dans cette zone de longueurs d'onde que se situent les longueurs d'onde de coupure des gouaches *rouge 1* et *orange*, c'est-à-dire leurs empreintes spectrales. Ces dernières se trouvent donc « éteintes », pour la raison évoquée dans le paragraphe précédent.

En poussant ce raisonnement à l'extrême, il semble qu'il soit possible de caler par ajustements successifs la longueur d'onde de coupure du filtre passe-haut, en mélangeant à nouveau l'ensemble de ces échantillons, mélanges inclus. Cette propriété explique sans doute la présence au sein de la gouache *rouge 1* du même colorant que celui de la gouache *orange*, présence mise en évidence par les analyses Raman menées sur l'ensemble des gouaches de référence (cf. tableaux C.7 et

C.8, p. 248). Ces analyses n'ont pas permis de déterminer la nature chimique du colorant de la gouache *orange*. Néanmoins, les vibrations caractéristiques de ce colorant sont également présentes dans le spectre Raman de la gouache *rouge 1*. Le fabricant a vraisemblablement simplement ajouté au colorant orange le colorant nécessaire au décalage vers le rouge de la longueur d'onde de coupure.

Ces deux séries de mélanges marquent vraisemblablement les limites de la technique d'identification de pigments dans un mélange développée dans ce chapitre. Cette dernière semble ne pas être adaptée aux mélanges de couleur rouge.

Cette limitation provient de la localisation dans un même domaine de longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques des pigments étudiés. Cette superposition entraîne l'extinction des spécificités spectrales des différents composants. Ce n'est donc pas tant le principe de la méthode lui-même qui pose problème (modélisation, simulation, critère de concordance, etc.), mais le choix du domaine visible pour caractériser ces pigments.

Des bandes d'absorption spécifiques de ces pigments se trouvent également dans l'infrarouge. Le problème de recouvrement des bandes lors de mélanges peut ne pas se produire dans ce domaine de longueurs d'onde où les bandes d'absorption, d'origine vibrationnelle, sont plus fines. Dans ces conditions, l'identification des composants dans un mélange pourrait être fournie par spectroscopie infrarouge. La méthode développée interviendrait alors ensuite, une fois la nature des composants déterminée, afin d'en fournir les proportions (cf. figures D.8 et D.9, p. 259 et p. 260).

### V.3.3 Synthèse des résultats

Résumons rapidement la méthode développée au cours de cette étude sur les mélanges de gouaches.

1. Le modèle de Kubelka-Munk, utilisé pour l'étude des pigments en poudre (chapitre IV) a été conservé pour décrire le parcours de la lumière dans les couches de gouaches. L'hypothèse linéaire de Duncan sur les coefficients d'absorption et de diffusion a également été conservée.
2. À la différence des travaux sur les poudres, l'étape de calibration a été éliminée. Les coefficients d'absorption et de diffusion de chaque gouache de référence sont calculés à partir d'un couple de mesure : une mesure du facteur de réflectance sur un échantillon opaque et une mesure du facteur de transmittance sur un échantillon translucide. De ce fait, les coefficients d'absorption et de diffusion des gouaches élémentaires ont une origine « absolue » que n'ont pas ces mêmes coefficients calculés pour les poudres par la méthode de calibration.
3. Ces coefficients d'absorption et de diffusion absolus calculés pour les 10 gouaches élémentaires ont été testés sur 27 mélanges.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux V.1 et V.1, et les figures V.4, V.5, V.6, V.7 et V.10. Ils sont également présentés de manière exhaustive dans l'annexe D.

Parmi les 27 mélanges étudiés, 17 ont vu leurs composants correctement identifiés. Pour ces mélanges, les trois critères justifiant le choix de modélisation et la méthode d'identification mise au point sont validés.

1. Les composants du mélange sont correctement identifiés.
2. Les proportions calculées par la modélisation sont proches des proportions réelles des mélanges. L'erreur absolue sur les proportions est en effet toujours inférieure à 8 % et en moyenne égale à 5 %.
3. Le critère de concordance choisi (minimisation de l'écart quadratique moyen sur les dérivées) est fiable. Les spectres de réflectance des mélanges sont en effet correctement simulés, modulo une translation pouvant être attribuée à l'incertitude expérimentale sur l'état de surface des échantillons.

Contrairement à ce que l'on aurait pu présupposer, ce ne sont pas les mélanges de gouaches de teintes éloignées qui se prêtent le plus facilement à l'identification. Le mélange *vert 1/bleu* et *cyan/bleu* constituent en effet les échantillons pour lesquels l'identification des composants s'est révélée particulièrement peu ambiguë.

Pour 4 des 27 mélanges, des ambiguïtés sont apparues lors de l'identification. Une partie de ces ambiguïtés a pu être attribuée à la redondance de deux gouaches de référence : les gouaches *magenta* et *rouge 2*. Ces dernières possèdent en effet une configuration des bandes d'absorption trop similaire pour qu'elles puissent être distinguées dans un mélange.

Les autres ambiguïtés, plus problématiques, sont liées à la configuration des bandes d'absorption de certaines gouaches. Afin d'explicitier le mécanisme à l'origine de ces ambiguïtés, considérons le mélange  $M$  des gouaches  $g_1$  et  $g_2$  :

- la gouache  $g_1$  possède une bande d'absorption intense dans le domaine de longueurs d'onde  $[\lambda'_1 ; \lambda''_1]$  ;
- l'empreinte spectrale caractéristique de la gouache  $g_2$  (longueur d'onde de coupure, bandes d'absorption peu intenses, etc.) se trouve également située dans le domaine de longueurs d'onde  $[\lambda'_1 ; \lambda''_1]$ .

Si d'autres gouaches de référence  $g_i$  et  $g_j$  possèdent une empreinte spectrale différente de celle de  $g_2$  mais également située dans le domaine de longueurs d'onde  $[\lambda'_1 ; \lambda''_1]$ , il y a ambiguïté lors de l'identification. Les spécificités spectrales des gouaches  $g_2$ ,  $g_i$  et  $g_j$  sont en effet « éteintes » par la bande d'absorption  $[\lambda'_1 ; \lambda''_1]$  de la gouache  $g_1$ . Les gouaches  $g_2$ ,  $g_i$  et  $g_j$  deviennent alors des candidats équiprobables pour former avec  $g_1$  le couple fourni par l'identification, d'où l'ambiguïté.

Expérimentalement, ce phénomène s'est en particulier produit dans le cas des mélanges impliquant la gouache *magenta*, qui possède deux bandes d'absorption intenses et proches, respectivement à 517 nm et 567 nm. Il est très vraisemblable qu'un phénomène similaire se produirait pour tous les pigments possédant une configuration similaire des bandes d'absorption (laque de carmin par exemple).

Les 6 derniers échantillons se sont tout simplement avérés inaptes à l'identification. Ils impliquaient des mélanges de la gouache *magenta* (ou de son double, la gouache

*rouge 2*) avec des gouaches<sup>11</sup> dont les empreintes spectrales se trouvent dans le domaine de longueur d'onde 510 – 600 nm, où l'absorption de la première est maximale. L'ambiguïté précédemment évoquée s'est trouvée particulièrement marquée dans ce type de configuration des bandes d'absorption, interdisant par conséquent l'identification des composants.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle (Raman, infrarouge), d'analyse élémentaire (microfluorescence X) ou structurale (diffraction des rayons X) pourraient apporter cette identification. La méthode développée ici fournirait quant à elle les proportions respectives de ces composants. En effet, comme le montrent les figures D.8 et D.9 (p. 259 et p. 260) portant respectivement sur le traitement des mélanges *orange/rouge 2* et *magenta/rouge 1*, les proportions des composants déterminées par traitement numérique sont très proches des proportions réelles présentes dans les échantillons. Si l'identification des composants par spectrophotométrie s'avère hasardeuse dans ce cas, l'évaluation des proportions une fois la nature des composants déterminée est donc tout à fait envisageable.

## V.4 Conclusion partielle

Nous avons proposé au cours de ce chapitre une seconde démarche qui autorise une analyse quantitative des mesures de spectrophotométrie. Cette approche, développée lors de travaux portant sur des mélanges de gouaches, consiste à calculer les coefficients d'absorption et de diffusion des peintures de référence à partir d'une double série de mesures : une mesure du facteur de réflectance sur un échantillon opaque et une mesure du facteur de transmittance sur un échantillon translucide. Les valeurs des coefficients d'absorption et de diffusion des peintures de références ainsi calculées ne sont donc pas obtenues par calibration.

Cette seconde approche, qui s'affranchit de l'étape de calibration, permet de valider l'hypothèse de linéarité des coefficients d'absorption et de diffusion. Le comportement linéaire des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments vis à vis des proportions des composants n'est en effet pas « forcé » ici par une étape de calibration.

Expérimentalement, sur les 27 mélanges étudiés, les proportions calculées grâce au modèle de Kubelka-Munk et à l'hypothèse linéaire sont systématiquement proches des proportions réelles des mélanges. L'erreur absolue sur les proportions est en effet toujours inférieure à 8 % et en moyenne égale à 5 %. Les coefficients d'absorption et de diffusion varient donc effectivement de manière linéaire avec les proportions des différents composants.

Si le protocole décrit dans le chapitre IV pouvait se concevoir comme la validation du choix du modèle de Kubelka-Munk pour décrire les spectres de réflectance des mélanges de pigments, la méthode développée ici peut donc quant à elle se concevoir comme la vérification du comportement linéaire des coefficients d'absorption et de

---

11. Il s'agit des gouaches *rouge 1* et *orange*.



diffusion vis à vis des proportions.

Les deux premiers principaux défauts de la méthode des poudres, évoqués dans l'introduction de ce chapitre, ont donc été corrigés par l'approche développée ici.

La question de l'identification des composants, troisième et dernière limite majeure de la méthode des poudres, a également été étudiée en détail ici. Les conclusions sont mitigées : l'identification n'est en effet pas systématiquement possible. En particulier, quand l'un des composants présente une bande d'absorption intense dans un domaine de longueurs d'onde où se trouvent situées les spécificités spectrales de l'autre composant ainsi que celles d'autres références de la base de données, l'identification est ambiguë. Expérimentalement, ce phénomène s'est essentiellement produit quand l'un des composants du mélange était la gouache *magenta* qui possède deux bandes d'absorption intenses à 517 nm et 567 nm.

Cette limite n'est pas excessivement problématique en soi, puisque la caractérisation des composants des couches picturales est toujours plurianalytique (cf. chapitre II, p. 57). Quand l'identification des composants d'un mélange n'est pas possible par spectrophotométrie dans le domaine du visible, elle peut en revanche l'être par spectrométrie infrarouge ou Raman. L'évaluation des proportions relatives des composants du mélange, une fois leur nature déterminée par une ou plusieurs autres techniques, demeure possible par traitement des mesures spectrophotométriques.

L'identification des composants s'est tout de même avérée réussie pour 17 des 27 mélanges étudiés. La méthode d'identification développée semble de plus particulièrement sensible pour les pigments bleus et verts : les mélanges correspondants ont en effet permis les caractérisations les moins ambiguës.

Un certain nombre de perspectives à ce travail peuvent d'ores et déjà être évoquées :

- la sensibilité de la méthode et ses limites de détection devront être évaluées plus précisément que ne l'ont permis ici les 3 mélanges par couple de composants ;
- la préparation des échantillons, simplifiée ici grâce à l'emploi de gouaches vendues en tubes, devra être adaptée aux pigments secs dispersés manuellement dans un liant ;
- la méthode elle-même, dont l'efficacité n'a été étudiée ici que pour des gouaches modernes, devra être validée pour les pigments réellement présents dans la matière picturale des œuvres du patrimoine.

À terme, une base de données constituée des coefficients d'absorption et de diffusion des pigments habituellement rencontrés dans les couches picturales des œuvres d'art pourrait être réalisée selon la méthode présentée ici. Ces références devraient faire de la gonio-spectrophotométrie un outil analytique quantitatif qui fournit la nature et les proportions respectives des composés colorés de la matière picturale.

L'ensemble de ces résultats ne constitue cependant qu'une approche *relative* dans notre tentative d'introduire une analyse quantitative des mesures de spectrophotométrie. Nous nous sommes en effet pour l'instant limités au calcul de proportions

*relatives* de pigments dans le liant et nous n'avons pas traité l'aspect « concentration absolue ». Ce dernier type de problématique fait l'objet du chapitre VI.

---

## Chapitre VI

# Effet de l'adjonction de liant

---

### Sommaire

---

VI.1	Les nuanciers de Jean-Pierre Brazs . . . . .	177
VI.1.1	Supports . . . . .	177
VI.1.2	Matière picturale . . . . .	178
VI.1.3	Application . . . . .	179
VI.2	Étude du nuancier <i>A</i> . . . . .	181
VI.2.1	Mesures . . . . .	181
VI.2.2	Traitement numérique . . . . .	183
VI.2.3	Résultats et discussion . . . . .	186
VI.3	Autres techniques . . . . .	188
VI.3.1	Diffraction des rayons X . . . . .	189
VI.3.2	Microfluorescence X . . . . .	194
VI.3.3	Synthèse . . . . .	197
VI.4	Étude des autres nuanciers . . . . .	199
VI.4.1	Principe . . . . .	200
VI.4.2	Résultats et discussion . . . . .	200
VI.5	Conclusion partielle . . . . .	203

---



L'étude menée dans les chapitres IV et V a permis d'introduire une dose de « quantitatif » dans le traitement des mesures de spectrophotométrie : il est à présent possible de calculer les proportions *relatives* des composants d'un mélange de pigments. Cette approche quantitative va être poursuivie dans ce chapitre : nous nous intéresserons aux concentrations *absolues* (et non plus *relatives*) de pigments dans le liant. Pour ce faire, nous disposons des mêmes outils de modélisation, déjà décrits dans le chapitre III.

Ce sixième et dernier chapitre se propose donc d'aborder l'effet de l'adjonction de liant sur la couleur de la matière picturale.

Les échantillons expérimentaux pour cette série d'expériences ont été réalisés par un peintre contemporain qui suit une technique proche de celle des Primitifs Flamands pour concevoir ses peintures (section VI.1 : **Les nuanciers de Jean-Pierre Brazs**, p. 177). Il s'agit de nuanciers constitués de plusieurs couches de peintures de concentrations en pigments variables et étalées sur des supports de porosités différentes.

L'un de ces nuanciers sera tout d'abord caractérisé par spectrophotométrie (section VI.2 : **Étude spectrophotométrique du nuancier A**, p. 181). Les résultats obtenus par traitement numérique des mesures spectrophotométriques seront validés par diffractométrie des rayons X et microfluorimétrie des rayons X (section VI.3 : **Validation de l'approche spectrophotométrique par d'autres techniques d'analyse**, p. 188) et pourront donc être étendus aux autres nuanciers (section VI.4 : **Étude spectrophotométrique des autres nuanciers**, p. 199).

## VI.1 Les nuanciers de Jean-Pierre Brazs

Le peintre Jean-Pierre Brazs a utilisé une technique proche de celle des Primitifs Flamands pour réaliser les échantillons. Les pigments sont ainsi dispersés dans un médium constitué d'huile de lin cuite, de résine Damar et de solvant (essence de térébenthine).

### VI.1.1 Réalisation des supports

Une préparation blanche est appliquée en plusieurs couches sur un support en bois. La composition de cette couche de préparation influence fortement la porosité de cette dernière. Six compositions possibles ont été élaborées, définissant ainsi six supports de porosité (voire de couleur) différentes :

**support A** : préparation maigre sur bois

- 400 g de blanc de Meudon par litre de colle de peau ;

- 5 couches de préparation étalées au spalter (petite spatule) sur bois encollé ;
- ponçage.

**support B :** préparation maigre sur bois sous-dosée en craie

- 200 g de blanc de Meudon par litre de colle de peau ;
- 5 couches de préparation étalées au spalter sur bois encollé ;
- ponçage.

**support C :** préparation semi-grasse sur bois sans blanc de plomb

- 2 volumes de blanc de Meudon, 1 volume de colle de peau, 1/2 volume d'huile noire de noix, 1 volume d'eau ;
- 5 couches de préparation étalées au spalter sur bois encollé ;
- ponçage.

**support D :** préparation semi-grasse sur bois avec blanc de plomb

- 1 volume de blanc de Meudon, 1 volume de blanc de plomb, 1 volume de colle de peau, 1/2 volume d'huile noire de noix, 1 volume d'eau ;
- 5 couches de préparation étalées au spalter sur bois encollé ;
- ponçage.

**support E :** préparation grasse sur bois

- 80 g de blanc de plomb, 20 g de blanc de Meudon, 15 g d'huile noire de noix ;
- enduction au couteau sur bois encollé ;
- ponçage.

**support F :** préparation grasse sur bois

- 100 g de blanc de plomb, 30 g d'huile noire de noix ;
- enduction au couteau sur bois encollé ;
- ponçage.

Les recettes ont été élaborées avec l'aide précieuse de Jean-Pierre Brazs, basée sur son savoir-faire technique. En particulier, les recettes choisies devaient permettre d'aboutir à des préparations pas trop absorbantes, sans quoi il aurait été difficile d'obtenir un réel film pictural en une seule couche. Un autre point important était le choix de préparations traditionnelles ou à défaut de préparations très fortement inspirées de recettes traditionnelles.

Les échantillons à proprement parler ont été réalisés par Jean-Pierre Brazs lui-même.

## VI.1.2 Réalisation de la matière picturale

### Pigment

Le pigment employé est une cendre verte (carbonate de cuivre synthétique hydraté  $CuCO_3 \cdot 2H_2O$ , cf. § I.4.3.3, p. 47) *Rectapur* de chez *Prolabo*, déjà utilisée lors de l'étude des mélanges de pigments en poudre (cf. § IV.3, p. 119).

### Pâte picturale

Le liant employé pour réaliser la pâte picturale est obtenu en mélangeant un volume d'huile de lin décolorée et un volume d'huile noire de lin (huile de lin cuite lentement avec de la litharge  $PbO$ ). La cuisson lente avec des sels de plomb permet de renforcer la siccativité de l'huile de lin et d'obtenir une huile plus visqueuse. Le dosage huile noire/huile de lin décolorée permet de régler la siccativité globale de la peinture.

La pâte picturale est ensuite préparée en broyant les pigments dans ce premier liant. Le dosage est de 18 mL de liant pour 20 g de pigments.

### Médium

Un liant complémentaire est ensuite incorporé à la pâte picturale afin d'apporter la quantité de résine nécessaire à la stabilité dans le temps du film pictural (cf. § I.4.1, p. 34). Les films picturaux sont ainsi plus durs et plus brillants. Ce médium complémentaire est constitué d'un volume d'huile noire de lin et d'un volume de vernis Damar (lui-même composé d'un volume de résine naturelle triterpénique Damar diluée dans deux volumes d'essence de térébenthine).

### VI.1.3 Application de la matière picturale sur les supports

Trois peintures différentes sont préparées en utilisant trois proportions distinctes de pâte picturale et de médium :

- peinture  $a$  : 1 volume de pâte picturale + 4 volumes de médium ;
- peinture  $b$  : 1 volume de pâte picturale + 3 volumes de médium ;
- peinture  $c$  : 1 volume de pâte picturale + 2 volumes de médium.

La pâte picturale est préparée à partir de 18 mL de liant pour 20 g de pigments. Connaissant la densité moyenne des cendres vertes ( $\rho_{pigment} = 3,8$  : cf. § VI.3.2.3, p. 194) et en supposant que la dispersion des pigments dans le liant se fait sans perte de volume, nous pouvons évaluer la concentration pigmentaire volumique de la pâte picturale  $\mu_{pp}$  puis celles des peintures  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  et  $\mu_c$ . Les résultats sont les suivants :

- $\mu_{pp} = 22,61$  % ;
- $\mu_a = 7,33$  % ;
- $\mu_b = 5,50$  % ;
- $\mu_c = 4,40$  %.

Les peintres doivent habituellement respecter une règle cruciale au fur et à mesure de l'application de couches de peinture sur une œuvre : la « règle de porosité décroissante » (cf. P. Garcia, 1990, [141]). En d'autres termes, les couches les plus profondes doivent être plus poreuses que les couches superficielles pour assurer la cohésion « mécanique » de l'ensemble. La porosité d'une couche picturale est liée à la concentration pigmentaire volumique : plus celle-ci est importante, plus la couche picturale est poreuse. En pratique, les peintres appliquent donc généralement des couches de peinture de moins en moins riches en pigments.

Nous nous proposons ici d'étudier l'influence de la concentration pigmentaire de la peinture sur le spectre de réflectance de la couche picturale. Par conséquent, il est crucial que nous puissions contrôler autant que possible cette concentration pigmentaire. La règle de porosité décroissante, si Jean-Pierre Brazs décidait de la suivre, serait une grande source d'incertitude sur la concentration pigmentaire réelle de la peinture étalée sur les supports. Cette règle ne peut donc pas être appliquée dans le cadre de la préparation de nos échantillons. Nous avons donc demandé à Jean-Pierre Brazs de maintenir la composition des peintures constantes au fur et à mesure de l'étalement de la matière picturale.

Les couches de peinture sont appliquées successivement toutes les 24 heures. L'étalement est réalisé en un seul passage de pinceau (brosse à soies de martre). L'enlèvement du surplus est effectué avec la brosse essuyée en deux passages perpendiculaires à la direction d'étalement. L'épaisseur de chaque couche est censée être identique, quelle que soit la peinture *a*, *b* ou *c* utilisée. L'état de surface de la couche superficielle peut également être supposée identique, quelle que soit la zone considérée. Les nuanciers terminés sont présentés sur la figure VI.1.

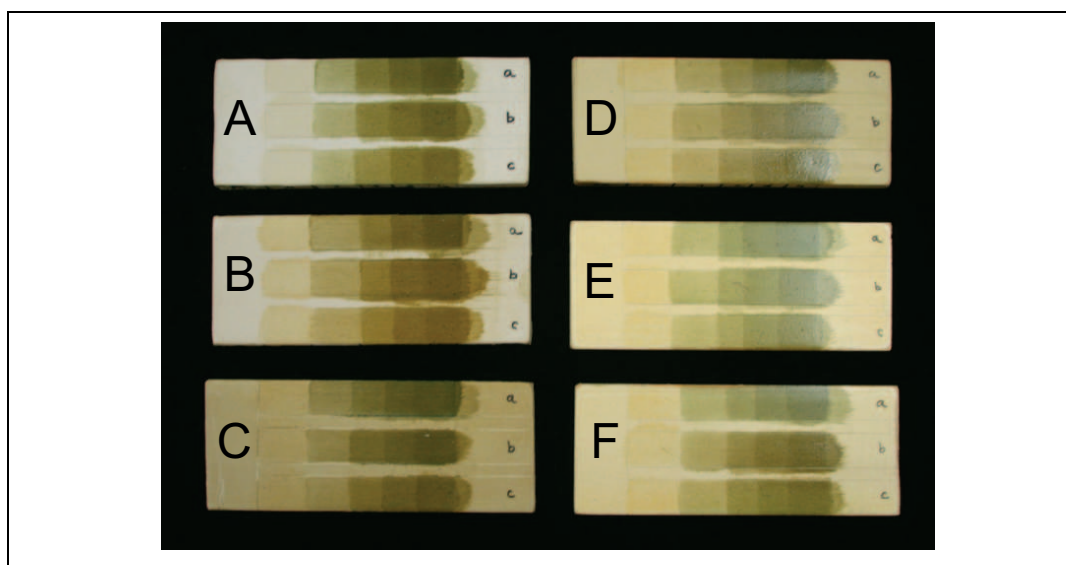


FIG. VI.1 – Nuanciers de Jean-Pierre Brazs (© C2RMF, Matthieu van Niel)

En résumé, pour chaque support, sont étalées de 0 à 4 couches des 3 peintures *a*, *b* et *c*. Afin de prévoir de manière quantitative les résultats auxquels nous devons nous attendre quant à la composition de la matière picturale de ces nuanciers, nous pouvons à ce stade de l'étude faire les hypothèses suivantes :

1. Une fois étalée, une couche d'une peinture donnée (*a*, *b* ou *c*) doit avoir la même concentration que la peinture non-étalée (soit  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  ou  $\mu_c$  respectivement).



2. Quelle que soit la peinture considérée et le nombre total de couches, l'épaisseur d'une couche donnée est la même sur l'ensemble de l'échantillon.

Ces hypothèses nous permettent de calculer les quantités de pigments par unité de surface qui devraient se trouver sur une zone donnée de l'échantillon. Si  $c_1$  désigne la quantité de pigments par unité de surface déposée avec une couche de la peinture  $c$  (la moins concentrée), les quantités de pigments attendues pour les autres zones sont reportées dans le tableau VI.1.

peinture	1 couche	2 couches	3 couches	4 couches
$a$	1,67 $c_1$	3,33 $c_1$	5,00 $c_1$	6,67 $c_1$
$b$	1,25 $c_1$	2,50 $c_1$	3,75 $c_1$	5,00 $c_1$
$c$	$c_1$	2,00 $c_1$	3,00 $c_1$	4,00 $c_1$

TAB. VI.1 – Quantités de pigments attendues

## VI.2 Étude spectrophotométrique du nuancier A

Nous présentons ici en détail l'étude spectrophotométrique menée sur le nuancier A. Les résultats obtenus pour les 5 autres nuanciers sont discutés dans la section VI.4, p. 199 de ce manuscrit.

### VI.2.1 Mesures

Le nuancier A est présenté sur la figure VI.2. Les spectres de réflectance des 12 zones sur lesquelles de la peinture a été étalée sont enregistrés. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure VI.6, accompagnés des résultats du traitement numérique dont le principe est décrit dans le paragraphe VI.2.2.

À ce stade de l'étude, les observations et les mesures sont relativement cohérentes avec les recettes mises au point avec Jean-Pierre Brazs. Rien ne semble en effet mettre en défaut de manière évidente les deux hypothèses que nous avons formulées dans le paragraphe VI.1.3.

En particulier, quel que soit  $i$ , la zone  $a_i$  est plus « foncée » que la zone  $b_i$ , elle-même plus foncée que la zone  $c_i$ , ce qui ne met pas en défaut les valeurs de quantités de pigments attendues reportées dans le tableau VI.1.

Ce type de remarque n'est pas uniquement valable « en colonnes » ou « en lignes ». L'ensemble des spectres de réflectance mesurés sur les différentes zones du nuancier sont cohérents les uns par rapport aux autres. Pour illustrer cette observation, nous pouvons par exemple tracer la variation du facteur de réflectance à une longueur d'onde donnée en fonction des quantités de pigments théoriquement étalées sur les différentes zones. La figure VI.3 présente deux graphes de ce type respectivement à 580 nm (a) et à 730 nm (b). L'évolution est cohérente : le facteur de réflectance décroît

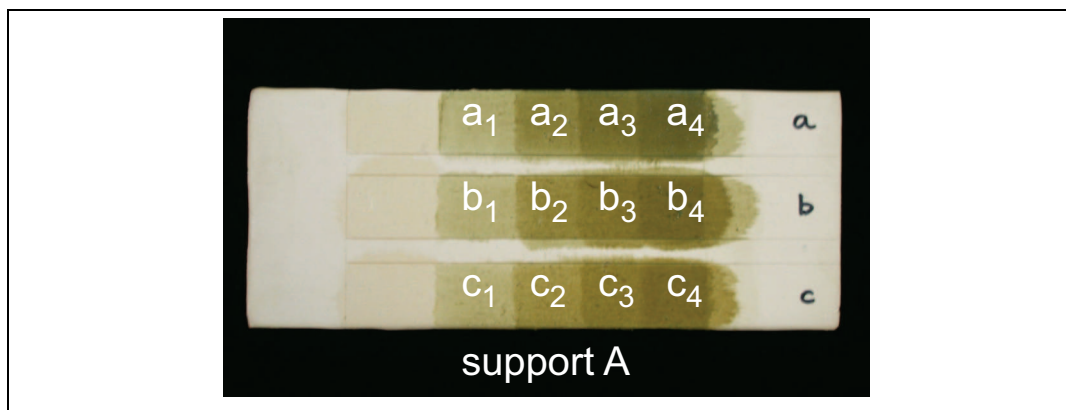


FIG. VI.2 – Nuancier A (© C2RMF, Matthieu van Niel)

systématiquement avec la quantité de pigments déposée.

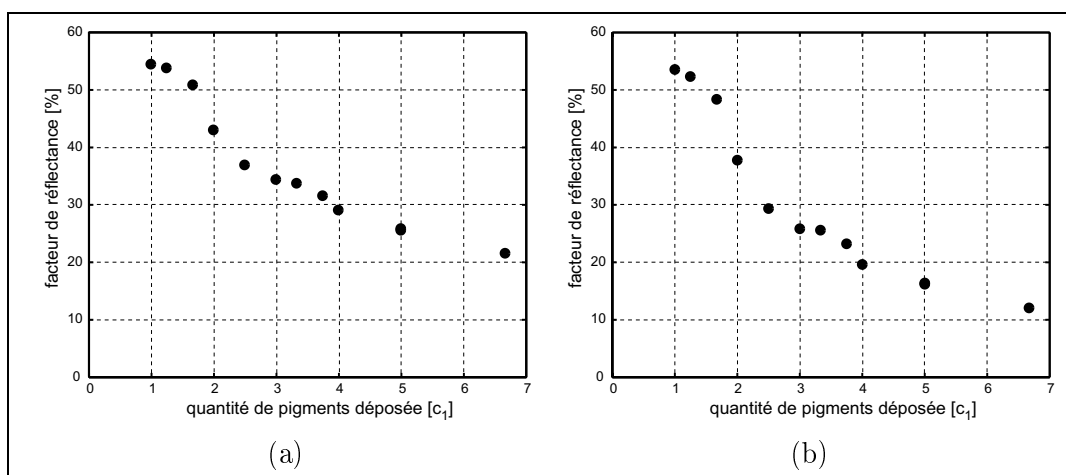


FIG. VI.3 – Évolution du facteur de réflectance à 580 nm (a) et à 730 nm (b) en fonction de la quantité de pigments déposée

Nous pouvons également remarquer notamment que les spectres de réflectance des zones  $a_3$  et  $b_4$  sont quasiment superposables (cf. figure VI.4). Ces deux zones diffèrent *a priori* par l'épaisseur de la matière picturale (3 couches de peinture pour  $a_3$ , 4 couches pour  $b_4$ ) et par la concentration pigmentaire volumique de cette dernière ( $\mu_a = 7,33\%$  et  $\mu_b = 5,50\%$ ). En revanche, elles ne diffèrent pas par la quantité de pigments déposée par unité de surface (cf. tableau VI.1 : 5,00  $c_1$  pour les deux). Il est sans doute un peu hâtif de tirer des conclusions à partir de la seule comparaison entre deux zones d'un seul support. Il n'en demeure pas moins qu'il risque d'être difficile de tirer des conclusions quant à l'effet d'une dilution sur la couleur de la matière

picturale, si, de fait, aucun effet particulier n'est observable.

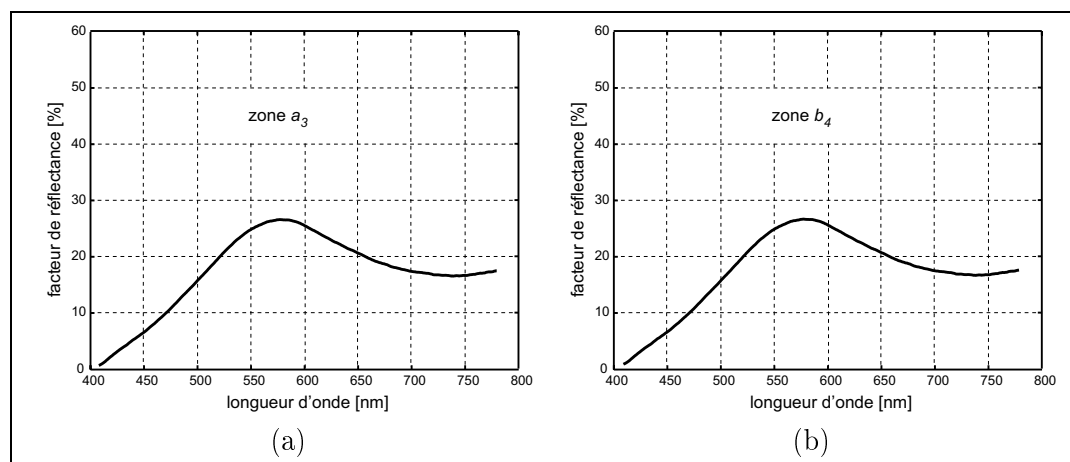


FIG. VI.4 – Comparaison entre les spectres de réflectance des zones  $a_3$  (a) et  $b_4$  (b)

En résumé, à ce stade de l'étude, rien ne contredit spécifiquement les hypothèses que nous avons formulées quant à l'application de la matière picturale sur le support. Nos observations demeurent cependant qualitatives. Il nous reste à extraire des spectres de réflectance des données quantitatives sur la composition de la matière picturale. Le traitement numérique qui permet d'accéder à ce type de résultats est détaillé dans le paragraphe suivant.

## VI.2.2 Traitement numérique des mesures

Les couches picturales des échantillons expérimentaux sont translucides. Dans ce cas, le modèle de Kubelka-Munk fournit l'expression suivante pour le facteur de réflectance (cf. § III.1.3, p. 93) :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g (a - b \coth(bSZ))}{a - \rho_g + b \coth(bSZ)}, \quad (\text{VI.1})$$

où, pour récapituler :

$$\begin{aligned}
 \rho &= \text{le facteur de réflectance du film étalé sur un support} \\
 &\quad \text{de facteur de réflectance } \rho_g ; \\
 \rho_g &= \text{le facteur de réflectance du support ;} \\
 \coth(b S Z) &= \text{la cotangente hyperbolique de } b S Z ; \\
 Z &= \text{l'épaisseur du film ;} \\
 S &= \text{le coefficient de diffusion du film ;} \\
 K &= \text{le coefficient d'absorption du film ;} \\
 a &= 1 + \frac{K}{S} ; \\
 b &= \sqrt{a^2 - 1} .
 \end{aligned}$$

Ces expressions s'entendent bien sûr à chaque longueur d'onde du domaine spectral considéré, à l'exception de l'épaisseur  $Z$ .

Dans le cas d'une couche translucide d'épaisseur donnée, le nombre de particules absorbantes et diffusantes par unité de volume de liant influence la couleur obtenue. Nous pouvons supposer cette dépendance linéaire en première approximation, comme nous l'avons fait au cours du chapitre précédent, et valider ensuite cette hypothèse par l'expérience.

Soient  $\mu$  le nombre de particules de pigments par unité de volume de liant, et  $K'$  et  $S'$  les coefficients d'absorption et de diffusion rapportés à  $\mu$  :  $K = \mu K'$  et  $S = \mu S'$ . L'équation (VI.1) devient :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g (a - b \coth(b \mu S' Z))}{a - \rho_g + b \coth(b \mu S' Z)} . \quad (\text{VI.2})$$

Les autres grandeurs ne sont pas modifiées. En particulier, le rapport  $K/S$  donc le facteur de réflectance à l'opacité  $\rho_\infty$  d'un échantillon ne dépendent pas de la concentration pigmentaire  $\mu$  de la peinture.

L'expression (VI.2) permet de mettre en évidence l'équivalence de deux modèles de couches picturales :

- l'une composée d'un pigment de coefficients  $K'$  et  $S'$ , d'épaisseur  $Z$ , de concentration  $\mu$  (cf. figure VI.5 (a)) ;
- l'autre composée du même pigment de coefficients  $K'$  et  $S'$ , d'épaisseur  $Z/\alpha$ , de concentration  $\alpha \mu$  (cf. figure VI.5 (b)).

Cette équivalence n'est pas seulement due à la forme particulière de l'expression du facteur de réflectance dans le cadre du modèle de Kubelka-Munk (argument  $(b \mu S' Z)$  de la cotangente hyperbolique dans l'équation (VI.1)). Elle est au contraire intrinsèque à tout traitement de ce type de problèmes dans le cadre de la diffusion multiple incohérente.

L'équation de transfert radiatif, même dans sa forme la moins simplifiée (cf. § III.2.1, p. 98 et les équations (III.22), (III.23), (III.24) et (III.25), p. 99) repose sur une discrétisation du système étudié sous forme de couches d'épaisseur infinitésimale. Au sein de ces couches élémentaires, seules les propriétés moyennes du milieu sont prises en compte (la fonction de phase  $p(\vec{u}', \vec{u})$ , les coefficients d'absorption et de diffusion  $k$  et  $s$ ) et celles-ci sont prises identiques pour chacune des couches, dans la majorité des traitements actuels. En ce sens, la résolution de l'équation de transfert radiatif repose sur une « homogénéisation » du milieu de propagation.

Cette homogénéisation, accompagnée de la définition, inhérente au cadre de la diffusion multiple incohérente, des coefficients  $k$  et  $s$  comme le produit entre le nombre de particules par unité de volume et la section efficace d'interaction correspondante (respectivement d'absorption et de diffusion) conduit à l'équivalence de la figure VI.5. Ce résultat reste vrai pour les milieux suffisamment dilués qui autorisent un traitement dans le cadre de la diffusion incohérente.

L'étude du parcours de la lumière au sein des glacis, décrit par l'équation de transfert radiatif (cf. § III.2.1, p. 98), aboutit en effet exactement à la même équivalence (cf. L. Simonot, 2002, [73] p. 100).

Par conséquent, que nous décrivions le problème qui nous occupe ici par les équations de Kubelka-Munk ou par l'équation de transfert radiatif, il est inutile d'espérer attribuer un changement de couleur davantage à une variation d'épaisseur qu'à une variation de concentration.

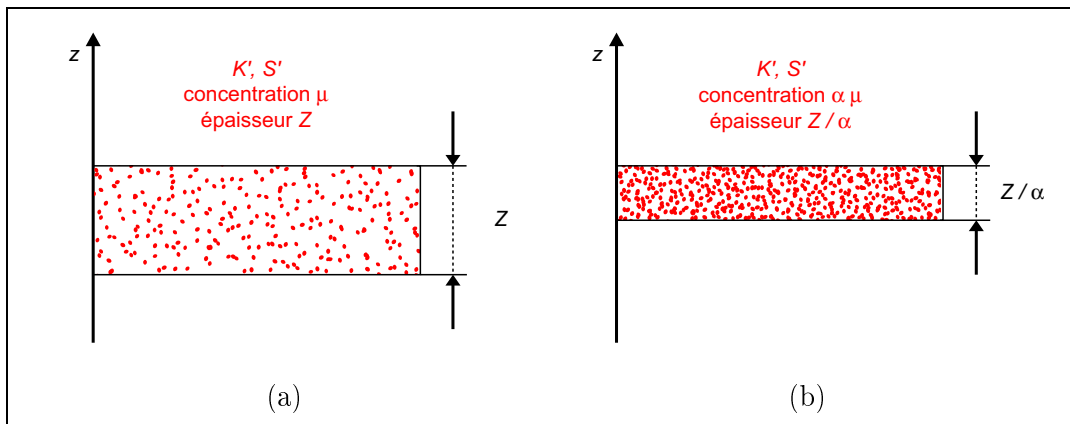


FIG. VI.5 – Équivalence de deux modèles

Nous n'allons donc pas chercher à séparer l'effet d'une variation d'épaisseur de celui d'une variation de concentration. Nous allons au contraire tenter de chiffrer les variations du produit  $\mu Z$  pour les différentes zones de chaque nuancier, c'est-à-dire la quantité de pigments déposés sur le support par unité de surface.

Pour chacune des 12 zones de chacun des 6 nuanciers, le produit  $\mu S' Z$  est calculé

à chaque longueur d'onde grâce à l'expression :

$$\mu S Z = \frac{1}{2b} \ln \left( \frac{(\rho_g - \rho_\infty)(1 - \rho \rho_\infty)}{(\rho - \rho_\infty)(1 - \rho_g \rho_\infty)} \right). \quad (\text{VI.3})$$

Le produit  $\mu K' Z$  se déduit ensuite simplement de cette expression :

$$\mu K' Z = \mu S' Z (a - 1). \quad (\text{VI.4})$$

Pour deux zones données, le rapport des  $\mu S' Z$  obtenus pour chacune des deux zones, ne dépend en théorie pas de la longueur d'onde considérée, puisque le coefficient  $S'$  est le même :

$$\frac{\mu_1 S'(\lambda) Z_1}{\mu_2 S'(\lambda) Z_2} = \frac{\mu_1 Z_1}{\mu_2 Z_2}. \quad (\text{VI.5})$$

La quantité de pigments déposée sur la zone  $c_1$  de la plaque  $A$  nous sert de référence. Pour une zone donnée dont la quantité de pigments est inconnue, nous calculons le rapport  $\mu_{inc} S'(\lambda) Z_{inc} / \mu_{c_1} S'(\lambda) Z_{c_1}$  qui ne doit pas dépendre de la longueur d'onde. Ce n'est jamais tout à fait le cas et les 740 valeurs obtenues sont légèrement différentes. Nous conservons la meilleure valeur sur l'ensemble du domaine visible au sens des moindres carrés.

Cette valeur permet d'évaluer la quantité de pigments déposée sur la zone considérée (par rapport à la zone  $c_1$ ). Elle peut également être utilisée pour calculer puis afficher un spectre de réflectance simulé à partir de ceux du support et de la zone  $c_1$ . L'écart entre ce spectre simulé et le spectre mesuré sur la zone considérée illustre (ou non) la fiabilité du traitement numérique.

### VI.2.3 Résultats et discussion

Le traitement numérique des spectres de réflectance mesurés nous permet d'exprimer, pour chaque zone d'un nuancier, la quantité de pigments déposée, dans « l'unité arbitraire » notée  $c_1$ , qui correspond à la quantité de pigments par unité de surface déposée sur la zone  $c_1$  de la plaque  $A$ .

Les résultats pour la plaque  $A$  sont reportés dans la figure VI.6. Les quantités de pigments par unité de surface sont reportés dans les histogrammes de la colonne de gauche. La colonne de droite contient les spectres de réflectance mesurés et obtenus par calcul numérique à partir de la procédure décrite dans le paragraphe précédent.

Les spectres de réflectance sont particulièrement bien simulés par le traitement numérique (cf. figure VI.6). Cependant, les résultats en terme de quantités de pigments déposées sont assez éloignés de ceux auxquels nous pouvions nous attendre, étant donnée la préparation de la matière picturale (cf. § VI.1.3, p. 179). Les quantités théoriquement étalées sur le support reportées dans les histogrammes de la figure VI.6 sont très éloignées des résultats de la modélisation.

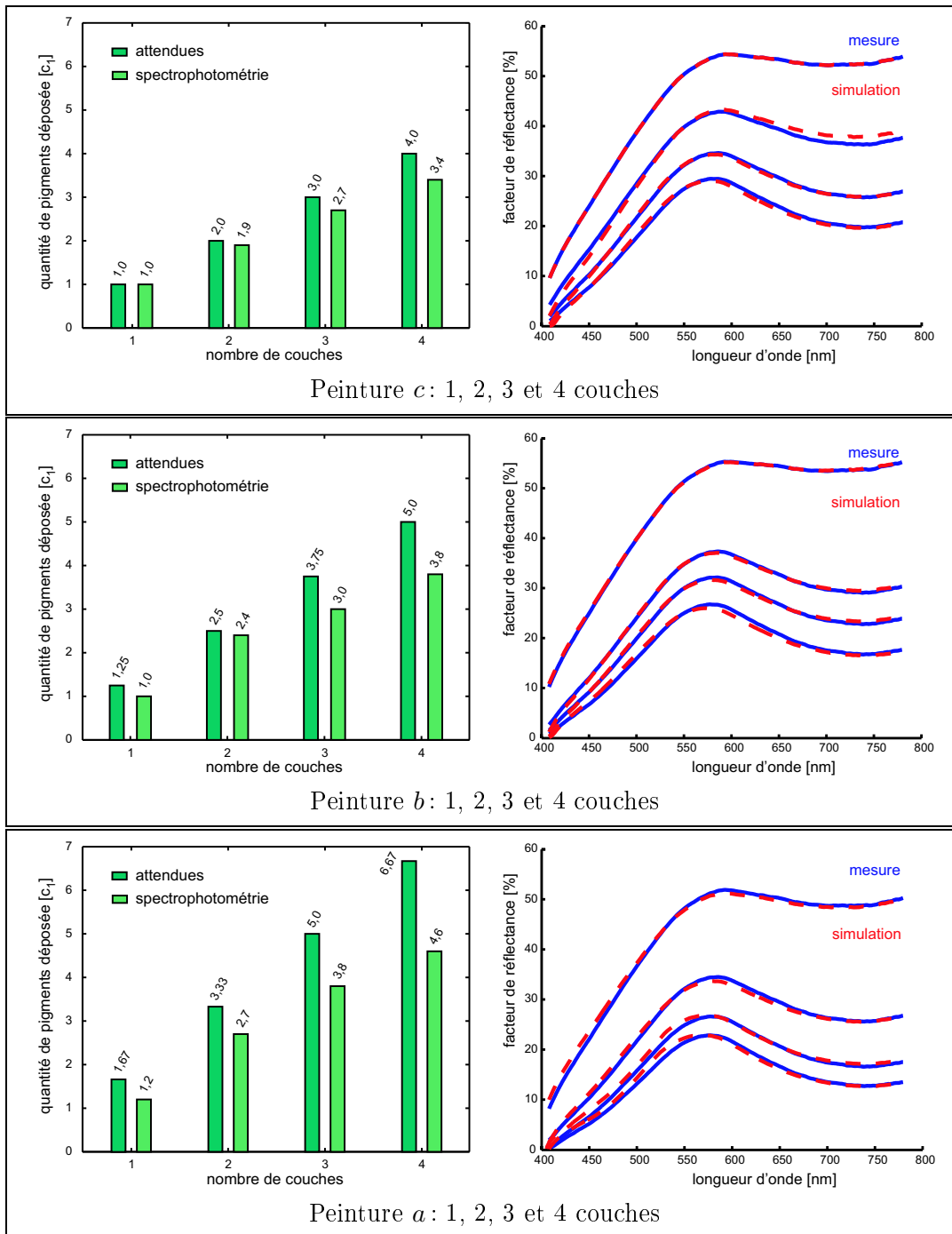


FIG. VI.6 – Traitement des spectres de réflectance pour la plaque A

Nous nous trouvons donc devant la contradiction suivante :

- la modélisation décrit fidèlement les variations du facteur de réflectance dans le domaine du visible ;
- les valeurs de quantité de pigments calculées grâce à cette même modélisation ne correspondent pas du tout aux valeurs attendues et sont systématiquement sous-estimées.

Trois explications distinctes peuvent expliquer cette apparente contradiction.

1. La modélisation choisie n'est pas fiable et le fait qu'elle semble bien décrire les variations du facteur de réflectance dans le domaine du visible tient davantage de « l'accident » que de la rigueur scientifique. L'aspect phénoménologique, voire simpliste, du modèle de Kubelka-Munk pourrait étayer cette explication.
2. La modélisation est fiable mais le traitement numérique provoque une erreur systématique dont l'origine resterait à déterminer. Cette erreur systématique pourrait à terme être corrigée par la calibration appropriée.
3. La modélisation est fiable mais le peintre n'a effectivement pas étalé sur le support la quantité de pigments voulue. Il semble qu'il soit capable de superposer des couches de peinture qui contiennent des quantités de pigments équivalentes comme le montrent les valeurs reportées ligne par ligne dans le tableau VI.1. En revanche, pour une raison que nous pouvons imaginer « mécanique », la peinture  $b$ , 1,25 fois plus concentrée que la peinture  $c$  (cf. § VI.1.3, p. 179), ne permet pas de déposer au pinceau sur la zone  $b_i$  1,25 fois plus de pigments que sur la zone  $c_i$ . Par raison « mécanique », nous entendons par exemple accumulation de pigments dans les soies du pinceau lors de l'application de la matière picturale, plus ou moins bonne affinité de la peinture avec le support, etc.

De façon à déterminer laquelle de ces deux explications est la plus vraisemblable, d'autres analyses sont nécessaires. Les méthodes non-invasives doivent bien évidemment être privilégiées. Parmi celles-ci, les méthodes à base de rayons X permettent d'accéder facilement à des informations quantitatives sur la composition des couches picturales.

### VI.3 Validation de l'approche spectrophotométrique par d'autres techniques d'analyse

La modélisation utilisée pour traiter les mesures spectrophotométriques semble décrire fidèlement les variations du facteur de réflectance sur le domaine du visible. Les spectres de réflectance *calculés* sont en effet quasiment superposables aux spectres de réflectance *mesurés*.

Cependant, les valeurs de quantités de pigments déposées sur les supports calculées par la modélisation ne correspondent pas aux résultats attendus. Devons-nous faire confiance à la modélisation choisie? À la technique du peintre?

Nous décidons de comparer les résultats obtenus à partir des mesures spectrophotométriques avec la modélisation de Kubelka-Munk avec ceux obtenus grâce à deux



autres techniques d'analyse : la diffraction des rayons X et la microfluorescence X. Ces deux techniques permettent des analyses complètement non-invasives, au même titre que la spectrophotométrie.

### VI.3.1 Analyses en diffraction des rayons X

Le principe de cette technique d'analyse est détaillé dans le paragraphe II.2.1, p. 66 de ce manuscrit. Lorsque différentes phases sont présentes au sein d'un échantillon et que la structure cristallographique de celles-ci est connue, la diffraction des rayons X peut permettre d'évaluer les proportions de ces phases.

#### VI.3.1.1 Conditions d'analyse

Les analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre *Siemens D5000*. La source des rayons X est un tube céramique de 1800 W à anticathode au cobalt. La longueur d'onde utilisée pour les analyses correspond à la raie  $K\alpha$  du *Co* à 1,789 Å. La tension d'utilisation du tube est de 40 kV ; son courant d'utilisation est de 40 mA.

Le montage du diffractomètre est de type faisceau parallèle. Il est donc moins sensible aux irrégularités de surface des échantillons, ce qui est une propriété intéressante pour l'étude de petits objets de formes variées pouvant être disposés directement dans la chambre du diffractomètre.

Un *miroir de Göbel* est utilisé pour collimater le faisceau et le rendre monochromatique. Le miroir de Göbel est un dispositif diffractif de forme parabolique. La partie diffractive consiste en une série de couches cristallines organisées de façon à monochromatiser le rayonnement X incident par diffraction de Bragg, pour une disposition donnée du montage (position de la source, spectre d'émission de la source). La forme parabolique du miroir produit la collimation du rayonnement diffracté. Le miroir de Göbel assure l'élimination de la raie  $K\beta$  du *Co* notamment et la suppression du rayonnement de freinage de la source. Il permet en outre d'obtenir un faisceau très brillant. Le faisceau parallèle obtenu a ainsi une section de  $0,6 \times 12 \text{ mm}^2$ . Pour une incidence de  $30^\circ$ , la zone illuminée par le faisceau a donc une surface de  $10 \text{ mm}^2$ . Un pointeur laser aligné avec le faisceau de rayons X permet de positionner correctement l'échantillon.

Sur le trajet du faisceau, des *fentes de Soller* sont disposées afin de limiter les phénomènes de divergence (horizontale et verticale). Les fentes de Soller sont constituées d'un empilement de lames parallèles en métal lourd qui absorbent les rayons X sans produire de fluorescence trop importante. Plus les fentes sont longues et fines, moins le faisceau est divergent et plus l'intensité transmise est faible. Le choix des fentes résulte donc d'un compromis entre résolution angulaire et intensité disponible pour l'analyse. Ici, la divergence verticale est limitée par une série de fentes de Soller

de 10 mm de long disposée entre la source et l'échantillon. La divergence horizontale est quant à elle limitée par une série de fentes de Soller de 230 mm de long insérées entre l'échantillon et le détecteur.

D'autres fentes sont également disposées le long du trajet du faisceau. La fente de divergence limite symétriquement l'ouverture du faisceau, à une valeur compatible avec l'assimilation du plan tangent et du cercle de focalisation. La fente anti-diffusion élimine les rayonnements qui ne proviennent pas de la diffraction de Bragg par l'échantillon (rayonnements diffusés par l'air ou les obstacles présents sur le trajet du faisceau notamment).

Ces composants du système optique sont représentés sur la figure VI.7.

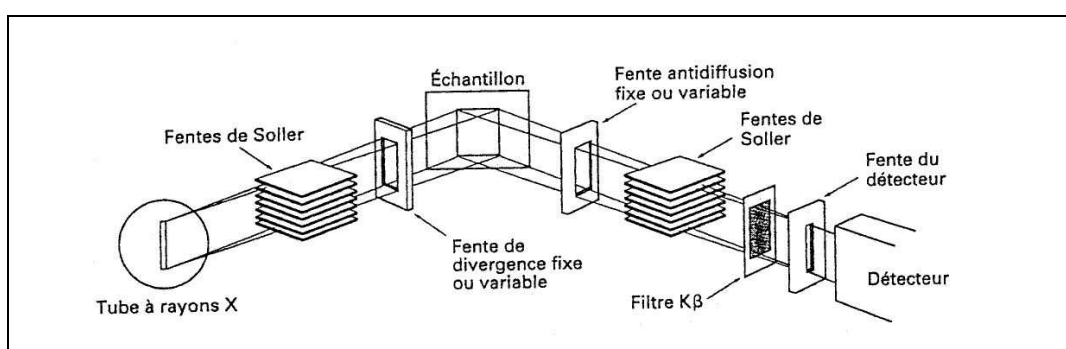


FIG. VI.7 – Fentes insérées sur le trajet du faisceau

Le système de détection *MXP – D1* (détecteur *Si – PIN*) conçu par *MOXTEK* a une résolution suffisante pour séparer la raie  $K\alpha$  de la raie  $K\beta$  du *Cu*. Il supporte des flux de rayons X très intenses, jusqu'à 50 000 coups par seconde avec une réponse linéaire sur toute l'échelle de comptage.

L'enregistrement est effectué pour  $2\theta$  qui varie entre  $33^\circ$  et  $40^\circ$  avec un pas angulaire de  $0,04^\circ$ . Ces valeurs extrêmes de  $33^\circ$  et  $40^\circ$  sont conditionnées par les pics de diffraction caractéristiques des matériaux présents au sein de l'échantillon : cendres vertes et calcite broyée. Sur cet intervalle angulaire se trouvent en effet des pics caractéristiques de ces deux matériaux (les détails justifiant ce choix sont explicités dans le paragraphe VI.3.1.2). Le temps d'acquisition est de 2,5 secondes par pas angulaire. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure VI.8, accompagnés du traitement par affinement Rietveld détaillé dans le paragraphe VI.3.1.2.

### VI.3.1.2 Traitement des diffractogrammes

Le logiciel d'affinement Rietveld *Topas* impose de connaître la structure des composés présents dans l'échantillon et les paramètres exacts de l'instrument utilisé pour les mesures.

La fonction *pseudo-Voigt* est généralement choisie pour décrire le profil des raies de diffraction X (cf. T. Ida, 2002, [142]). Cette fonction est la somme pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne :

$$\text{Voigt}_{\text{pseudo}}(\Gamma) = A [\eta \text{Lorenz}(\Gamma) + (1 - \eta) \text{Gauss}(\Gamma)], \quad (\text{VI.6})$$

avec  $\Gamma$  la FWHM de la raie de diffraction considérée. Le coefficient  $A$  est un paramètre de normalisation et  $\eta$  est nommé *paramètre de mélange*.

Les composés présents au sein de l'échantillon ont une structure cristallographique connue. La structure des cendres vertes utilisée pour l'affinement est reportée dans le tableau VI.2 (cf. F. Zigan *et al.*, 1977, [143]); celle du carbonate de calcium est reportée dans le tableau VI.3 (cf. H. Chessin *et al.*, 1965, [144]).

Nom : cendres vertes (carbonate basique de cuivre hydraté synthétique)					
Formule chimique : $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$					
Classe cristallographique : monoclinique – prismatique					
Groupe d'espace : $P 1 21/a 1$ (14)					
Paramètres de maille :					
$a$	=	9,502	$b$	=	11,974
$\alpha$	=	90,0°	$\beta$	=	98,8°
$V$	=	364,3	$D$	=	4,05
$c$	=	3,240	$\gamma$	=	90,0°
			$Z$	=	4
Paramètres atomiques au sein de la maille :					
atome	numéro	deg. d'ox.	position en $x, y$ et $z$		
$\text{Cu}$	1	2	0,49814(6)	0,28793(5)	0,8925(2)
$\text{Cu}$	2	2	0,23242(6)	0,39331(5)	0,3880(2)
$\text{O}$	1	-2	0,13150(9)	0,13646(7)	0,3417(3)
$\text{O}$	2	-2	0,33325(8)	0,23591(7)	0,4500(3)
$\text{O}$	3	-2	0,33412(9)	0,05622(7)	0,6308(3)
$\text{O}$	4	-2	0,09403(10)	0,35155(7)	0,9191(3)
$\text{O}$	5	-2	0,37725(9)	0,41615(8)	0,8598(3)
$\text{C}$	1	4	0,26622(7)	0,14075(6)	0,4727(2)
$\text{H}$	1	1	0,0167(2)	0,4048(1)	0,8444(5)
$\text{H}$	2	1	0,4105(2)	0,4918(2)	0,8296(6)

TAB. VI.2 – Structure cristallographique des cendres vertes pour l'affinement Rietveld

L'affinement Rietveld permet de séparer les contributions des deux phases dans le diffractogramme expérimental. En effet, dans le domaine angulaire considéré, plusieurs pics de chacune des phases se recouvrent partiellement (cf. figure VI.8) :

- le pic faiblement intense du carbonate de calcium à  $2\theta = 36,68^\circ$  est recouvert par le double pic des cendres vertes à  $2\theta = 36,28^\circ$  et  $2\theta = 37,32^\circ$  ;

Nom : calcite (carbonate de calcium)			
Formule chimique : $CaCO_3$			
Classe cristallographique : trigonal – hexagonal scalenohedral			
Groupe d'espace : $R -3 c H$ (167)			
Paramètres de maille :			
$a = 4,990(0)$	$b = 4,990(0)$	$c = 17,002(1)$	
$\alpha = 90,0^\circ$	$\beta = 90,0^\circ$	$\gamma = 120,0^\circ$	
$V = 366,6$	$D = 2,71$	$Z = 6$	
Paramètres atomiques au sein de la maille :			
atome	numéro	deg. d'ox.	position en $x, y$ et $z$
$Ca$	1	2	0,0      0,0    0,0
$C$	1	4	0,0      0,0    0,25
$O$	1	-2	0,25706(33)    0,0    0,25

TAB. VI.3 – Structure cristallographique du carbonate de calcium pour l'affinement Rietveld

- le pic faiblement intense des cendres vertes à  $2\theta = 34,28^\circ$  est recouvert par le pic principal du carbonate de calcium à  $2\theta = 34,20^\circ$ .

Les résultats de l'affinement sont présentés sur la figure VI.8.

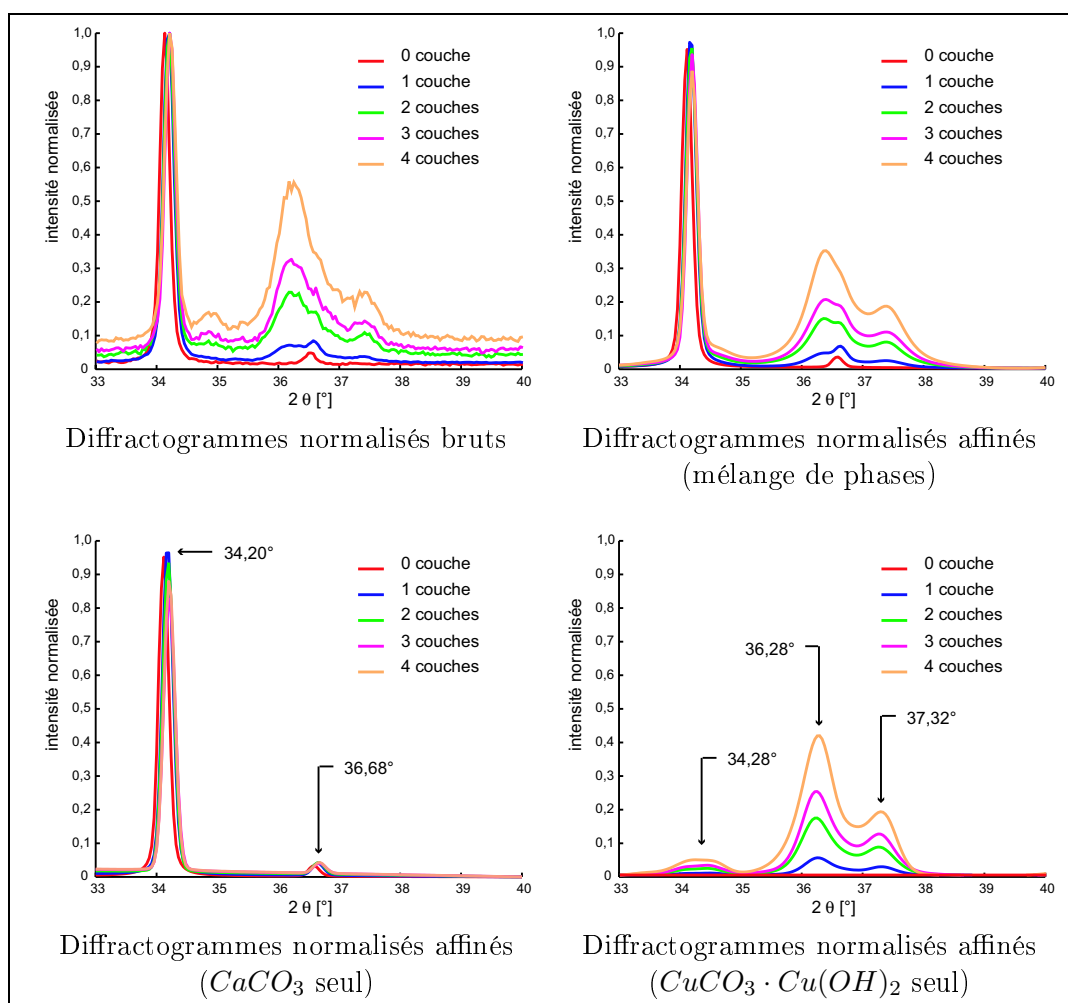
La quantité de cendres vertes étalée sur une zone est évaluée en calculant l'aire sous le double-pic à  $2\theta = 36,28^\circ$  et  $2\theta = 37,32^\circ$  une fois le diffractogramme normalisé par l'aire sous le pic principal du carbonate de calcium à  $2\theta = 34,20^\circ$ . Ces calculs sont effectués à partir des diffractogrammes affinés.

Nous faisons donc ici l'approximation que les rayons X diffractés par le carbonate de calcium du support ne sont pas atténués au cours de leur parcours dans la couche de peinture à base de cendres vertes vers la surface de l'échantillon. C'est une approximation *a priori* relativement légitime dans la mesure où l'absorption X de l'élément  $Cu$  (l'élément le plus lourd dans les couches supérieures) n'est pas très importante à  $1,7890 \text{ \AA}$  qui est la longueur d'onde de la source monochromatique utilisée pour les mesures.<sup>1</sup>

### VI.3.1.3 Résultats

Les mesures sont effectuées sur les zones  $b_1, b_2, b_3$  et  $b_4$ . Les diffractogrammes sont tous normalisés par rapport à l'aire du grand pic du carbonate de calcium à  $2\theta = 34,20^\circ$  obtenu par affinement Rietveld. L'aire du double pic des cendres vertes à  $2\theta = 36,28^\circ$  et  $2\theta = 37,32^\circ$  est ensuite calculée, également à partir du diffractogramme affiné de façon à s'affranchir du petit pic du carbonate de calcium recouvert à  $2\theta =$

1. Le facteur de transmission d'une couche de peinture de  $12 \mu\text{m}$  d'épaisseur à  $1,7890 \text{ \AA}$ , tel qu'il sera défini plus loin (cf. l'équation (VI.9)), est en effet de l'ordre de 95 %.


 FIG. VI.8 – *Traitement des diffractogrammes*

36,68 °. Cette dernière est enfin rapportée à la valeur particulière obtenue pour la zone  $b_1$  afin d'évaluer la quantité  $Q_{DRX}$  de cendres vertes déposées par unité de surface :

$$Q_{DRX}(b_i) = \frac{\text{aire normalisée du double pic pour } b_i}{\text{aire normalisée du double pic pour } b_1}. \quad (\text{VI.7})$$

Cette quantité est donc exprimée dans l'unité arbitraire  $b_1$ , par analogie avec le traitement des mesures spectrophotométriques. Les résultats sont reportés dans l'histogramme de la figure VI.9 correspondant à la zone  $b$ .

Seules les zones  $b_i$  ont été étudiées ici en diffraction des rayons X et affinement Rietveld. Afin de valider les résultats obtenus en spectrophotométrie, l'ensemble des zones de la plaque  $A$  doivent être contrôlées également. Dans ces conditions, la pro-

cédure un peu lourde inhérente à la diffractométrie X et l'affinement Rietveld peut être avantageusement remplacée par une technique certes moins élaborée mais plus rapide : la microfluorimétrie X.

### VI.3.2 Analyses en microfluorescence X

Les mesures en diffraction des rayons X sont complétées par des mesures en microfluorescence X. Le principe de cette technique d'analyse est présenté dans le paragraphe II.1.2, p. 63 de ce manuscrit.

#### VI.3.2.1 Conditions d'analyse

La source de rayons X du dispositif sur lequel ont été réalisées les mesures est un tube céramique à anode de molybdène. Le point de fonctionnement correspond à une tension d'utilisation de 50 kV pour un courant d'utilisation de 1 mA.

Le système de collimation produit un faisceau d'environ 1 mm de diamètre. Le détecteur est refroidi par effet Peltier. Une caméra dont le champ contient la zone d'analyse permet de s'assurer du positionnement correct de l'échantillon.

Le tube, le détecteur et la caméra sont posés sur des platines à déplacement contrôlé, le tout est fixé sur une colonne de chambre photo. Cette configuration permet l'étude d'œuvres de grand format et dans certains cas de faire des campagnes d'analyses *in situ*.

#### VI.3.2.2 Traitement des spectres de fluorescence

Les mesures sont effectuées pour l'ensemble des zones de la plaque A. Nous nous intéressons aux raies caractéristiques de l'élément *Ca* (pour le carbonate de calcium du support) et de l'élément *Cu* (pour le carbonate de cuivre hydraté constitutif des cendres vertes). Les raies les mieux résolues sur l'ensemble des 12 spectres de fluorescence enregistrés sont la raie  $K\alpha$  du *Ca* à 3,69 keV et la raie  $K\alpha$  du *Cu* à 8,05 keV (cf. figure VI.9, colonne de gauche).

Les quantités de cendres vertes peuvent être évaluées en mesurant l'aire sous le pic correspondant à la raie  $K\alpha$  du *Cu*, une fois le spectre de fluorescence normalisé par l'aire sous le pic correspondant à la raie  $K\alpha$  du *Ca*.

Il n'est cependant pas possible de faire ici l'approximation selon laquelle le signal de fluorescence X de l'élément *Ca* présent dans le support n'est pas altéré au cours de son parcours dans la couche de cendres vertes vers la surface de l'échantillon. L'absorption des rayons X de la raie  $K\alpha$  du *Ca* à 3,69 keV par les cendres vertes doit être prise en compte.

#### VI.3.2.3 Prise en compte de l'atténuation

##### Estimation numérique de l'absorption

Les rayons X sont atténués dans la matière selon la loi de Beer-Lambert. Considérons

un faisceau de lumière monochromatique, de flux initial  $F(0)$  qui se propage dans un milieu absorbant homogène. Le flux qui parvient à l'épaisseur  $z$  s'écrit :

$$F(z) = \mathcal{T}(z) F(0), \quad (\text{VI.8})$$

avec  $\mathcal{T}(z) = \exp(-\kappa z)$  où  $\kappa$  est le coefficient spectral d'absorption linéique à la longueur d'onde considérée.<sup>2</sup>

Dans le domaine de l'interaction entre les rayons X et la matière (cf. A.A. Markowitz, 1992, [145]), une notation plus courante de  $\mathcal{T}(z)$  est la suivante :

$$\mathcal{T}(z) = \exp\left(-\left(\frac{\kappa}{\rho}\right) \rho z\right). \quad (\text{VI.9})$$

Le terme  $\kappa/\rho$  est le *coefficient d'atténuation massique* (exprimé généralement en  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) du matériau de *densité*  $\rho$  (en  $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ ) et d'épaisseur  $z$  (en cm). Ce coefficient d'atténuation massique présente l'avantage d'être indépendant de la densité du matériau. Il est proportionnel à la section efficace d'interaction photon-matière totale  $\sigma_{\text{totale}}$  dans le matériau, c'est-à-dire à la somme des sections efficaces individuelles pour les processus d'absorption et de diffusion. Dans le domaine des rayons X, les interactions photon-matière principales sont :

- l'effet *photoélectrique* qui désigne l'absorption du photon X incident entraînant la ionisation d'une couche interne de l'atome rencontré, mécanisme à l'origine du phénomène de fluorescence des rayons X ;
- l'effet *Compton* qui correspond à une diffusion inélastique du photon X incident (celui-ci ionise une couche périphérique de l'atome rencontré et perd donc une partie seulement de son énergie lors de cette interaction) ;
- la diffusion élastique cohérente du photon X incident, mécanisme à l'origine de la technique de diffraction des rayons X précédemment évoquée.

Une section efficace d'interaction élémentaire est attribuée à chacun de ces phénomènes ( $\sigma_{\text{phot}}$ ,  $\sigma_C$  et  $\sigma_R$  respectivement). La section efficace totale est la somme de ces trois grandeurs :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sigma_{\text{phot}} + \sigma_C + \sigma_R. \quad (\text{VI.10})$$

La relation entre le coefficient d'atténuation massique et la surface efficace d'interaction totale s'écrit :

$$\frac{\kappa}{\rho} = \frac{\mathcal{N}_A}{A} \sigma_{\text{totale}}, \quad (\text{VI.11})$$

où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro et  $A$  la masse atomique de l'élément considéré (exprimé en  $\text{g}.\text{mol}^{-1}$  avec  $\sigma_{\text{totale}}$  exprimée en  $\text{cm}^2$ ).

Le coefficient d'atténuation massique des cendres vertes à la longueur d'onde correspondant à la raie  $K\alpha$  du  $Ca$  (3,69 keV) est calculé par le logiciel *GUPIX*, utilisé

---

2. Le coefficient spectral d'absorption linéique est habituellement noté  $\mu$  dans le domaine de l'interaction entre les rayons X et la matière (cf. A.A. Markowitz, 1992, [145]), nous avons choisi de le noter  $\kappa$  ici par souci de cohérence avec nos notations précédentes.

habituellement pour traiter les mesures PIXE réalisées grâce à un accélérateur de particules (cf. § II.1.3, p. 64). Ce logiciel peut par exemple simuler les spectres PIXE théoriques pour un matériau donné dans des conditions expérimentales identiques à celles de l'analyse du matériau réel. Par essais successifs, en comparant spectre expérimental et spectres simulés, il fournit une analyse quantitative du matériau étudié. La simulation rigoureuse des spectres PIXE nécessite le calcul préalable des coefficients d'atténuation massiques des phases présentes dans le matériau. Ce calcul est inclus dans le logiciel. Nous n'utilisons ici que cette partie « calcul du coefficient d'atténuation massique » du logiciel *GUPIX*.

Pour les cendres vertes, de formule chimique  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , la valeur de  $\kappa/\rho$  à 3,69 keV donnée par *GUPIX* est de  $272 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . L'épaisseur d'une couche de peinture est estimée à  $12 \text{ } \mu\text{m}$ . La densité moyenne des cendres vertes est de  $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .<sup>3</sup>

La densité d'une couche de peinture à base de cendres vertes n'est en revanche pas égale à  $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Nous pouvons en obtenir une estimation, pour les trois peintures *a*, *b* et *c*, en considérant que le liant a une densité de  $0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (densité de l'huile) et en utilisant une pondération par la concentration pigmentaire volumique: la densité  $\rho$  d'une peinture de concentration pigmentaire volumique *c* est donnée par :

$$\rho = \mu \rho_{\text{pigment}} + (1 - \mu) \rho_{\text{huile}} . \quad (\text{VI.12})$$

Les valeurs pour les trois peintures sont donc :

- pour la peinture *a*,  $\mu_a = 7,33 \%$  donc  $\rho_a = 1,11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ;
- pour la peinture *b*,  $\mu_b = 5,50 \%$  donc  $\rho_b = 1,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ;
- pour la peinture *c*,  $\mu_c = 4,40 \%$  donc  $\rho_c = 1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Les valeurs de densité  $\rho_a$ ,  $\rho_b$  et  $\rho_c$  sont très similaires. Nous choisissons la valeur moyenne  $1,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour évaluer le facteur de transmission d'une couche de peinture grâce à l'expression (VI.9).

Au sein de la couche de peinture, l'absorption des rayons X est essentiellement due aux cendres vertes, et plus particulièrement aux atomes de *Cu*. Le liant de la peinture est en effet un matériau organique dont les éléments constitutifs (*C*, *H*, *O*) sont légers par rapport au *Cu* ( $Z = 29$ ), donc quasiment transparents aux rayons X par rapport au *Cu*. Le coefficient d'atténuation massique de la peinture est donc pris égal à celui des cendres vertes seules, soit  $272 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La valeur de  $\mathcal{T}$  obtenue grâce à l'expression (VI.9) est 0,70 : une couche de peinture ne laisse typiquement passer que 70 % du rayonnement de fluorescence de la raie  $K\alpha$  du *Ca* à 3,69 keV.

### Traitement des résultats

Par analogie avec les traitements précédents, la quantité de cendres vertes est évaluée grâce aux rapports des aires sous les différents pics du spectre de fluorescence.

---

3. Plus exactement, elle varie typiquement entre 3,6 et  $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Nous choisissons  $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  comme valeur moyenne (cf. tableau VI.2 et F. Zigan *et al.*, 1977, [143]).



Pour une zone donnée  $z_i$  de la plaque  $A$ , l'aire du pic correspondant à la raie  $K\alpha$  du  $Cu$  (8,05 keV) est normalisée par l'aire du pic correspondant à la raie  $K\alpha$  du  $Ca$  (3,69 keV). Cette aire normalisée est ensuite rapportée à la valeur particulière obtenue pour la zone  $c_1$ , de façon à reproduire le traitement des mesures spectrophotométriques.

$$\mathcal{Q}_{MFX}(z_i) = \frac{\text{aire du pic du } Cu}{\text{aire vraie du pic du } Ca}(z_i) \bigg/ \frac{\text{aire du pic du } Cu}{\text{aire vraie du pic du } Ca}(c_1), \quad (\text{VI.13})$$

où le terme « aire vraie du pic du  $Ca$  » désigne l'aire qu'aurait le pic de fluorescence du calcium à 3,69 keV en l'absence d'absorption. Or pour la zone  $z_i$ , ce dernier est en fait atténué d'un coefficient  $\mathcal{T}^i$ , l'indice  $i$  désignant le nombre de couches de cendres vertes traversées par le rayonnement de fluorescence à 3,69 keV. L'aire vraie du pic  $K\alpha$  du  $Ca$  s'écrit donc :

$$\text{aire vraie du pic du } Ca(z_i) = \frac{1}{\mathcal{T}^i} \text{aire du pic du } Ca(z_i). \quad (\text{VI.14})$$

Par conséquent, la quantité de cendres vertes  $\mathcal{Q}_{MFX}(z_i)$  déposées par unité de surface sur la zone  $z_i$  est évaluée à partir des mesures de microfluorescence X via le calcul suivant :

$$\mathcal{Q}_{MFX}(z_i) = \mathcal{T}^{i-1} \frac{\text{aire du pic du } Cu}{\text{aire du pic du } Ca}(z_i) \bigg/ \frac{\text{aire du pic du } Cu}{\text{aire du pic du } Ca}(c_1). \quad (\text{VI.15})$$

Cette quantité est donc exprimée dans l'unité arbitraire  $c_1$ , par analogie avec le traitement des mesures spectrophotométriques. Les résultats sont reportés dans les histogrammes de la figure VI.9.

### VI.3.3 Synthèse des résultats obtenus

Les quantités de pigments calculées par la modélisation à partir des mesures spectrophotométriques ont été comparées avec des quantités de pigments issues de l'affinement Rietveld de diffractogrammes des rayons X enregistrés sur le même échantillon. L'utilisation de cette technique de traitement des diffractogrammes se justifie par la connaissance préalable des phases cristallographiques présentes dans nos échantillons et de la fonction de profil du diffractomètre (fonction pseudo-Voigt). L'affinement Rietveld a permis de séparer les contributions des deux phases présentes (calcite et cendres vertes) dans les diffractogrammes expérimentaux. Une fois cette séparation des contributions effectuées, un calcul d'aire de pics a permis d'évaluer les quantités de pigments déposées sur les zones  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  et  $b_4$  de la plaque  $A$ .

Les résultats de ces calculs d'aire après affinement Rietveld sont en très bonne concordance avec les valeurs calculées par la modélisation à partir des mesures spectrophotométriques. L'écart entre ces deux séries de valeurs est en effet toujours inférieur à 15 % avec une valeur moyenne de 5 %.

L'écart maximum de 15 % intervient pour la zone  $b_4$  où la quantité de cendres vertes déposée est maximale. Cet écart peut être légitimement attribué à l'hypothèse qui

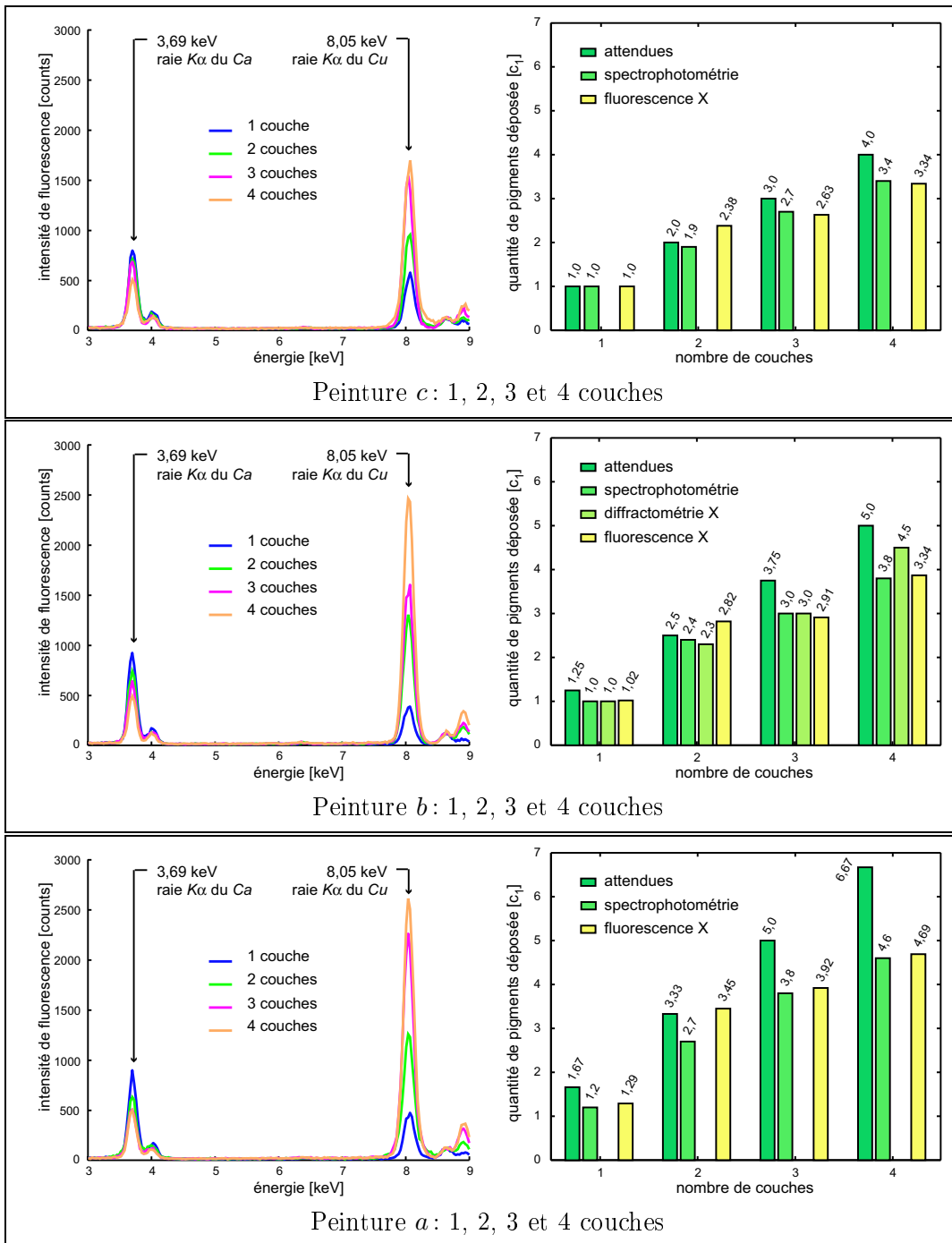


FIG. VI.9 – Spectres de fluorescence X pour la plaque A ; comparaison des quantités de pigments obtenues par les différentes techniques pour la plaque A

consiste à négliger l'absorption par les couches de peinture superficielles des rayons X diffractés par le carbonate de calcium. Une telle hypothèse entraîne, pour des couches de peinture d'épaisseur trop importante, une sous-estimation de la quantité de carbonate de calcium donc une sur-estimation de la quantité de cendres vertes, ce qui est vraisemblablement le cas ici. L'approximation qui consiste à négliger l'absorption du rayonnement diffracté par la couche de calcite atteint vraisemblablement ses limites dans ce cas.

Les quantités de pigments calculées par la modélisation à partir des mesures spectrophotométriques ont également été comparées avec des quantités de pigments issues du traitement de spectres de microfluorescence X enregistrés sur le même échantillon. À la différence de la procédure un peu lourde à mettre en place pour la diffractométrie des rayons X (mesures, recherche de structures cristallographiques, recherche de fonction de profil, affinement Rietveld, calcul d'aire), les mesures de fluorescence X et le traitement des spectres obtenus permettent de multiplier rapidement la quantité d'échantillons étudiés. Le traitement des spectres de fluorescence X consiste simplement en un calcul d'aire de pics (respectivement de la raie  $K\alpha$  du  $Ca$  pour la calcite et de la raie  $K\alpha$  du  $Cu$  pour les cendres vertes), pondéré par le coefficient d'absorption de la raie  $K\alpha$  du  $Ca$  par les cendres vertes. Les douze zones de la plaque  $A$  ont donc pu être étudiées par cette méthode.

Les résultats de ce traitement des spectres de fluorescence sont en très bonne concordance avec les valeurs calculées par la modélisation à partir des mesures spectrophotométriques. L'écart entre ces deux séries de valeurs est en effet toujours inférieur à 20 % avec une valeur moyenne de 7 %. Par ailleurs, à l'exception de la série  $a_2$ ,  $b_2$  et  $c_2$  pour laquelle les écarts sont étonnamment importants, l'écart maximum descend à 7 % et l'écart moyen à 2,8 %. La valeur des quantités de cendres vertes déposées sur les trois zones  $a_2$ ,  $b_2$  et  $c_2$  est vraisemblablement sur-estimée du fait de la sur-estimation de celle du facteur de transmission  $\mathcal{T}$  à 70 %. L'épaisseur de la couche a en effet été évaluée à 12  $\mu\text{m}$ , quelle que soit la zone du nuancier considérée. L'épaisseur des couches est probablement légèrement différente dans le cas des zones  $a_2$ ,  $b_2$  et  $c_2$ . Les résultats pour les 8 autres zones de nuancier restent néanmoins en très bonne concordance avec les valeurs calculées par la modélisation à partir des mesures spectrophotométriques.

## VI.4 Étude spectrophotométrique des autres nuanciers

Les valeurs obtenues par traitement des mesures spectrophotométriques ont été vérifiées par diffractométrie des rayons X et microfluorimétrie X. Le choix du modèle de Kubelka-Munk pour lier l'apparence colorée à la composition de la matière picturale est donc fiable.

### VI.4.1 Principe

Un traitement identique à celui exposé dans le paragraphe VI.2.2 peut donc être appliqué aux spectres de réflectance enregistrés sur l'ensemble des nuanciers préparés par Jean-Pierre Brazs.

La zone  $c_1$  du support  $A$  est systématiquement prise comme référence, quel que soit le nuancier considéré. Pour une zone donnée dont la quantité de pigments est inconnue, le rapport  $\mu_{inc} S'(\lambda) Z_{inc} / \mu_{c_1} S'(\lambda) Z_{c_1}$  est calculé.

Les peintures  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont identiques quel que soit le support considéré. Pour un support  $X$  donné, le rapport précédemment évoqué ne doit donc théoriquement pas dépendre de la longueur d'onde, et ce même si le spectre de réflectance choisi comme référence n'a pas été mesuré sur le support  $X$ . Ce n'est jamais tout à fait le cas et les 740 valeurs obtenues sont légèrement différentes. La meilleure valeur sur l'ensemble du domaine visible au sens des moindres carrés est conservée pour évaluer la quantité de pigments déposée sur la zone considérée (par rapport à la zone  $c_1$  du nuancier  $A$ ). Tous les résultats sont donc exprimés dans l'unité arbitraire notée  $c_1$ , qui correspond à la quantité de pigments par unité de surface déposée sur la zone  $c_1$  de la plaque  $A$ . Les histogrammes de la figure VI.10 rassemblent les valeurs obtenues pour les différents nuanciers.

### VI.4.2 Résultats et discussion

De manière générale, nous pouvons remarquer qu'une quantité de pigments plus faible est systématiquement déposée lors de l'étalement de la première couche pour les supports  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  et  $F$ , comparativement au support  $A$ . Ce résultat peut être expliqué par la porosité moins importante des préparations  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  et  $F$ , comparativement à la préparation  $A$ . Une porosité moins importante entraîne en effet un accrochage moins bon de la couche de peinture à base de cendres vertes sur la préparation, donc une quantité de pigments déposée moins importante.

Dans le cas de la préparation  $B$ , cette porosité moins importante est due au sous-dosage en craie. Dans les autres cas, elle peut vraisemblablement être attribuée à la présence d'huile dans la composition de la couche de préparation.

Nous pouvons formuler une autre remarque globale en nous intéressant à la quantité de pigments déposée lors de l'étalement de la  $i^{\text{ème}}$  couche comparativement à celle déposée lors de l'étalement de la  $(i+1)^{\text{ème}}$  couche. Pour les supports  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ , nous observons une décroissance de la quantité de pigments déposée par couche au fur et à mesure que le nombre de couches augmente :

- support  $A$ , peinture  $a$  :  $1,7 c_1$ , puis  $1,1 c_1$  et  $0,8 c_1$  ;
- support  $B$ , peinture  $b$  :  $0,95 c_1$ , puis  $0,89 c_1$  et  $0,54 c_1$  ;
- support  $C$ , peinture  $c$  :  $1,01 c_1$ , puis  $0,76 c_1$  et  $0,55 c_1$ .

Cette décroissance s'explique vraisemblablement par la variation de la porosité de la couche inférieure. Nous pouvons tenter d'illustrer ce phénomène par la figure VI.11.

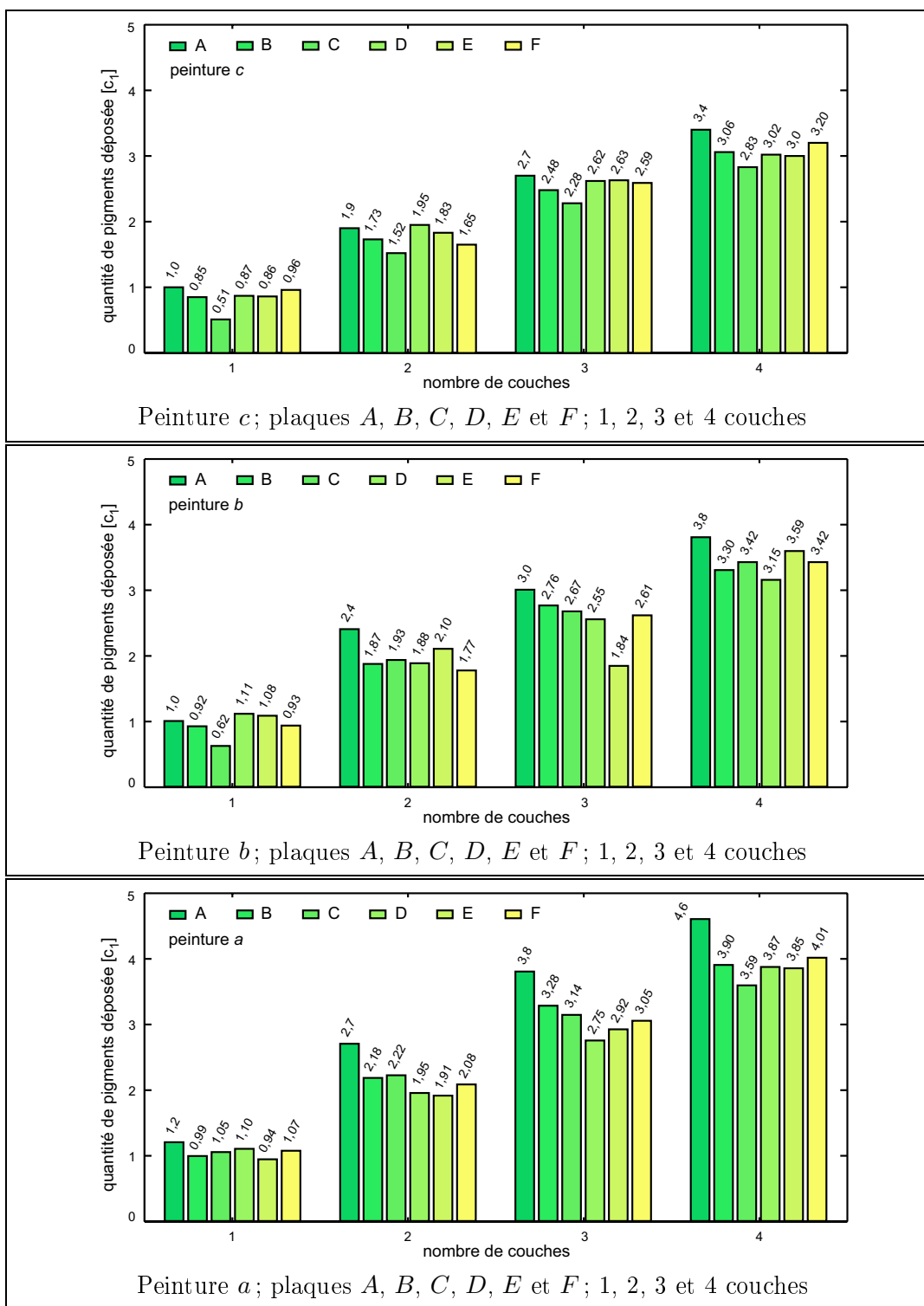


FIG. VI.10 – Résultats du traitement des mesures spectrophotométriques sur l'ensemble des plaques

Lors du séchage de la peinture, si la couche inférieure est relativement poreuse, cette dernière « absorbe » une certaine quantité de liant (cf. figure VI.11 (b)). Par conséquent, la surface de la couche supérieure se trouve à son tour plus poreuse que si aucune absorption n'avait eu lieu, parce qu'elle est rendue artificiellement plus riche en pigments. Sur la figure VI.11 (b), nous avons représenté ce second phénomène par l'aspect rugueux de la surface de la couche supérieure.

Cet effet est décroissant au fur et à mesure que le nombre de couches augmente. Une couche de peinture donnée est en effet globalement moins poreuse que la couche de préparation du support, même si elle a bénéficié d'une part d'absorption de son liant par la couche qui lui est inférieure.

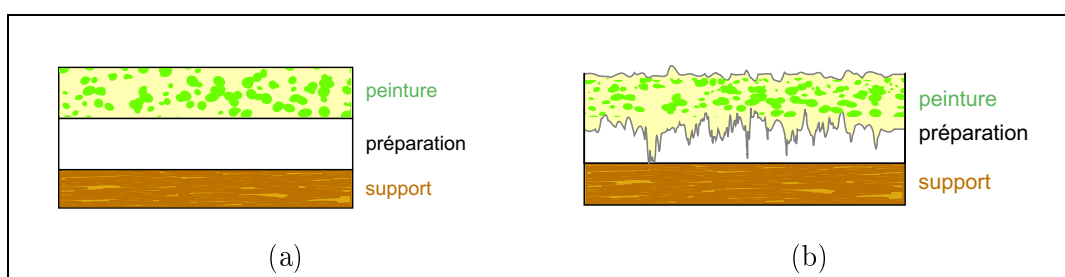


FIG. VI.11 – Représentation schématique d'une coupe de matière picturale au moment de l'étalement (a) et après absorption du liant par la couche inférieure (b)

Cette dernière remarque n'est pas vraie dans le cas des supports  $E$  et  $F$  :

- support  $E$ , peinture  $a$  :  $0,97 c_1$ , puis  $1,01 c_1$  et  $0,93 c_1$  ;
- support  $F$ , peinture  $a$  :  $1,01 c_1$ , puis  $0,93 c_1$  et  $0,94 c_1$ .

Les quantités de pigments déposées par couche sont sensiblement les mêmes, quel que soit le nombre total de couches.

Les couches de préparation des supports  $E$  et  $F$  sont toutes les deux à base d'huile exclusivement, sans ajout de colle animale. Par conséquent, en terme de liant utilisé, elles ont une composition très voisine de celle des peintures  $a$ ,  $b$  et  $c$ , donc la même affinité (même porosité, même hydrophobie). En d'autres termes, d'un point de vue mécanique, il n'y a pas de modification notable de l'affinité de la  $i^{\text{ème}}$  couche, quand  $i$  varie de 1 à 3. Par conséquent, la  $(i+1)^{\text{ème}}$  couche est étalée sur un support identique du point de vue de l'affinité mécanique.

Le phénomène d'absorption de liant par la couche inférieure précédemment décrit a vraisemblablement lieu. Cependant il est d'une importance similaire quelle que soit la couche considérée, du fait de la similarité des mediums. La quantité de pigments déposée lors de l'étalement de la  $(i+1)^{\text{ème}}$  couche est donc sensiblement la même que celle déposée lors de la  $i^{\text{ème}}$  couche.

## VI.5 Conclusion partielle

Nous avons montré dans les chapitres IV et V comment il était possible de calculer les proportions *relatives* des composants d'un mélange de pigments. Dans ce chapitre, nous avons poursuivi ces tentatives d'introduction de « quantitatif » dans le traitement des mesures de spectrophotométrie en calculant la concentration *absolue* de pigments dans le liant.

Dans un premier temps, nous avons cependant abouti à une contradiction. La modélisation semblait en effet décrire fidèlement les variations du facteur de réflectance des échantillons dans le domaine du visible. En revanche, les valeurs de quantité de pigments calculées grâce à cette même modélisation ne correspondaient pas du tout aux valeurs attendues. Nous avons alors choisi de nous fier à la modélisation et formulé l'hypothèse selon laquelle le peintre qui avait réalisé les échantillons n'avait pas étalé sur le support la quantité de pigments convenue. En d'autres termes, l'écart entre les calculs et les valeurs attendues s'apparenterait davantage à une « erreur expérimentale » qu'à une « erreur théorique ». Il ne semble pas en effet possible au peintre de conserver parfaitement la même concentration de pigments entre le moment où la peinture se trouve dans son pot et celui où il l'étale sur le support. Ce phénomène a vraisemblablement une origine « mécanique », comme l'accumulation de grains de pigments dans les soies du pinceau par exemple, mais cette hypothèse mériterait d'être vérifiée dans le cadre d'une autre recherche.

Dans un second temps, les hypothèses ont été vérifiées par la comparaison des résultats spectrophotométriques avec les résultats apportés par deux autres techniques d'analyse non-invasives : la diffractométrie des rayons X et la microfluorescence X. Dans les deux cas, les quantités de pigments déposées sur le support sont en très bonne concordance avec les valeurs issues du traitement des mesures spectrophotométriques.

Le choix du modèle de Kubelka-Munk pour décrire le parcours de la lumière dans les couches picturales des échantillons étudiés ici a donc été validé par l'expérience. L'ensemble des nuanciers réalisés par Jean-Pierre Brazs ont donc pu être légitimement traités par le modèle de Kubelka-Munk afin d'étudier les modifications dans l'étalement de la peinture dues aux différences de porosité des supports.





---

## Conclusion générale

---

Au cours de cette recherche, nous avons tenté d'apporter une contribution à l'utilisation des mesures de couleur dans le champ de la science des matériaux du patrimoine. De façon à bien définir le cadre de notre travail, nous avons dû nous placer à l'intersection de plusieurs approches de connaissance des phénomènes et des matériaux mis en jeu.

L'approche « histoire des techniques de l'art » a été utilisée pour mettre en évidence tout d'abord la grande variété des matériaux susceptibles de composer la matière picturale. Cette diversité des matériaux s'accompagne d'une diversité des techniques d'élaboration et d'application de la matière picturale sur un support. Certaines techniques sont en effet définies par une peinture très transparente donc très peu chargée en pigments (glacis, aquarelle), d'autres au contraire par un milieu opaque et concentré (gouaches, tempera, encaustique). Nous avons choisi de traiter cette variété de manière unificatrice, donc de proposer un traitement des mesures de couleur qui puisse être applicable dans la majorité des cas.

L'approche « chimie du solide » nous a permis de lier la couleur d'un composé à un certain nombre de transitions électroniques induites par l'absorption de lumière visible au sein de ce dernier. Il nous est donc apparu que la couleur d'un pigment était le résultat de son organisation électronique, donc l'une de ses signatures caractéristiques. Cette approche légitime en quelque sorte notre recherche : il est possible, dans certaines conditions, d'identifier les composants d'une couche picturale à partir du spectre de réflectance de cette dernière.

L'approche « optique des milieux diffusants » nous a fourni les outils de modélisation nécessaires à la description des phénomènes mis en jeu. Nous avons choisi d'utiliser le modèle de Kubelka-Munk qui décrit les milieux absorbants et diffusants de manière effective : non pas comme un milieu hétérogène, mais comme un milieu homogène auquel sont attribués un coefficient d'absorption  $K$  et un coefficient de diffusion  $S$ . Ce modèle, parce qu'il ne repose pas sur une description microscopique des couches picturales, nous est apparu comme le plus à même de répondre à notre exigence d'un

traitement unificateur des différentes techniques picturales.

Le modèle que nous avons choisi repose sur un certain nombre d'hypothèses et de simplifications. À défaut de justifier ces dernières de manière théorique, nous nous sommes attachés à vérifier systématiquement leur validité par des expériences.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des mélanges de pigments en poudre. Notre démarche a consisté à calibrer les coefficients d'absorption et de diffusion des pigments purs à partir de mélanges dont les proportions étaient connues. Cette calibration reposait sur l'hypothèse d'une loi des mélanges linéaire. Cette première démarche présentait un certain nombre de limites. Tout d'abord, l'étape de calibration constituait un processus lourd et coûteux en termes de temps et de quantités de matériaux, pourtant souvent précieux. D'autre part, l'hypothèse de linéarité dans la loi des mélanges n'était pas catégoriquement validée. Enfin, la question de l'identification des composants du mélange n'avait pas encore été abordée.

Dans un deuxième temps, nous avons donc développé une méthode absolue qui s'affranchit de l'étape de calibration. Cette méthode repose sur le couplage de mesures en transmission et en réflexion. Ce couple de mesures effectué pour chaque peinture élémentaire fournit directement les coefficients d'absorption et de diffusion sans qu'une calibration par des mélanges de proportions connues soit nécessaire.

Les valeurs de coefficients d'absorption et de diffusion obtenues par cette méthode pour des gouaches du commerce ont été testées sur différents mélanges binaires. Dans la majorité des cas, les composants des mélanges ont pu être identifiés et leurs proportions respectives calculées.

Les ambiguïtés qui ont parfois subsisté sont liées à une configuration particulière des bandes d'absorption des composants du mélange. Quand l'un des composants présente une bande d'absorption intense dans un domaine de longueurs d'onde où se trouvent situées les spécificités spectrales de l'autre composant ainsi que celles d'autres références de la base de données, l'identification est ambiguë. Cette limite n'est pas excessivement problématique en soi, puisque la caractérisation des composants des couches picturales est toujours plurianalytique. Quand l'identification des composants d'un mélange n'est pas possible par spectrophotométrie dans le domaine du visible, elle peut en revanche l'être par spectrométrie infrarouge ou Raman. L'évaluation des proportions relatives des composants du mélange, une fois leur nature déterminée par une ou plusieurs autres techniques, demeure possible par traitement des mesures spectrophotométriques.

Enfin, nous avons appliqué le modèle de Kubelka-Munk à des nuanciers réalisés par un peintre contemporain. Sur ces nuanciers, le peintre était chargé d'appliquer des couches transparentes de peintures de concentrations pigmentaires données. Nous avons tenté d'utiliser le modèle de Kubelka-Munk de façon à retrouver les différentes quantités de pigments déposées sur les zones du nuancier suivant la concentration des peintures et le nombre de couches étalées. À ce stade de notre recherche, nous

nous sommes heurtés à un écueil. Le traitement des mesures spectrophotométriques que nous avons développé apportait des résultats éloignés des valeurs attendues. Ceci nous est apparu paradoxal car nous obtenions par ailleurs une très bonne concordance entre les spectres de réflectance mesurés et leurs simulations. Nous avons donc attribué l'écart entre nos calculs et les valeurs attendues à une erreur expérimentale lors de la réalisation par le peintre des échantillons. Il ne lui semble pas en effet possible de conserver parfaitement la même concentration de pigments entre le moment où la peinture se trouve encore dans son pot et celui où il l'étale sur le support. L'origine de ce phénomène est vraisemblablement mécanique : les grains de pigments peuvent notamment s'accumuler dans les soies du pinceau.

Ces expériences ont constitué l'occasion pour nous de confronter les résultats issus du traitement des mesures spectrophotométriques à ceux apportés par deux autres techniques d'analyse non-invasives : la diffractométrie des rayons X et la microfluorimétrie X. Dans les deux cas, les valeurs de quantités de pigments déposées sur le support sont en très bonne concordance avec celles issues du traitement des mesures spectrophotométriques. Nous avons ainsi validé l'hypothèse selon laquelle le peintre n'avait pas étalé sur le support la quantité de pigments dont nous étions convenu.

Nous pouvons donc conclure que le choix de modélisation s'est avéré fiable. Le modèle de Kubelka-Munk nous a permis de développer une méthodologie de traitement des mesures spectrophotométriques qui fournit la nature, les proportions relatives et la concentration absolue des composants de la matière picturale.

Il est bien évidemment possible d'envisager des améliorations à la démarche que nous avons développée. D'un point de vue pratique, des applications directes de ces travaux sur les mélanges de pigments à l'étude d'œuvres d'art devraient être envisagées, sous réserve de disposer d'une base de données de coefficients d'absorption et de diffusion des pigments courants. Ces applications pourraient également intervenir dans le cadre des techniques émergentes de numérisation multi-spectrale d'œuvres d'art. Il devrait ainsi être possible d'appliquer cette démarche spectre de réflectance enregistré pour chaque pixel lors d'une numérisation de ce type.

D'un point de vue théorique, les performances de la théorie de Kubelka-Munk pourraient par exemple être comparées à celles de modélisations plus complexes comme l'équation de transfert radiatif en diffusion incohérente déjà utilisée pour l'étude des effets visuels des glacis (cf. L. Simonot, 2002, [73]) ou à des simulations numériques de type Monte-Carlo (cf. E. Okada et D.T. Delpy, 2003, [146]).

Les développements théoriques des travaux présentés ici pourraient également prendre la forme d'une extension à d'autres domaines du spectre électromagnétique, comme l'infrarouge (cf. T. Burger *et al.*, 1997, [114]), ou la prise en compte des phénomènes de fluorescence (cf. P. Emmel, 2000, [147]).

La méthode de traitement des données spectrophotométriques développée au cours de ces travaux pourrait enfin être transposée à d'autres objets d'étude qui ont en commun avec les couches picturales la capacité d'absorber et de diffuser la lumière. Certaines équipes de recherche utilisent notamment déjà un modèle dérivé de celui de

Kubelka-Munk pour caractériser des poudres pharmaceutiques dans l'infrarouge (cf. T. Burger *et al.*, 1997, [113]).

Tout au long de cette recherche, nous nous sommes attachés à utiliser autant que possible des techniques non-invasives pour valider les résultats. Au cours de nos travaux sur les nuanciers de Jean-Pierre Brazs, nous nous sommes notamment interdit d'effectuer des prélèvements. Ces derniers, observés en microscopie optique ou électronique à balayage, nous auraient vraisemblablement permis d'accéder à l'évaluation de la concentration pigmentaire qui nous manquait pour valider nos résultats spectrophotométriques. Nous avons préféré utiliser deux techniques non-invasives, dont les mesures sont certes moins directement interprétables qu'une micro-photographie ou un cliché de MEB, mais qui présentent le caractère d'innocuité que nous recherchions. Nous avons tout de même enfreint cette règle lors des travaux portant sur la *Vierge d'Annonciation* de Giovanni di Paolo. Lors de cette étude, nous avons effectivement utilisé des micro-photographies de coupes transversales pour évaluer la concentration typique de vermillon dans le blanc de plomb dans les carnations des tableaux des Primitifs Italiens.

Nous pouvons espérer que dans quelques années, cette étape du prélèvement de matière picturale observé en microscopie optique ne sera plus nécessaire. Une grande variété de techniques qui permettent la formation d'images au sein de milieux diffusants sont en effet en train d'émerger. Parmi ces techniques, nous pouvons notamment évoquer l'imagerie de fluorescence à deux photons, l'imagerie confocale ou la tomographie par cohérence optique (*OCT* en anglais: *Optical Coherent Tomography*). À l'heure actuelle, la grande majorité des applications de ces techniques d'imagerie au sein des milieux diffusants a été développée en biologie.

À notre avis, l'OCT est sans doute la technique d'imagerie dans les milieux diffusants qui pourrait se révéler la plus prometteuse dans le domaine de la science de la conservation. Certaines équipes l'utilisent en effet déjà dans d'autres domaines que la biologie, par exemple pour étudier les performances de peintures anti-corrosives déposées sur des pièces d'aviation (F. Xu *et al.*, 1999, [148]).

Le principe de l'OCT consiste à combiner la lumière réfléchiée ou rétrodiffusée par un échantillon avec la lumière réfléchiée par un miroir de référence. Des interférences se produisent à condition que la différence de marche n'excède pas la longueur de cohérence de la source. En utilisant une source d'éclairage de spectre large (donc de longueur de cohérence courte), seuls les photons en provenance d'une fine tranche de l'échantillon interfèrent. L'image de l'amplitude du signal d'interférence correspond alors à l'image de cette fine tranche, d'où l'aspect tomographique de cette technique. Les dispositifs actuels permettent de réaliser des images tomographiques perpendiculairement à l'axe optique, sans balayage, grâce à l'utilisation d'une caméra CCD et d'objectifs de microscope (cf. A. Dubois *et al.*, 2002, [149]). La résolution spatiale est d'environ 1  $\mu\text{m}$  dans les trois dimensions. La profondeur de pénétration dans l'échantillon dépend des coefficients d'absorption et de diffusion des matériaux présents mais

il semble envisageable d'atteindre quelques centaines de micromètres. L'OCT répond donc parfaitement aux exigences usuelles de l'étude des couches picturales. En plus de l'innocuité de cette technique, les dispositifs actuels autorisent en effet une résolution spatiale compatible avec les inhomogénéités habituellement rencontrées dans les couches picturales : la taille d'un grain de pigment varie typiquement entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ . De même, la profondeur de pénétration de la lumière dans les échantillons est comparable avec les épaisseurs usuelles des couches picturales. L'OCT peut donc constituer une alternative prometteuse à l'observation sous microscope optique des coupes transversales de matière picturale.

Nous profitons donc de cette conclusion générale pour souligner cette application possible et à notre sens très prometteuse des développements récents de l'optique des milieux diffusants à la science de la conservation.

La spectrophotométrie telle que nous l'avons utilisée au cours de cette recherche n'a pas pour autant livré toutes ses possibilités. Elle pourrait notamment se révéler un outil de diagnostic performant dans l'étude des altérations des couches picturales. Un grand nombre d'altérations des couches picturales se manifeste en effet par un changement de l'apparence de ces dernières, notamment par des modifications de couleur, de brillance et de transparence. Parmi ces altérations, peuvent être évoqués le phénomène de *transparence accrue* (cf. S. Rees Jones, 1991, [49]), le jaunissement des liants et des vernis (cf. G. Thomson, 1979, [150]), la fixation de poussières (cf. E.L. Williams *et al.*, 1992, [151]) et la modification de la couleur de certains pigments (cf. M. Gunn *et al.*, 2002, [55], R. Giovanoli et B. Mühlethaler, 1970, [50] et D.G. Duff *et al.*, 1977, [152]). L'aspect optique de ces altérations est paradoxalement très peu étudié en tant que tel. Pourtant, ces dernières apparaissent généralement du fait de modifications des propriétés optiques des matériaux qui les constituent.

Le terme « transparence accrue » désigne la conséquence visuelle de l'augmentation au cours du vieillissement de l'indice de réfraction des liants huileux. Ce dernier se rapproche donc de celui des pigments, ce qui a pour conséquence de rendre la couche de peinture plus transparente et de mettre notamment en évidence les couches sous-jacentes (couche de préparation, dessin préliminaire). La seule étude à ce jour de l'aspect optique de ce phénomène (cf. S. Rees Jones, 1991, [49]) repose sur des valeurs hypothétiques des grandeurs optiques caractéristiques des couches picturales (facteur de réflectance, coefficients d'absorption et de diffusion). Elle n'a pas, à notre connaissance, été complétée par des expérimentations.

Le jaunissement des liants et des vernis au cours du temps est quant à lui généralement attribué à des réactions d'oxydation. L'étude de l'aspect optique de ces dégradations se limite à ce jour à des mesures colorimétriques. Celles-ci n'ont permis que de constater et de chiffrer les modifications d'apparence (cf. G. Thomson, 1979, [150]). Pourtant, ce phénomène provient d'une augmentation du coefficient d'absorption du milieu de

propagation dans le domaine des courtes longueurs d'onde du spectre visible. Par conséquent, il pourrait être étudié, voire modélisé, d'un point de vue optique.

Enfin, les pigments eux-mêmes sont sujets à des altérations lors du vieillissement des œuvres d'art. Les transformations chimiques qu'ils subissent au cours de ces processus se traduisent souvent par une modification de la couleur des couches picturales. Les résinates de cuivre brunissent dans certains glacis verts (cf. M. Gunn *et al.*, 2002, [55]), le smalt devient gris dans un liant à l'huile (cf. R. Giovanoli et B. Mühlethaler, 1970, [50]) et les laques rouges blanchissent (cf. D.G. Duff *et al.*, 1977, [152]). Ces modifications de couleur sont liées à des modifications d'absorption dans le domaine du visible. Cependant, l'aspect optique de ces phénomènes est très peu utilisé pour en comprendre les mécanismes. Les méthodes d'analyse les plus couramment utilisées pour étudier l'aspect minéral de ces phénomènes restent la microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire, la diffractométrie des rayons X et la spectroscopie infrarouge ou Raman. Les mesures de couleur, quand elles sont utilisées, sont essentiellement cantonnées au chiffrage des modifications (cf. P.M. Whitmore *et al.*, 2002, [153]). Le cas de la décoloration du smalt est l'exception : des mesures de couleur non-invasives ont permis de comprendre les mécanismes d'altération (cf. R. Giovanoli et B. Mühlethaler, 1970, [50]). En effet, les spectres de réflectance d'échantillons bien conservés et altérés ont relié la décoloration à une oxydation de l'ion  $Co^{2+}$  en  $Co^{3+}$  accompagnée d'un changement de coordination (l'environnement tétraédrique devient octaédrique). Ces derniers résultats montrent qu'il est possible d'utiliser la spectrophotométrie :

- pour évaluer le niveau de dégradation des couches picturales ;
- pour identifier les produits d'altération ;
- pour comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux.

Ce type de méthodologie pourrait être étendu aux cas d'autres pigments dans le cadre du développement des mesures de couleur au sein du C2RMF.

Quelle que soit l'approche analytique choisie, l'étude des matériaux de l'art suscite un dialogue entre physico-chimistes, conservateurs, historiens d'art, restaurateurs, voire artistes. Au-delà de la caractérisation physico-chimique de la matière, ce dialogue peut concerner d'autres champs de connaissance : datation des œuvres ou des objets, étude de la provenance géographique des matériaux, évaluation de la capacité d'innovation technique des artistes (voire de leur génie), problématiques d'altérations, etc. (cf. J.P. Mohen, 1998, [154]).

La spectrophotométrie, par les développements mis au point au cours de ces travaux de recherche ou par les perspectives précédemment décrites pourrait, dans un futur proche, participer davantage à ce dialogue. L'aspect non-invasif et portable de la méthode, la caractérisation possible des pigments et des mélanges de pigments, l'étude envisageable des mécanismes d'altérations des matériaux, font en effet de cette technique un outil analytique prometteur en science de la conservation.

---

# Annexes

---





## Annexe A

## Illustrations en couleur

## A.1 Illustrations du chapitre I

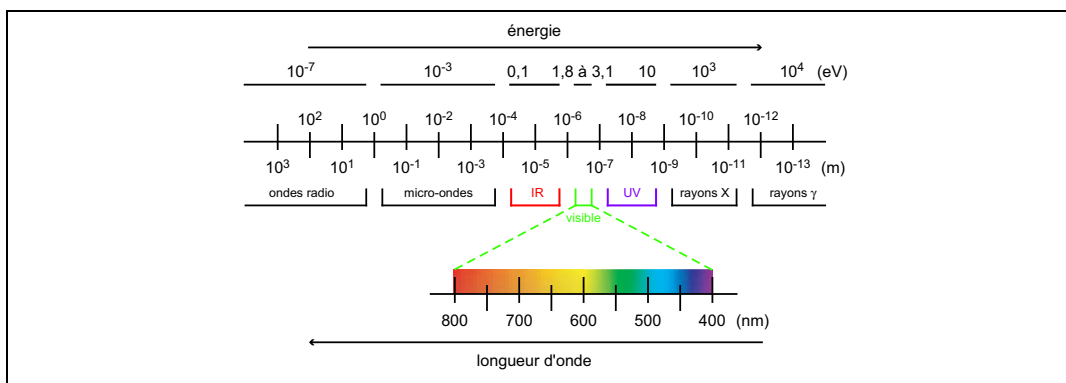


FIG. A.1 – Spectre du rayonnement électromagnétique

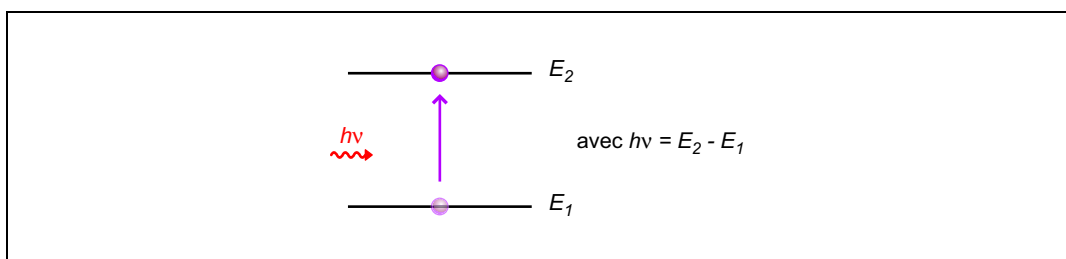


FIG. A.2 – Principe d'une transition électronique induite par absorption d'un photon

## A.2 Illustrations du chapitre II

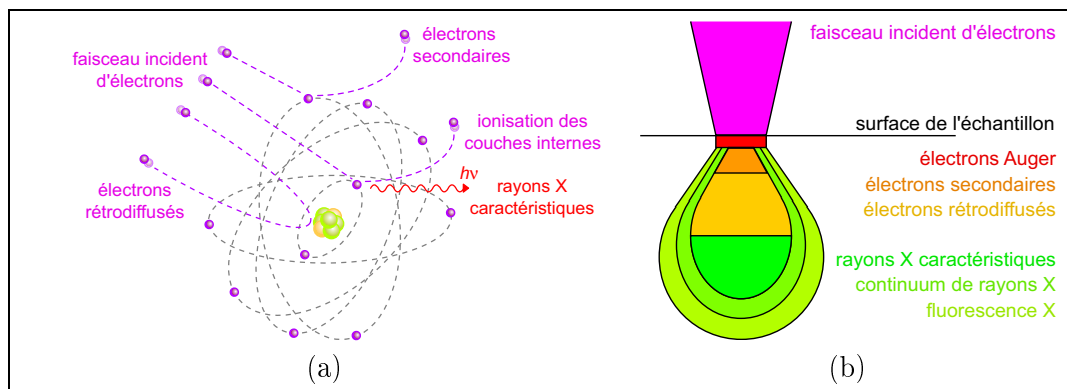


FIG. A.3 – (a) Principales interactions entre le faisceau d'électron et un atome de la matière; (b) poire de diffusion

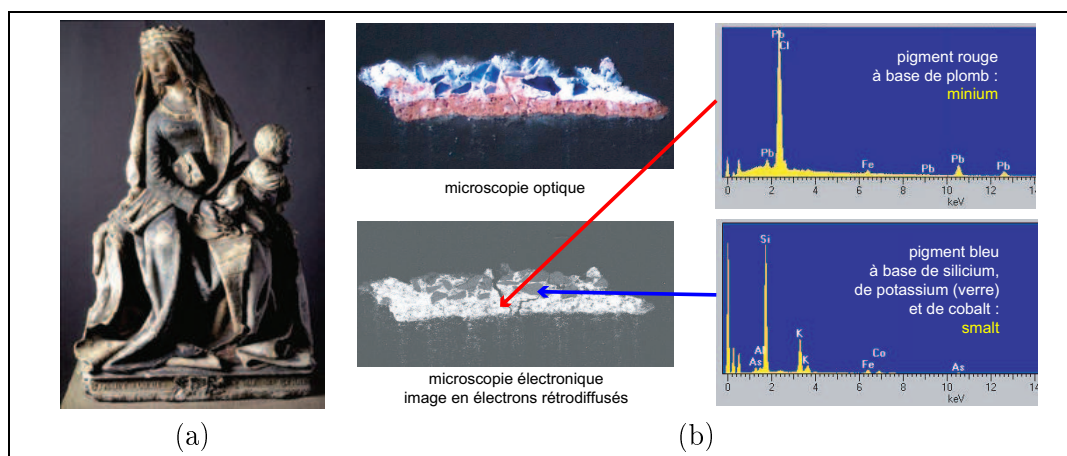


FIG. A.4 – (a) Notre-Dame de Grasse, Anonyme, Musée des Augustins (© C2RMF); (b) résultats d'une observation au MEB couplée à l'analyse élémentaire sur une coupe transversale de couche picturale (cf. S. Pagès-Camagna, 2001, [66])

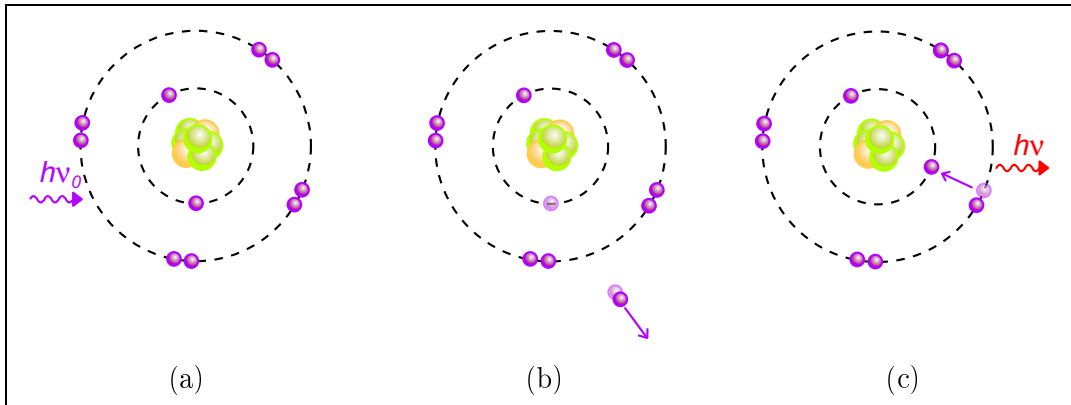


FIG. A.5 – Principe de la fluorescence des rayons X

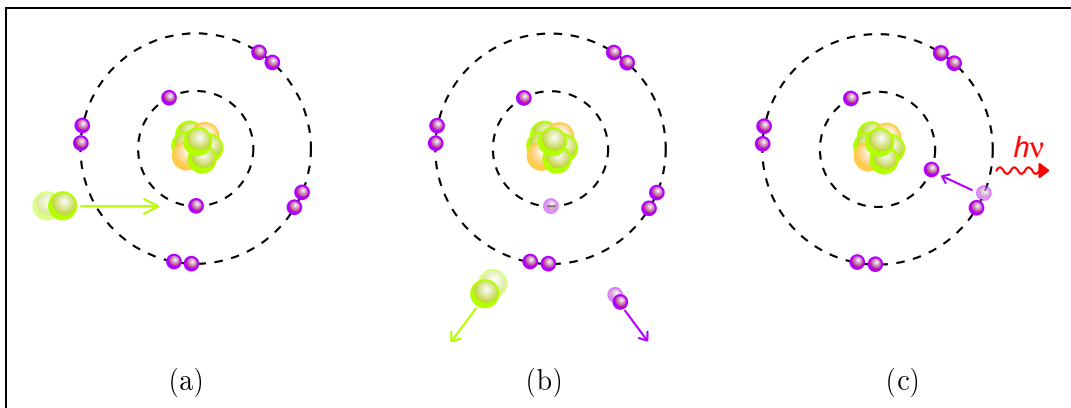


FIG. A.6 – Principe de l'émission de rayons X induite par bombardement de protons

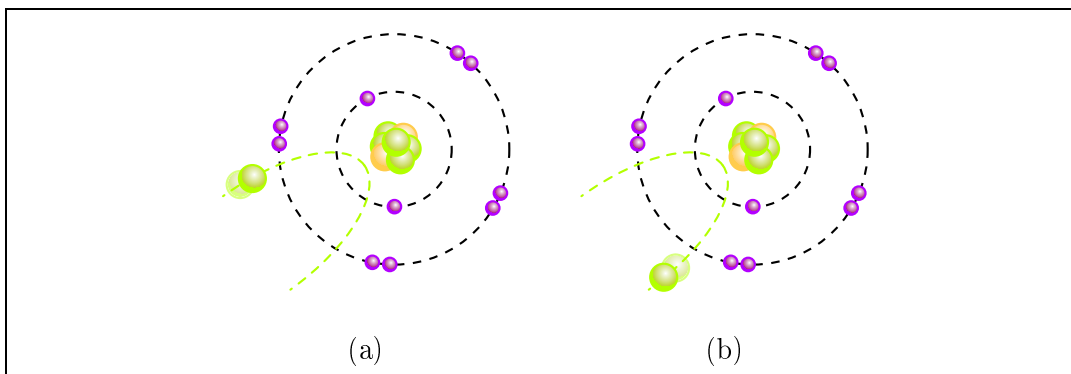


FIG. A.7 – Principe de la rétrodiffusion élastique Rutherford

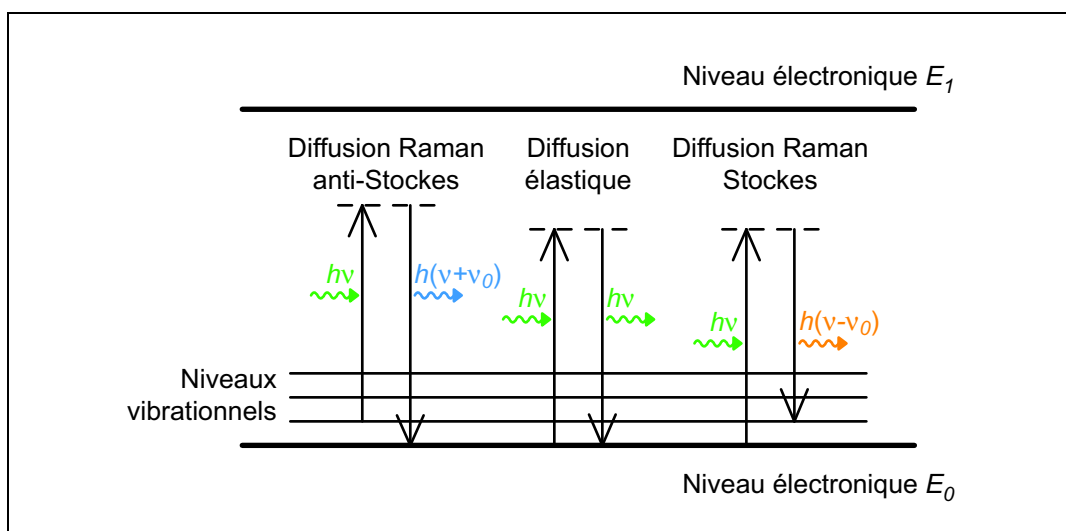


FIG. A.8 – Principe de la diffusion Raman

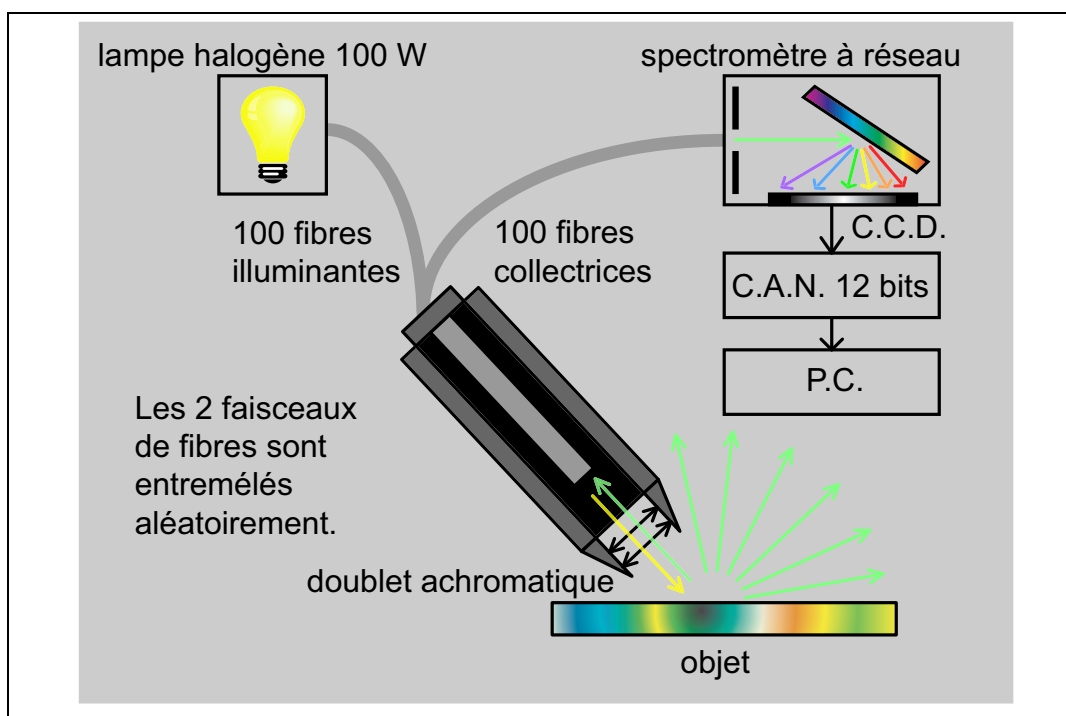


FIG. A.9 – Schéma de principe du gonio-spectrophotomètre du C2RMF

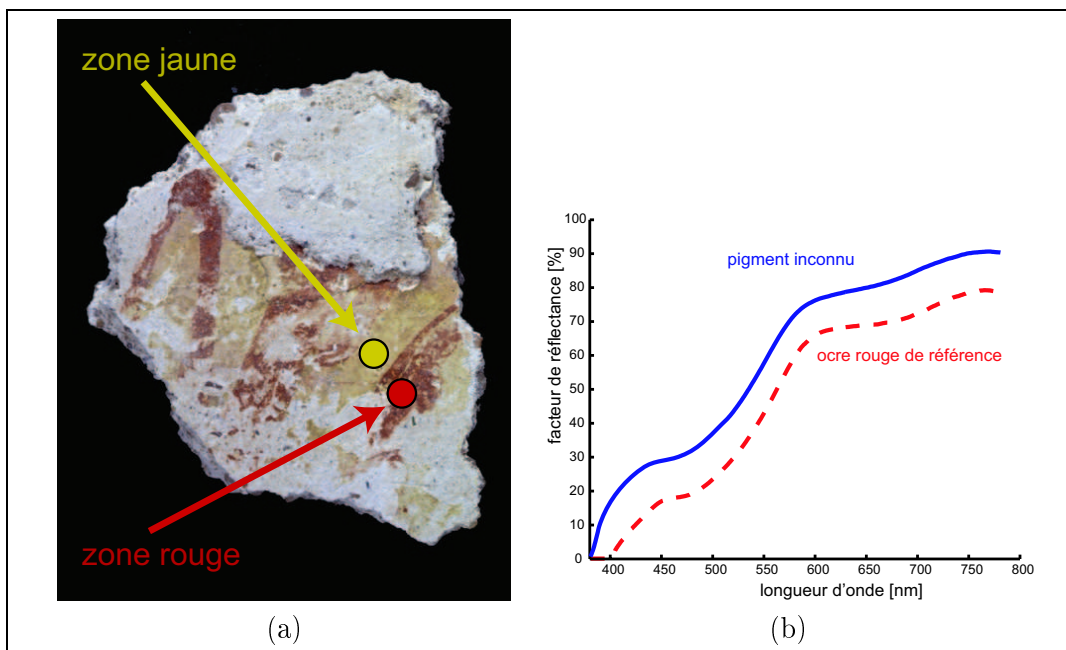


FIG. A.10 – (a) Fragment mural copte, collection privée (© C2RMF, Daniel Vigears); (b) résultats de l'identification de pigments

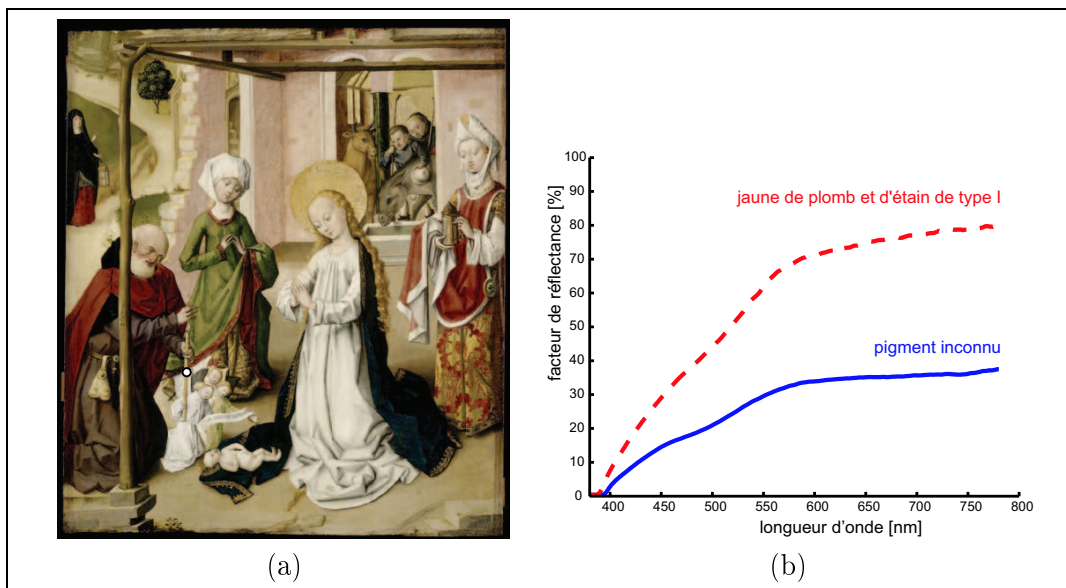


FIG. A.11 – (a) L'Adoration de l'Enfant, par Le Maître du Retable de Saint-Barthélémy, Musée du Petit Palais, Paris (© C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments

### A.3 Illustrations du chapitre IV

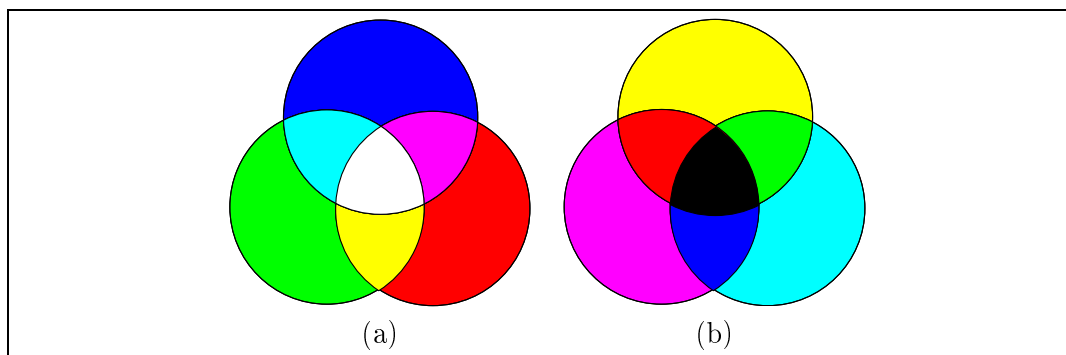


FIG. A.12 – Synthèses additive (a) et soustractive simple (b)

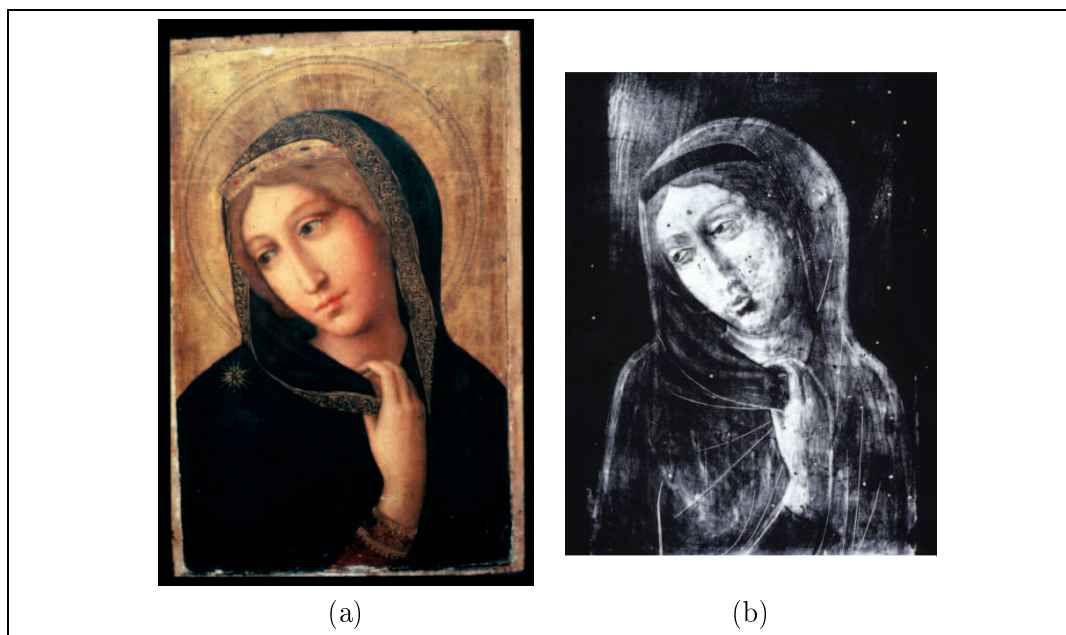


FIG. A.13 – (a) Vierge de l'Annonciation, Anonyme, Musée du Petit Palais, Avignon (1973, © C2RMF); (b) radiographie (1973, © C2RMF)

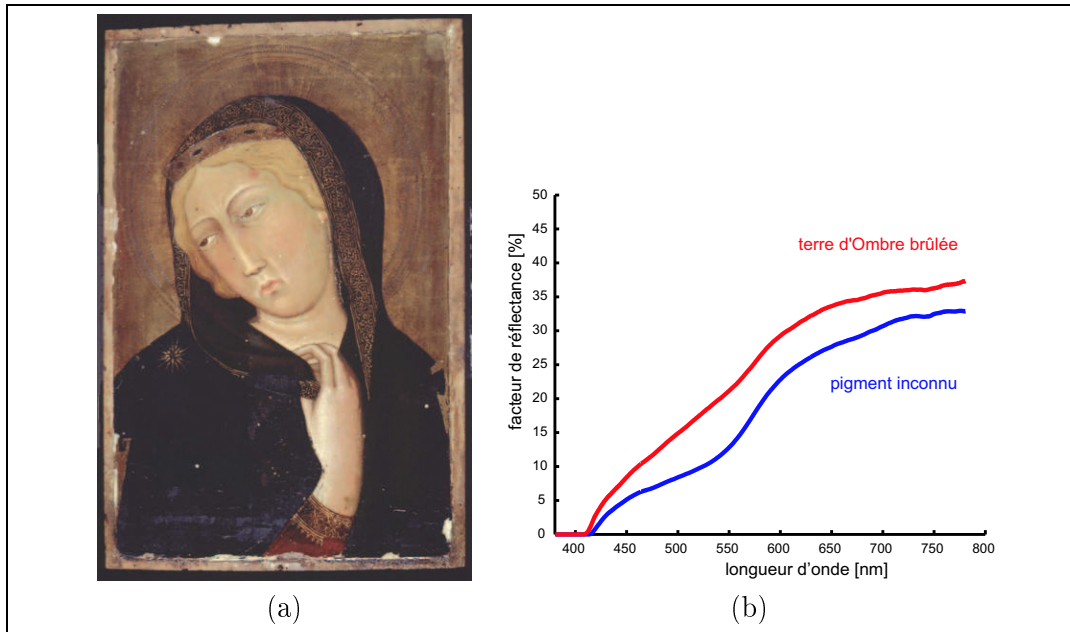


FIG. A.14 – (a) Vierge de l'Annonciation, attribuée à Giovanni di Paolo, Musée du Petit Palais, Avignon (2001, © C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments

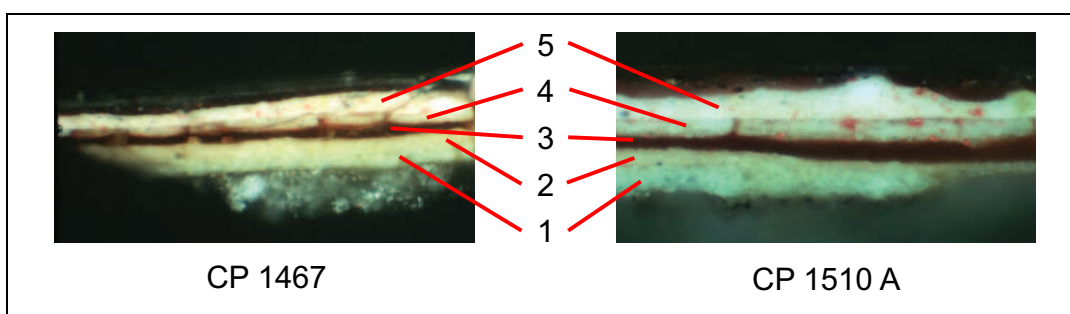


FIG. A.15 – Microphotographies de coupes transversales des prélèvements CP 1467 et CP 1510 A réalisés dans le visage de la Vierge (© LRMF)

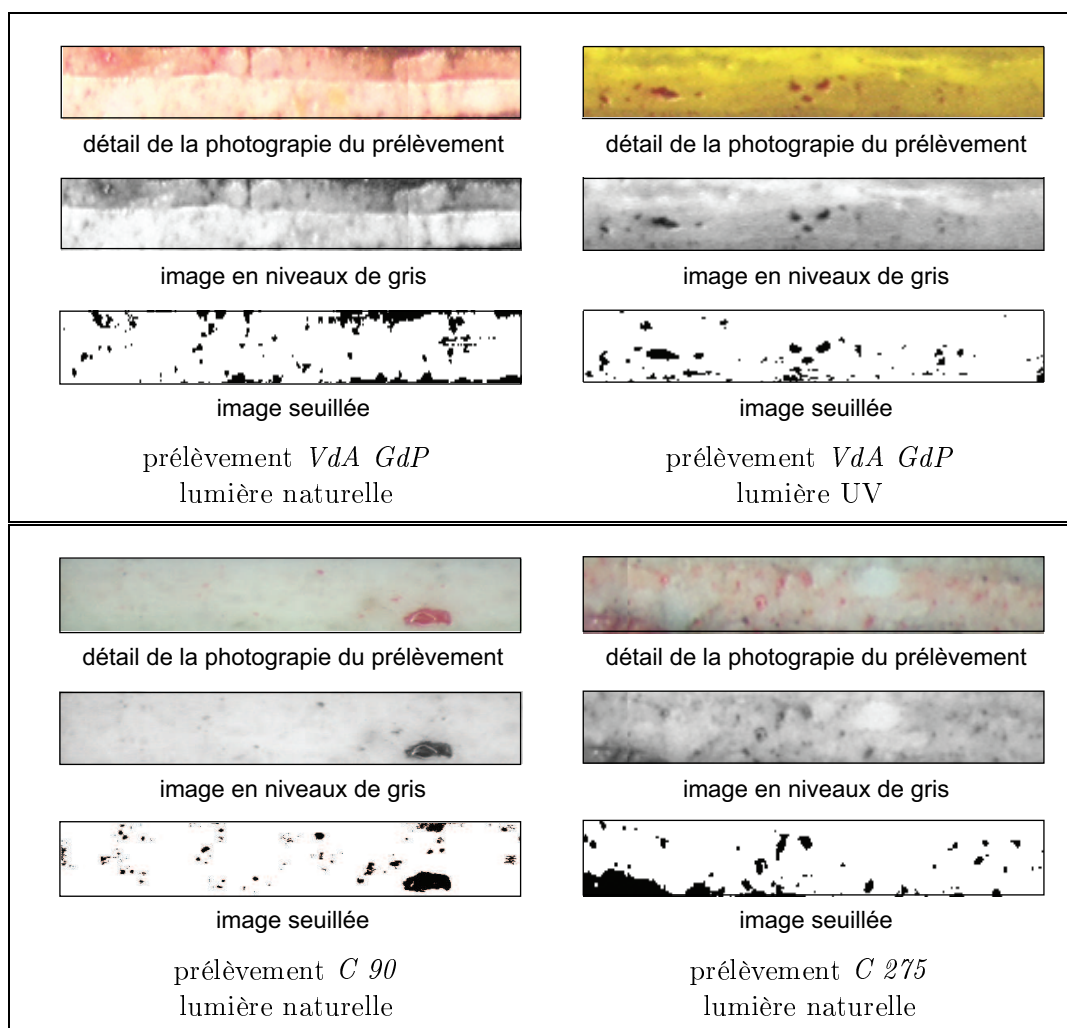


FIG. A.16 – *Traitement des images de coupes transversales*

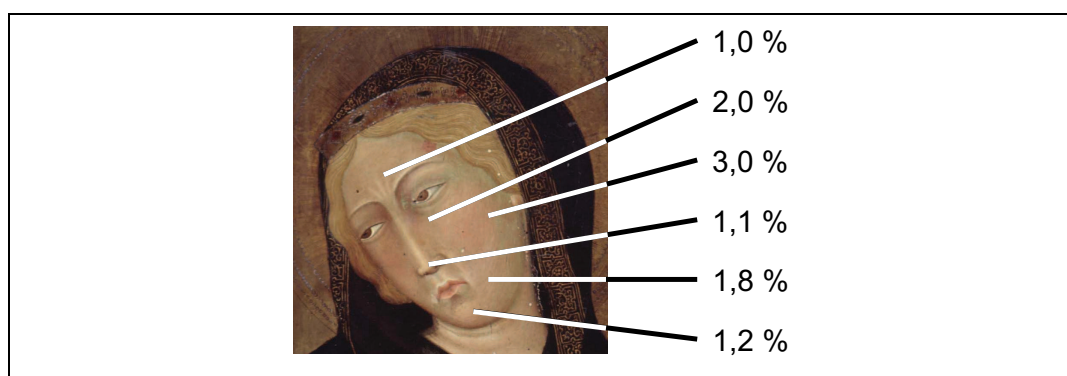


FIG. A.17 – *Proportions de vermillon calculées grâce à la modélisation*



## A.4 Illustrations du chapitre V



FIG. A.18 – Gouaches de référence

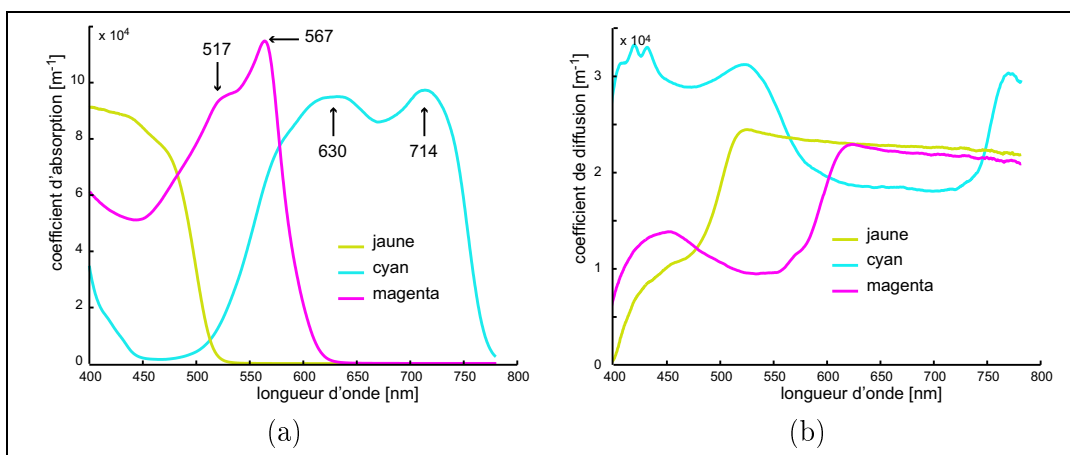


FIG. A.19 – Coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) des trois gouaches primaires jaune, magenta et cyan

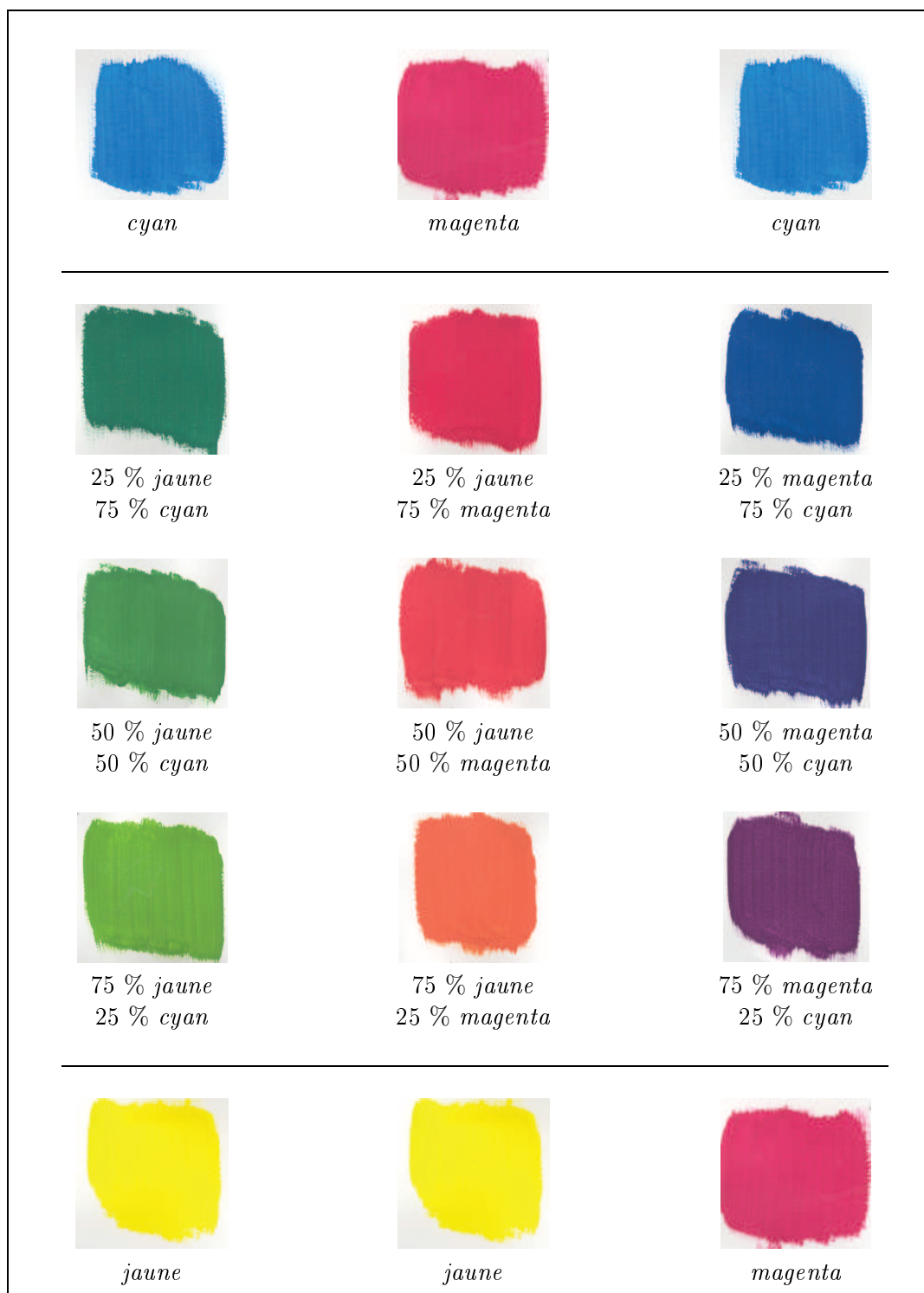


FIG. A.20 – Mélanges de la série « couleurs secondaires »

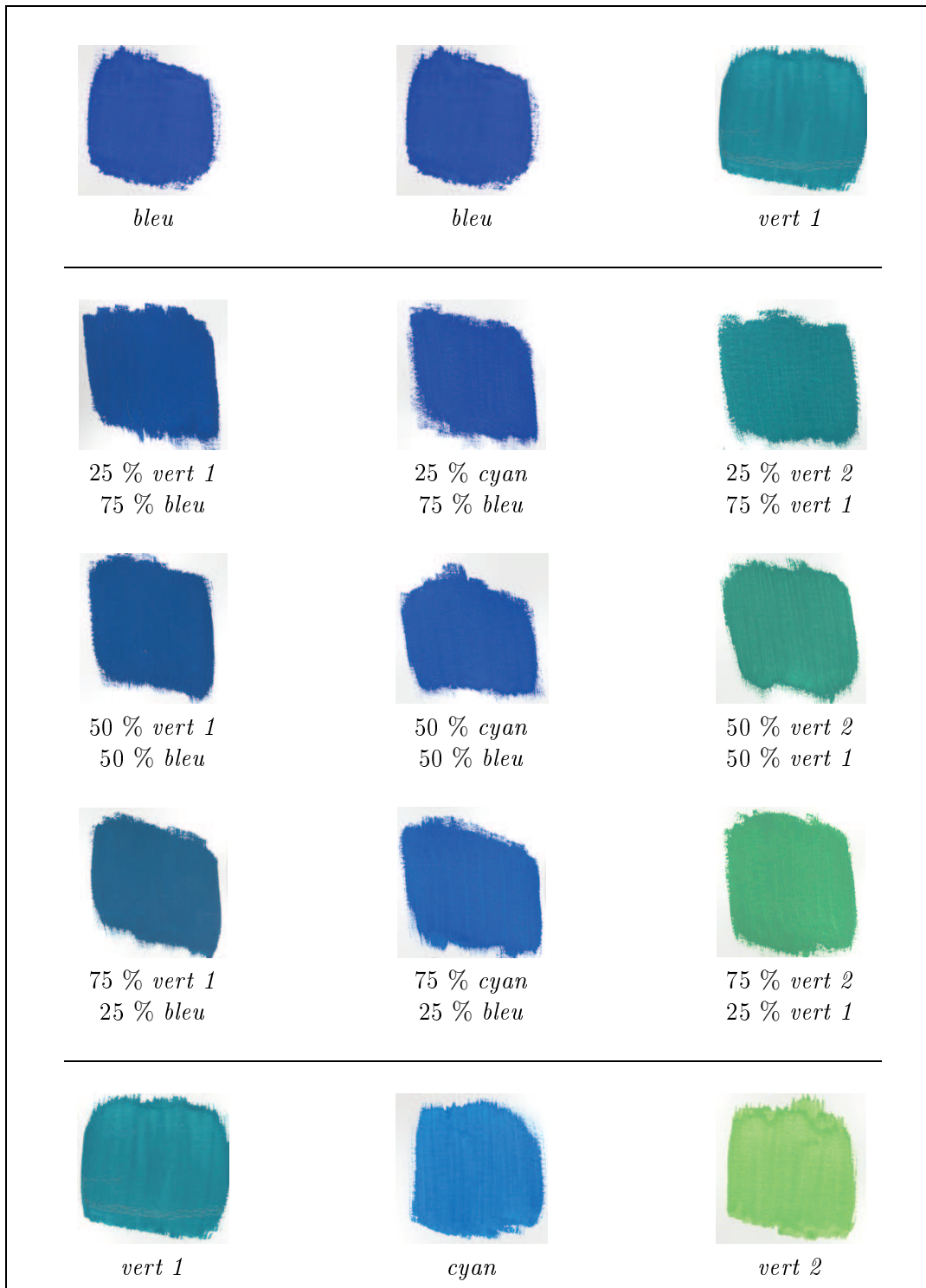


FIG. A.21 – Mélanges de la série « bleus composés »

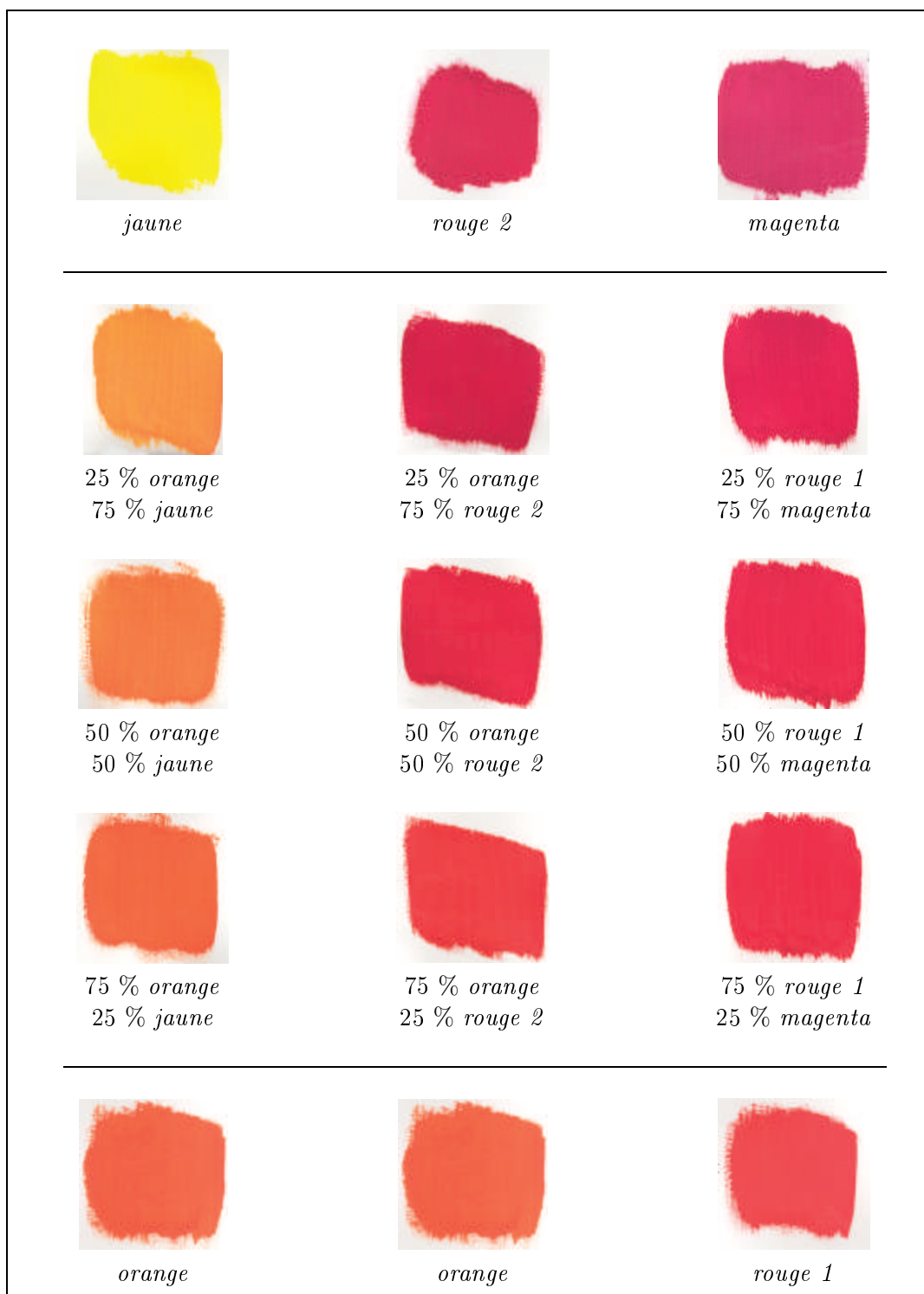


FIG. A.22 – Mélanges de la série « rouges composés »

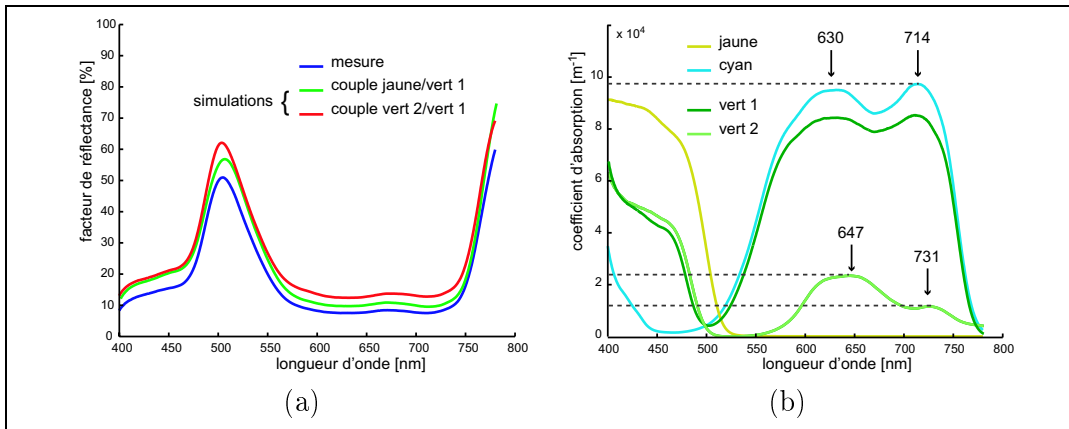


FIG. A.23 – (a) Ambiguïté de l'identification; (b) coefficients d'absorption

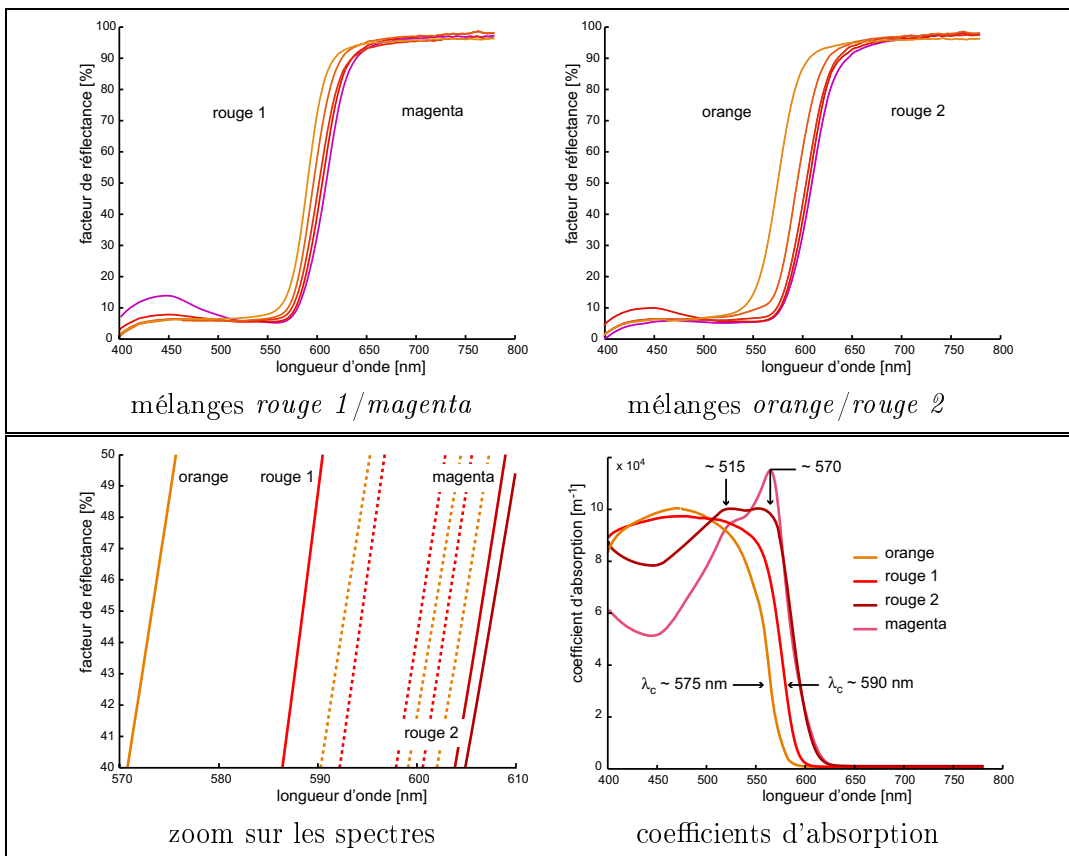


FIG. A.24 – Spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches rouges

## A.5 Illustrations du chapitre VI

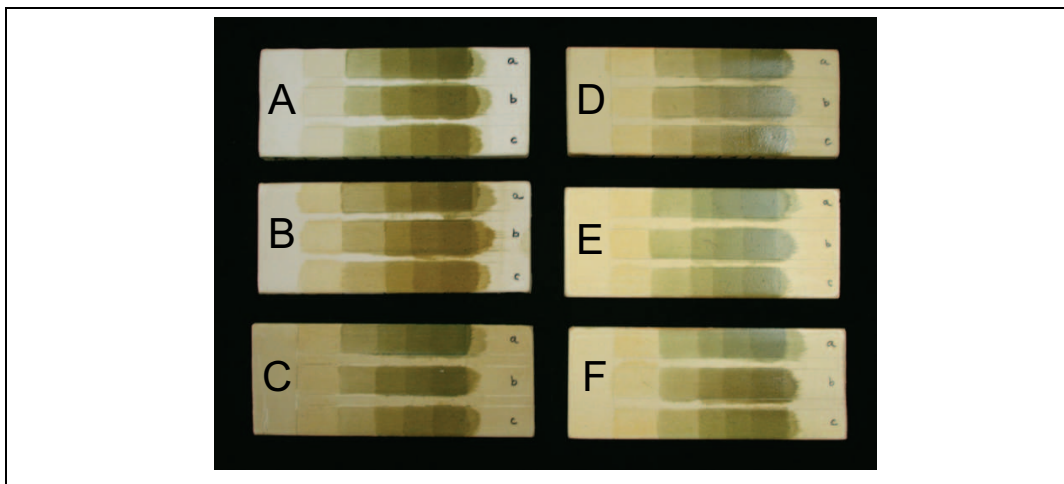


FIG. A.25 – Nuanciers de Jean-Pierre Brazs (© C2RMF, Matthieu van Niel)

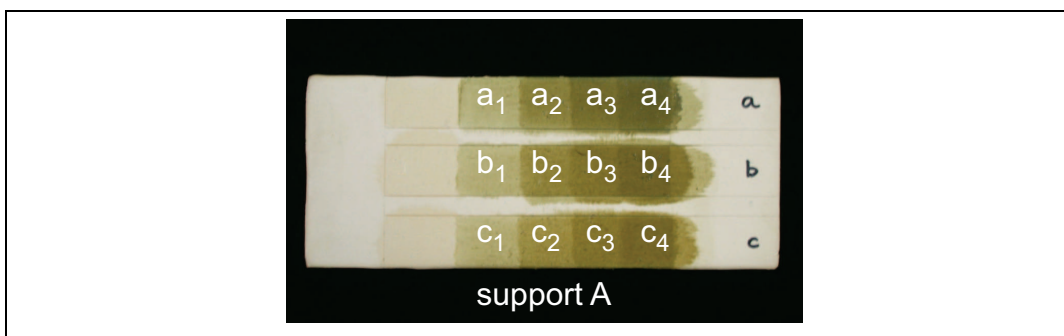


FIG. A.26 – Nuancier A (© C2RMF, Matthieu van Niel)

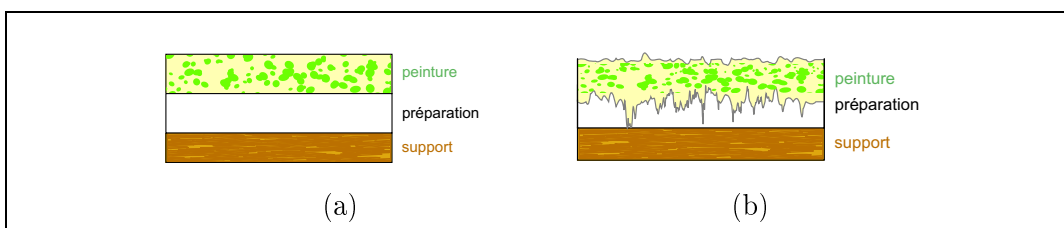


FIG. A.27 – Représentation schématique d'une coupe de matière picturale au moment de l'étalement (a) et après absorption du liant par la couche inférieure (b)

---

## Annexe B

# Formalisme physique des phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière

---

La couleur d'un objet provient de l'interaction entre la lumière et la matière. Elle naît à la fois de l'absorption sélective par la matière de certaines radiations visibles et de la diffusion par les particules constituant cette matière d'autres radiations. La description qualitative des interactions entre la lumière et la matière au sein des couches picturales fait l'objet du chapitre I. Cette description fait essentiellement appel à des concepts de chimie du solide et à une description corpusculaire de la lumière. Un formalisme physique peut aussi être utilisé pour décrire l'interaction du rayonnement avec la matière. Les grandeurs physiques issues de ce formalisme entrent notamment en jeu dans les modèles de propagation présentés dans le chapitre III. Afin de ne pas alourdir le corps de la thèse, ce formalisme est présenté dans cette annexe : tout d'abord pour l'absorption, avec des approches corpusculaire, électromagnétique puis optique ; puis pour la diffusion avec l'approche optique uniquement.

### B.1 L'absorption de la lumière : formalisme physique

La lumière possède un double aspect corpusculaire et ondulatoire. Les particules mises en jeu dans la description corpusculaire, les *photons*, sont de masse nulle et d'énergie  $E = hc/\lambda$  (avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement considéré).

L'absorption de la lumière est le résultat d'une interaction inélastique entre les photons et la matière.

### B.1.1 Aspect corpusculaire

Il y a absorption d'une radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  si l'énergie  $hc/\lambda$  est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques quantifiés de la matière. On parle alors de transition électronique induite par l'absorption d'un photon. Pour les longueurs d'onde du domaine visible, l'énergie  $hc/\lambda$  est de l'ordre de quelques eV.

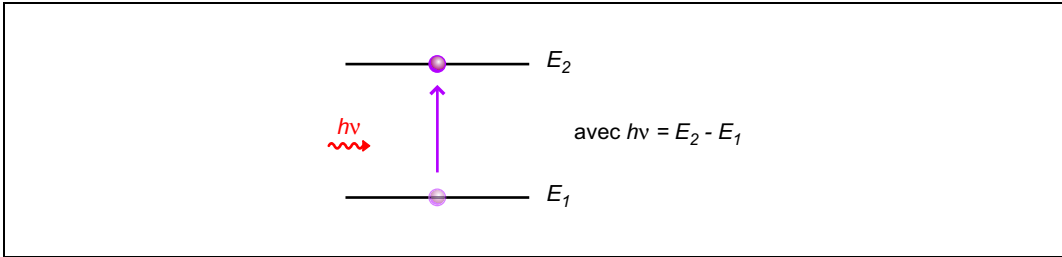


FIG. B.1 – Principe d'une transition électronique induite par absorption d'un photon

La connaissance de la structure électronique du solide est déterminante pour comprendre les mécanismes qui provoquent la perte d'intensité lumineuse par absorption. Le phénomène d'absorption d'énergie par la matière à l'origine repose en effet sur des transitions électroniques mettant en jeu des niveaux discrets en énergie ou des bandes plus larges dans le solide minéral. L'électron qui transite d'un niveau à un autre dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident. Ces transitions électroniques peuvent être inter-atomiques ou intra-atomiques mais le mécanisme reste le même : l'absorption de la lumière incidente à une longueur d'onde  $\lambda$  est due à la transition d'un électron depuis un niveau fondamental  $E_1$  vers un niveau excité  $E_2$  tels que  $E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$  (cf. figure B.1).

Les différents types de transitions électroniques induites par l'absorption de photons provoquant la couleur des pigments minéraux font l'objet de la section I.2 du chapitre I.

### B.1.2 Aspect ondulatoire

#### B.1.2.1 Équations de Maxwell microscopiques

Tout rayonnement électromagnétique se propageant dans un matériau de densité de charge  $\rho$  et densité de courant  $\vec{j}$  est régi par les équations de Maxwell :

$$\left\{ \begin{array}{l} \operatorname{div} \vec{E} = \rho/\varepsilon_0 \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} + \partial \vec{B}/\partial t = \vec{0} \\ \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \partial \vec{E}/\partial t \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$



avec :

$\vec{E}$  le champ électrique ;  $\vec{B}$  le champ magnétique ;  
 $\rho$  la densité de charges ;  $\vec{j}$  la densité de courant ;  
 $\varepsilon_0$  la permittivité électrique du vide ;  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide ;  
 et  $\mu_0 \varepsilon_0 = 1/c^2$ , avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

### B.1.2.2 Propagation dans les milieux matériels

Les champs électromagnétiques fournissent une description commode des efforts effectués par un ensemble de charges « sources » sur une charge d'essai. Si l'on considère une onde électromagnétique dans le « vide », cela signifie que les charges constituant la source sont très éloignées du point où se trouve la charge d'essai supposée « isolée ». Si celle-ci est au contraire placée dans un milieu matériel, et se trouve donc entourée de charges, elle est soumise à des efforts de la part de ces dernières. Le champ électrique, qui traduit l'ensemble des efforts sur la charge d'essai, dépend donc de la distribution des charges dans la matière environnante. La description microscopique précédemment évoquée n'est plus adaptée.

Des équations macroscopiques permettent dans ces conditions de décrire les champs électromagnétiques dans la matière. Ces équations sont satisfaites par les champs moyennés spatialement. Elles sont accompagnées par les relations constitutives qui définissent les propriétés d'aimantation et de polarisation de la matière, ainsi que les densités de charges et de courants libres (cf. J.J. Greffet, 1998, [155]).

Dans un milieu diélectrique non-dispersif, c'est-à-dire un milieu dans lequel les relations constitutives ne dépendent pas de la fréquence du champ électromagnétique, les équations de Maxwell macroscopiques s'écrivent :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t \\ \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j}_{\text{libre}} + \partial \vec{D} / \partial t \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

avec les relations constitutives suivantes :

$$\begin{cases} \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \\ \vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \\ \vec{j} = \sigma \vec{E} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

Le système fait intervenir 4 champs inconnus. Les relations constitutives permettent de se ramener à un système faisant intervenir 2 champs, par exemple  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{H} = 0 \\ \operatorname{div} \vec{E} = 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \mu_r \partial \vec{H} / \partial t \\ \operatorname{rot} \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \partial \vec{E} / \partial t \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

En éliminant  $\vec{H}$ , on obtient :

$$\vec{\Delta} \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \mu_r \varepsilon_r \partial^2 \vec{E} / \partial t^2 - \mu_0 \mu_r \sigma \partial \vec{E} / \partial t = 0. \quad (\text{B.5})$$

### B.1.2.3 Constante diélectrique et indice de réfraction complexe

Considérons une onde monochromatique  $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp(-j\omega t)$  et introduisons la constante diélectrique  $\varepsilon(\omega) = 1 + j\sigma(\omega)/(\varepsilon_0\omega)$ , le champ  $\vec{E}$  est solution de l'équation de Helmholtz :

$$\vec{\Delta} \vec{E}(\vec{r}) = \varepsilon(\omega) (\omega/c)^2 \vec{E}(\vec{r}). \quad (\text{B.6})$$

Soit une onde plane progressive monochromatique de vecteur d'onde  $\vec{k} = k\vec{u}_z$  :  $\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 \exp(-j(\omega t - kz))$ . La relation de dispersion suivante peut être établie :

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon(\omega). \quad (\text{B.7})$$

En utilisant l'écriture complexe  $k = k' + jk''$ , la partie imaginaire  $k''$  correspond au coefficient d'absorption linéique pour le champ. L'indice de réfraction complexe est alors habituellement défini par la relation  $n = \eta + j\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ . La partie réelle  $\eta$  correspond à l'indice de réfraction habituel et la partie imaginaire  $\kappa$  est appelée indice d'extinction. D'où la relation :

$$k' + jk'' = \left(\frac{\omega}{c}\right) (\eta + j\kappa), \quad (\text{B.8})$$

et finalement :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega}{c} \kappa z\right) \exp\left(-j(\omega t - \frac{\omega}{c} \eta z)\right). \quad (\text{B.9})$$

### B.1.2.4 Absorption à travers une couche

Considérons un milieu homogène, isotrope et non-diffusant et étudions la variation du flux  $W$  à travers une couche d'épaisseur  $a$  de ce milieu.

Le flux  $W$  est proportionnel à la valeur moyenne de la norme du vecteur de Pointing donc au carré du module du champ :

$$\left|\vec{E}(z)\right|^2 = \left|\vec{E}_0\right|^2 \exp\left(-2\frac{\omega}{c} \kappa z\right). \quad (\text{B.10})$$

La fraction de flux lumineux ayant traversé une couche d'épaisseur  $a$  du milieu de propagation s'écrit donc :

$$\frac{W(a)}{W(0)} = \exp(-\alpha a), \quad (\text{B.11})$$

$$\text{avec } \alpha = 2\frac{\omega}{c} \kappa = 2k''. \quad (\text{B.12})$$

$\alpha$  représente donc la proportion de flux absorbé par unité de longueur du milieu de propagation considéré. Il est par conséquent également appelé *coefficient d'absorption linéique*. Nous verrons que ce résultat peut être retrouvé en utilisant l'approche photométrique qui repose sur la loi de Lambert.

### B.1.3 Aspect photométrique

La description photométrique du phénomène de l'absorption de la lumière par la matière n'est pas fondamentalement différente de l'approche électromagnétique, mais elle évite le passage par la résolution des équations de Maxwell.

En photométrie, la perte d'énergie lumineuse par absorption est évaluée à partir de deux lois principales (cf. J.L. Meyzonnette et T. Lépine, 1999, [156]).

#### B.1.3.1 Lois de Lambert et loi de Beer

##### Loi de Lambert

La *loi de Lambert* consiste à dire qu'une épaisseur donnée de matériau absorbant (et non-diffusant) entraîne une quantité donnée d'absorption. Si chaque longueur d'onde du rayonnement incident est considérée séparément, et si le matériau impliqué n'est pas diffusant, la loi de Lambert est toujours vraie.

##### Loi de Beer

La *loi de Beer* étend l'idée développée par Lambert aux systèmes intégrant des problématiques de concentration. D'après Beer, une quantité donnée de matériau absorbant (par exemple un colorant) entraîne une quantité donnée d'absorption, quelle que soit la concentration. L'absorption de la lumière ne dépend que du nombre de molécules de substance absorbante présentes dans le milieu traversé. À la différence de la loi de Lambert, la loi de Beer est mise en défaut par certaines substances colorées, notamment les solutions fortement concentrées (cf. F.W. Billmeyer et M. Saltzman, 1981, [128] p. 10).

#### B.1.3.2 Formalisme

Considérons un pinceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  qui se propage le long de la direction  $z$  dans un milieu absorbant non-diffusant (cf. figure B.2).

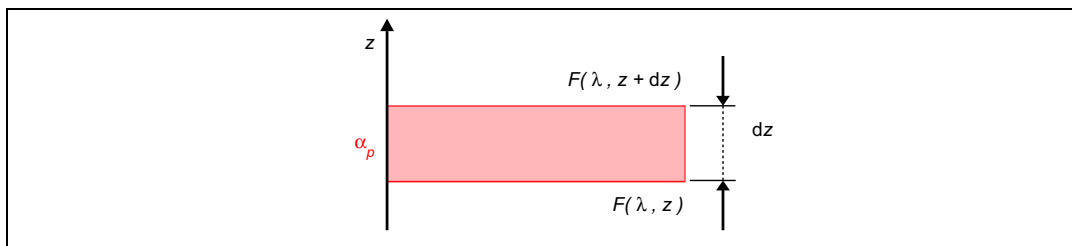


FIG. B.2 – Absorption dans un milieu non-diffusant

##### Définition du coefficient d'absorption

Par définition, le *coefficient spectral d'absorption volumique*  $\alpha(\lambda, z)$  du milieu à l'en-

droit considéré est le flux absorbé  $dF_a(\lambda, z)$  par unité de volume  $dV$  et par unité d'éclairement incident, soit :

$$\alpha(\lambda, z) = \frac{dF_a(\lambda, z)}{E(\lambda, z) dV}. \quad (\text{B.13})$$

En remarquant que  $dV = dS dz$  et que le flux incident  $F_i(\lambda, z) = E(\lambda, z) dS$ , le coefficient  $\alpha(\lambda, z)$  peut également s'écrire :

$$\alpha(\lambda, z) = \frac{1}{F_i(\lambda, z)} \frac{dF_a(\lambda, z)}{dz}. \quad (\text{B.14})$$

$\alpha(\lambda, z)$  représente donc la proportion de flux absorbé par unité de longueur du milieu de propagation considéré. Il est par conséquent également appelé *coefficient spectral d'absorption linéïque*.

Si  $\alpha(\lambda, z)$  est indépendant de la position dans le milieu considéré, ce dernier est dit *homogène*.

#### Relation entre le coefficient d'absorption et le facteur de transmission

Les pertes dues à l'absorption par le milieu de propagation atténuent le flux qui se dirige le long de sa direction initiale. Par rapport à sa valeur initiale  $F(\lambda, 0)$ , le flux qui parvient à l'abscisse  $z$  s'écrit :

$$F(\lambda, z) = \mathcal{T}(\lambda, z) F(\lambda, 0). \quad (\text{B.15})$$

avec  $\mathcal{T}(\lambda, z)$  le *facteur de transmission* du milieu sur la distance  $z$ .

Sur un trajet de longueur finie  $a$ , le facteur de transmission s'écrit donc :

$$\mathcal{T}(\lambda, a) = \frac{F(\lambda, a)}{F(\lambda, 0)} = \exp\left(-\int_0^a \alpha(\lambda, z) dz\right). \quad (\text{B.16})$$

voire  $\mathcal{T}(\lambda, a) = \exp(-\alpha(\lambda) a)$  si le milieu est homogène. C'est l'expression la plus courante de la loi de Beer.

#### Relation entre le coefficient d'absorption linéïque et l'indice d'extinction

Dans le cas d'un milieu absorbant homogène, l'indice de réfraction est complexe mais ne dépend pas de l'abscisse  $z$  :

$$n(\lambda) = \eta(\lambda) + j \kappa(\lambda), \quad (\text{B.17})$$

avec  $\kappa(\lambda)$  l'indice d'extinction du milieu.

D'après la théorie ondulatoire de la lumière, l'amplitude du vecteur champ électrique d'une onde plane quasi-monochromatique se propageant selon l'axe  $z$  dans un milieu

d'indice  $n(\lambda)$  s'écrit<sup>1</sup> :

$$\mathcal{E}(\lambda, z, t) = \mathcal{E}(\lambda, 0, 0) \exp\left(j\omega\left(t - \frac{n(\lambda)z}{c}\right)\right),$$

donc : 
$$\mathcal{E}(\lambda, z, t) = \mathcal{E}(\lambda, 0, 0) \exp\left(-\omega\frac{\kappa(\lambda)z}{c}\right) \exp\left(j\omega\left(t - \frac{\eta(\lambda)z}{c}\right)\right). \quad (\text{B.18})$$

La densité moyenne d'énergie électromagnétique  $U$  par unité de volume est liée au vecteur de Poynting et donc au champ électromagnétique par :

$$U(\lambda, z) = \varepsilon_0 \langle \mathcal{E}^2(\lambda, z, t) \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left| \mathcal{E}(\lambda, 0, 0) \exp\left(-\omega\frac{\kappa(\lambda)z}{c}\right) \right|^2,$$

soit 
$$U(\lambda, z) \propto \exp\left(-2\omega\frac{\kappa(\lambda)z}{c}\right). \quad (\text{B.19})$$

L'onde électromagnétique se propage à la vitesse  $c/n$ . L'éclairement en  $z$  s'écrit donc  $E(\lambda, z) = c/n \cdot U(\lambda, z)$  et la loi de propagation du flux le long de l'axe  $z$  est :

$$F(\lambda, z) = F(\lambda, 0) \exp\left(-2\omega\frac{\kappa(\lambda)z}{c}\right). \quad (\text{B.20})$$

Or la loi de Lambert s'écrit pour un milieu homogène :  $F(\lambda, z) = F(\lambda, 0) \exp(\alpha(\lambda)z)$ , donc il vient :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda}. \quad (\text{B.21})$$

## B.2 La diffusion de la lumière : formalisme physique

La diffusion est le processus par lequel une particule quelconque située sur le parcours d'une onde électromagnétique :

- retire de l'énergie à l'onde incidente, dans la direction de propagation initiale ;
- redistribue cette énergie dans l'espace situé autour d'elle, avec une loi angulaire qui lui est propre.

Pour qu'il y ait diffusion, il est nécessaire que l'indice de réfraction de la particule soit différent de celui du milieu environnant. Pour l'onde incidente, la particule est donc une discontinuité optique.

---

1. Les opticiens utilisent la convention en  $+j\omega$  pour décrire la propagation des ondes électromagnétiques, par opposition aux électriciens, qui utilisent quant à eux la convention en  $-j\omega$ . Ceci explique la différence de notation entre ce paragraphe et le paragraphe précédent portant sur l'approche ondulatoire.

### B.2.1 Généralités

Le comportement de la diffusion dépend fortement du rapport entre la taille des particules diffusantes et la longueur d'onde du rayonnement incident.

Si la particule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident, on a affaire à la *diffusion Rayleigh*, du nom du physicien qui développa le premier la théorie de la diffusion par de très petites particules isotropes. Cette diffusion est proportionnelle au carré du volume de la particule et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde. Autant de flux est dirigé vers l'avant que vers l'arrière de la particule. Les principaux diffuseurs Rayleigh de l'atmosphère sont les molécules de l'air.

Lorsque le rayon de la particule dépasse le trentième de la longueur d'onde, le phénomène de diffusion ne peut plus s'expliquer par la théorie de Rayleigh. La théorie développée à partir de 1902 par Mie est alors introduite pour expliquer la complexité angulaire bien plus importante du phénomène de diffusion. Cette théorie ne s'applique en toute rigueur qu'à des sphères homogènes, mais elle a été généralisée à d'autres géométries simples (ellipsoïdes, sphères avec gradient d'indice radial, cylindres, etc.). Le cas des diffuseurs de très grandes tailles par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident (gouttes de pluie éclairées par le soleil, etc.) peut être traité de manière satisfaisante dans le cadre de l'optique géométrique et de la diffraction. Les résultats sont alors très proches de ceux donnés par la théorie de Mie.

En toute rigueur, la théorie de Mie est générale, donc tous les diffuseurs sont des diffuseurs de Mie. Néanmoins, seules les particules plus grandes que les diffuseurs Rayleigh sont abusivement appelées diffuseurs de Mie.

### B.2.2 Diffusion Rayleigh

La molécule est le diffuseur de base des ondes électromagnétiques. À cause de ses charges électriques (c'est un dipôle), la molécule prélève une partie de l'onde incidente et la réémet dans l'espace. Elle se comporte comme une source ponctuelle omni-directionnelle.

Le formalisme présenté ici est celui de J.L. Meyzonnette et T. Lépine (1999, [156]).

#### B.2.2.1 Rayonnement d'un dipôle élémentaire

##### Modèle de diffuseur élémentaire

Il est possible d'étudier le mécanisme de la diffusion Rayleigh en considérant une molécule de gaz idéale. La masse moléculaire se retrouve presque toute dans le noyau central considéré comme une masse ponctuelle à charge positive. Les électrons sont représentés par une enveloppe concentrique de charge négative équivalente. Bien que la masse d'un électron soit très faible, elle joue un rôle important dans la théorie de la diffusion. Une force de rappel élastique entre ces charges, toujours dirigée vers le noyau central, maintient captifs les électrons et se caractérise au moyen d'une constante de

rappel analogue à celle d'un système mécanique. L'ensemble constitue un oscillateur mécanique dont les masses centrale et périphérique ont des charges opposées.

Le milieu est supposé non-ionisé, non polaire, isotrope, linéaire et légèrement amorti. La première hypothèse traduit la neutralité de la molécule, cette dernière ne subit donc pas de force dans un champ électrique. La seconde hypothèse signifie que la charge négative se répartit uniformément sur l'enveloppe. La troisième hypothèse suppose que la constante de rappel est la même dans toutes les directions (cette hypothèse est en fait équivalente à la seconde). Il n'y a donc pas d'orientation préférentielle d'oscillation. La quatrième hypothèse (linéarité) implique que la constante de rappel est invariante quel que soit le déplacement. Enfin, la cinquième hypothèse (amortissement faible) signifie que l'amplitude de résonance ne tend pas vers l'infini et que la fréquence de résonance subit peu de changement à cause de l'amortissement.

Les charges positives et négatives sont au centre, le moment dipolaire est donc nul.

Lorsque la molécule se trouve dans un champ électrique, les charges de signes opposés s'éloignent l'une de l'autre et un moment dipolaire induit est créé. La molécule non-polaire se trouve polarisée sous l'effet du champ électrique : la polarisabilité moléculaire est à la base de toute diffusion. Le champ électrique qui tend à éloigner les charges est en opposition avec la force de rappel qui tend à les rapprocher. Si le champ électrique varie périodiquement (cas d'une onde électromagnétique), le moment dipolaire oscille en synchronisme avec le champ. À cause de l'isotropie de la molécule, l'axe du moment dipolaire s'aligne avec le champ électrique de l'onde incidente. La molécule étant petite vis à vis des longueurs d'onde considérées, la phase instantanée de l'onde est uniforme sur la molécule.

### Moment dipolaire et onde secondaire

L'intensité diffusée s'écrit :

$$I(\phi) = \frac{\pi^2 c \sin^2 \phi}{2 \varepsilon_0 \lambda^4} \left( \frac{e^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \right)^2 E_0^2, \quad (\text{B.22})$$

avec :

- $\omega_0$  la pulsation de résonance du dipôle ;
- $e$  la charge de l'électron ;
- $m$  la masse de l'électron ;
- $\phi$  l'angle entre l'axe du dipôle et la direction d'émission ;
- $E_0$  l'amplitude du champ électrique incident.

Dans le cas des gaz, la *relation de Lorentz-Lorentz* permet de lier  $e$ ,  $m$ ,  $\omega$  et l'indice de réfraction  $n$  :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{3 \varepsilon_0}{N} = \frac{e^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (\text{B.23})$$

où  $N$  est le nombre de particules par unité de volume.

Cette relation (B.23) permet d'écrire une nouvelle expression de  $I(\phi)$  :

$$I(\phi) = \frac{9 \pi^2 \varepsilon_0 c \sin^2 \phi}{2 N^2 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 E_0^2. \quad (\text{B.24})$$

Cette expression montre la dépendance bien connue de  $I(\phi)$  en  $1/\lambda^4$ , une fois les variations de l'indice de réfraction  $n$  avec  $\lambda$  négligées.

Considérons non plus une molécule isolée, mais un ensemble de molécules (petite particule de rayon  $r$ ), l'expression de  $I(\phi)$  s'écrit :

$$I(\phi) = \frac{8 \pi^4 \varepsilon_0 c r^6 \sin^2 \phi}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 E_0^2. \quad (\text{B.25})$$

L'intensité diffusée par une très petite particule varie proportionnellement au carré de son volume (puissance 6 de son rayon).

L'erreur commise en appliquant la théorie de Rayleigh plutôt que celle de Mie est inférieure à 1 % pour des petites particules dont le rayon  $r$  est tel que  $r < \lambda/30$ .

### B.2.2.2 Sections efficaces

La notion de *section efficace* s'emploie souvent dans l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière.

#### Section efficace angulaire de diffusion

La *section efficace angulaire de diffusion*  $\sigma_p(\phi)$  d'une particule dans une direction donnée  $\phi$  est la section de l'onde incidente perturbée par la molécule dont la surface est telle que le flux qui la traverse est celui qui est diffusé par la particule par unité d'angle solide dans la direction considérée. Il s'agit donc du rapport entre l'intensité diffusée par la particule dans cette direction et l'éclairement incident :

$$I(\phi) = \sigma_p(\phi) E_0. \quad (\text{B.26})$$

En utilisant l'expression (B.25) de  $I(\phi)$ , nous obtenons :

$$\sigma_p(\phi) = \frac{16 \pi^2 r^6}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \sin^2 \phi. \quad (\text{B.27})$$

#### Section efficace totale en diffusion

La *section efficace totale en diffusion*  $\sigma_p$  d'une particule est la section du faisceau incident dont la surface est telle que le flux qui la traverse est égal au flux total diffusé dans toutes les directions par cette particule. Elle s'écrit donc :

$$\sigma_p = \int_{4\pi \text{ sr}} \sigma_p(\phi) \text{d}\Omega. \quad (\text{B.28})$$

La relation (B.27) permet de déduire l'expression suivante  $\sigma_p$  :

$$\sigma_p = \frac{128 \pi^5 r^6}{3 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (\text{B.29})$$



**Facteur d'efficacité en diffusion**

La notion de *facteur d'efficacité en diffusion*  $Q_d$ , très utilisée en diffusion de Mie, s'applique aussi aux petites particules. Par définition, ce facteur est le rapport entre la section efficace de diffusion totale et la section géométrique de la particule. Pour une petite sphère (section  $\pi r^2$ ),  $Q_d$  s'écrit donc :

$$Q_d = \frac{128 \pi^4}{3} \left(\frac{r}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2. \quad (\text{B.30})$$

Pour une petite sphère, seul le rapport entre la dimension de la particule et la longueur d'onde affecte le facteur d'efficacité en diffusion, plutôt que leur valeur absolue respective.

**B.2.2.3 Coefficients de diffusion linéique**

Pour parler de quantités mesurables en diffusion Rayleigh, le flux diffusé par un grand nombre de molécules doit être considéré.

**Coefficient de diffusion angulaire en lumière polarisée**

La *coefficient de diffusion angulaire en lumière polarisée*  $\beta_p(\phi)$  exprime les caractéristiques angulaires de la diffusion par unité de volume de milieu diffusant considéré et se déduit directement de la section efficace angulaire d'une particule. Soit un faisceau lumineux polarisé rectilignement avec son champ électrique dans le plan  $yz$ , incident sur un volume unitaire de milieu diffusant contenant  $N$  particules isotropes identiques. Les espacements entre molécules sont aléatoires : il n'y a pas de relation de phase entre les flux diffusés séparément par les particules, sauf dans la direction de propagation de la lumière incidente. Dans toutes les autres directions, la diffusion est incohérente : les intensités individuelles s'ajoutent. Le coefficient de diffusion angulaire de l'unité de volume est  $N$  fois la section efficace angulaire d'une particule :

$$\beta_p(\phi) = N \sigma_p(\phi) \quad (\text{B.31})$$

Le coefficient de diffusion angulaire en lumière polarisée est donc directement proportionnel à la concentration en particules diffusantes dans le milieu diffusant.

Comme les particules sont isotropes et la lumière incidente polarisée rectiligne, la lumière diffusée est également polarisée rectiligne. Son champ électrique est situé dans le plan formé par le champ électrique incident et la direction d'observation.

**Coefficient de diffusion angulaire pour la lumière non-polarisée**

La définition du *coefficient de diffusion angulaire pour la lumière non-polarisée* suppose de considérer la lumière naturelle comme la somme de deux ondes polarisées rectilignes à  $90^\circ$  l'une de l'autre, sans relation de phase, et d'éclairements identiques. L'éclairement total est la somme des éclairements des deux ondes :  $E = E_\perp + E_\parallel$ .

La géométrie du problème est présentée sur la figure B.3. Les deux ondes se propagent le long de l'axe  $z$  et sont incidentes sur le volume unitaire de diffuseurs placé en  $O$ . Le

vecteur champ électrique  $E_{\perp}$  se trouve dans le plan  $yz$  et celui de  $E_{\parallel}$  dans le plan  $xz$ . Le plan d'observation est défini par la direction des ondes incidentes et la direction d'observation  $OD$ . L'angle entre  $E_{\perp}$  et  $OD$  est  $\phi_1$ , celui entre  $E_{\parallel}$  et  $OD$  est  $\phi_2$ .

D'après l'expression (B.31), l'intensité diffusée s'écrit dans ce cas :

$$I(\phi_1, \phi_2) = \beta_p(\phi_1)E_{\perp} + \beta_p(\phi_2)E_{\parallel} = \frac{E}{2}(\beta_p(\phi_1) + \beta_p(\phi_2)). \quad (\text{B.32})$$

Cette expression s'écrit plus simplement en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  en remarquant que :  $\sin^2 \phi_1 + \sin^2 \phi_2 = 1 + \cos^2 \theta$ . Le coefficient de diffusion angulaire pour la lumière non-polarisée  $\beta_p(\theta)$  s'écrit ensuite naturellement :

$$\beta_p(\theta) = \frac{8 \pi^4 r^6}{\lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta). \quad (\text{B.33})$$

La lumière diffusée dans ces conditions est constituée de deux composantes polarisées linéairement  $I_{\perp}$  et  $I_{\parallel}$  dont les vecteurs champ électrique sont respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'observation. Pour des diffuseurs isotropes, la composante  $I_{\perp}$  ne provient que de l'onde  $E_{\perp}$  et  $I_{\parallel}$  que de  $E_{\parallel}$ . Les diffuseurs isotropes n'introduisent pas de dépolarisation.

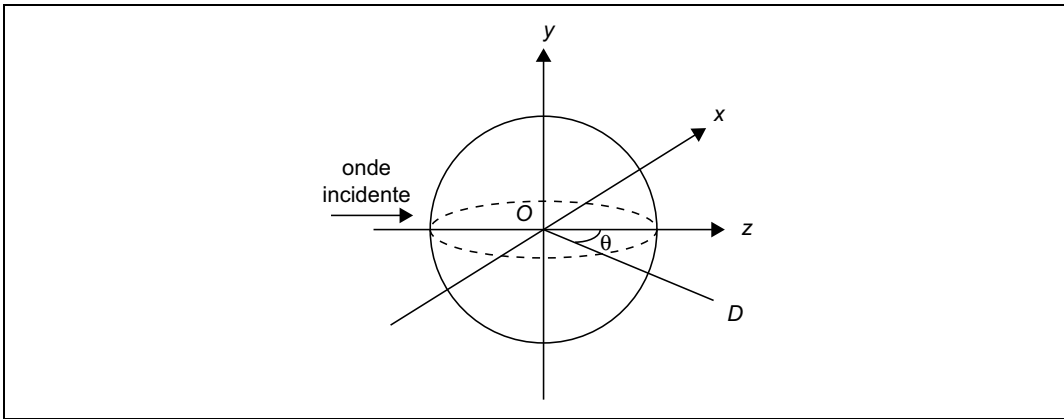


FIG. B.3 – Géométrie pour la diffusion de la lumière non-polarisée

### Coefficient de diffusion totale

Le coefficient de diffusion totale  $\beta_p$  par unité de longueur parcourue en lumière non-polarisée se retrouve en intégrant l'expression (B.33) du coefficient  $\beta_p(\theta)$  sur  $4\pi$  sr. Nous obtenons :

$$\beta_p = N \frac{128 \pi^5 r^6}{3 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (\text{B.34})$$

Cette expression (B.34) du coefficient de diffusion totale est identique à l'expression (B.31) du coefficient de diffusion angulaire pour la lumière polarisée. Ce fait découle de l'hypothèse d'isotropie de la particule.

#### B.2.2.4 Notion de fonction de phase

Le fonction de phase exprime la dépendance angulaire du phénomène de la diffusion. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, cette dépendance angulaire correspond notamment au terme en  $(1 + \cos^2 \theta)$  dans l'expression du coefficient de diffusion pour la lumière non-polarisée  $\beta_p(\theta)$ . H.C. van de Hulst (1981, [157]) définit la fonction de phase pour la lumière non-polarisée, qu'il note  $p(\theta)$ , comme le rapport entre l'intensité diffusée dans une direction donnée et la moyenne de l'intensité dans tout l'espace. Cette définition nécessite que :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} p(\theta) d\Omega = 1. \quad (\text{B.35})$$

Dans le cas de la diffusion Rayleigh, il vient alors :

$$p(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta). \quad (\text{B.36})$$

L'anisotropie moléculaire modifie légèrement cette relation.

### B.2.3 Diffusion de Mie

Nous ne donnerons pas ici la démonstration complète de la théorie de Mie et nous nous limiterons à quelques considérations générales. Pour une démonstration détaillée, on pourra se reporter aux ouvrages de H.C. van de Hulst (1981, [157]) et de C.F. Bohren et D.R. Huffman (1983, [158]).

#### B.2.3.1 Généralités

La diffusion par les particules dont le rayon est supérieur à 3 % de la longueur d'onde est généralement désignée par le terme *diffusion de Mie*. Pour une taille relative de la particule par rapport à la longueur d'onde qui augmente, la transition entre la théorie de Rayleigh et celle de Mie se caractérise par :

- une complexité croissante de la dépendance de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'observation ;
- un accroissement du rapport de la lumière diffusée vers l'avant et celle diffusée vers l'arrière ;
- une dépendance décroissante de la diffusion en fonction la longueur d'onde.

Si la théorie de la diffusion Rayleigh est assez simple, la théorie de la diffusion Mie est très complexe. Seuls certains aspects de cette théorie seront développés ici.

#### B.2.3.2 Diffusion par des particules

Dans une molécule de gaz, seul un dipôle entre en jeu dans le mécanisme de diffusion. Une particule est au contraire constituée d'un grand nombre de molécules complexes, proches les unes des autres. Elle peut donc être considérée comme un ensemble de multipôles. Ces derniers sont excités par l'onde primaire, ce qui génère des

multipôles oscillants, créant à leur tour des ondes électromagnétiques secondaires appelées *ondes partielles*, qui interfèrent à grande distance pour produire l'onde diffusée. Les ondes partielles sont représentées dans la théorie de Mie par des termes d'amplitude d'une série lentement convergente dont la somme élevée au carré correspond à l'intensité diffusée dans une direction d'observation donnée. Puisque la dimension de la particule est comparable à la longueur d'onde, la phase de l'onde incidente n'est pas uniforme sur la particule, ce qui entraîne des différences de phase spatiales et temporelles entre les diverses ondes partielles. L'état d'interférence entre les ondes partielles est déterminé par les différences de phase entre les différentes ondes. Ces interférences dépendent aussi de la longueur d'onde incidente, de la taille et de l'indice de réfraction de la particule, ainsi que de la direction d'observation.

La plupart des notions introduites dans la théorie de la diffusion Rayleigh s'appliquent aussi à la diffusion de Mie. Chaque particule dispose donc d'une *section efficace de diffusion angulaire* qui définit l'intensité diffusée dans une direction par unité d'éclairement incident. Un *coefficient de diffusion angulaire linéique* est ensuite introduit pour définir l'intensité diffusée par unité de longueur. Enfin, la *section efficace totale* détermine la quantité globale de lumière diffusée dans toutes les directions par une seule particule. Cette section efficace est liée à la section géométrique de la particule par le *facteur d'efficacité*. Suivant la longueur d'onde de la lumière incidente, la taille et l'indice de réfraction de la particule, le facteur d'efficacité prend des valeurs telles que la particule diffuse plus de flux que sa section géométrique n'en intercepte.

### B.3 Lois de la diffusion par des particules absorbantes dispersées dans un milieu transparent

Considérons un faisceau collimaté, à la longueur d'onde  $\lambda$ , se propageant dans un milieu. À la traversée d'une épaisseur  $dz$  du milieu, une fraction  $dF$  est retirée au flux  $F$  dans la direction initiale, par absorption et diffusion par les particules du milieu (cf. figure B.4).

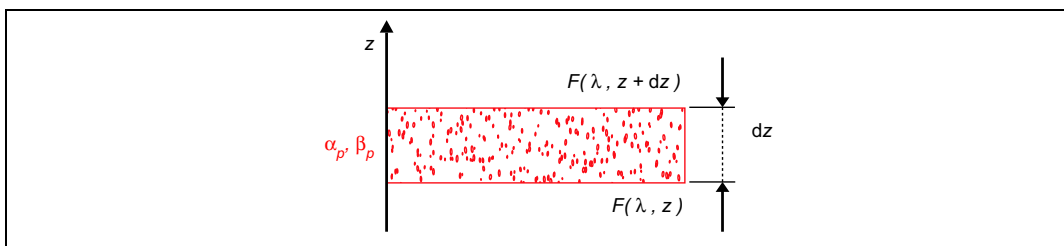


FIG. B.4 – Propagation dans un milieu absorbant et diffusant

Le flux diffusé par les particules sur l'épaisseur  $dz$  est proportionnel à cette épaisseur, au flux incident  $F(\lambda, z)$ , et à la grandeur caractéristique de la diffusion dans le

milieu  $\beta_p(\lambda, z)$ , égale à la fraction de flux diffusée  $dF_d(\lambda, z)$  par unité de longueur :

$$dF_d(\lambda, z) = \beta_p(\lambda, z) F(\lambda, z) dz . \quad (\text{B.37})$$

De même, le flux absorbé  $dF_a(\lambda, z)$  par les particules sur la même épaisseur élémentaire s'écrit :

$$dF_a(\lambda, z) = \alpha(\lambda, z) F(\lambda, z) dz . \quad (\text{B.38})$$

La fraction  $dF$  retirée au flux  $F$  dans la direction de propagation initiale, par absorption et diffusion par les particules du milieu, s'écrit donc :

$$dF(\lambda, z) = (\alpha(\lambda, z) + \beta_p(\lambda, z)) F(\lambda, z) dz . \quad (\text{B.39})$$

Ce type de formalisme permet ensuite d'écrire les équations différentielles couplées qui décrivent la propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants. Ces équations sont présentées de manière exhaustive dans le chapitre III, avec des notations certes légèrement différentes de celles utilisées ici, mais plus en accord avec ce que l'on trouve habituellement dans la littérature à ce sujet.



---

## Annexe C

# Caractérisation des gouaches de référence

---

Les 10 gouaches colorées du commerce de chez *Pébéo* ont été caractérisées par trois différentes techniques de façon à légitimer leur utilisation en tant que références. Ces trois techniques sont :

- la diffraction des rayons X ;
- la microspectrométrie Raman ;
- la spectrophotométrie.

Les mesures par ces trois techniques ont été réalisées sur des échantillons de gouache étalée avec une épaisseur suffisamment importante (de l'ordre de 2 mm) pour garantir l'opacité au rayonnement visible. La spectrophotométrie mesure donc ici le facteur de réflectance  $\rho_{\infty}(\lambda)$  des différentes gouaches.

Les gouaches ont été étalées sur un support en verre. Le verre étant un matériau amorphe, il n'influe pas sur le diffractogramme de l'échantillon.

Les analyses en diffraction des rayons X ont montré que la totalité de ces gouaches était constituée de carbonate de calcium. Ce composé est de couleur blanche et joue donc le rôle de charge diffusante. Dans le cas des gouaches *bleu* et *sienne*, ces analyses indiquent de plus la présence d'un pigment minéral coloré : respectivement la lazurite et l'hématite. Dans les 8 autres cas, les analyses en diffraction des rayons X ne permettent pas d'identifier la substance à l'origine de la couleur des gouaches. La couleur est donc vraisemblablement produite soit par un colorant organique, soit par une substance cristalline mal cristallisée ou présente en trop faible quantité pour que son diffractogramme puisse être enregistré.

Les analyses Raman ont été réalisées sur un microspectromètre Raman confocal *Jobin-Yvon Infinity*, équipé de deux lasers excitateurs (respectivement @ 633 nm et @ 532 nm). La puissance du laser au niveau de l'échantillon est contrôlée grâce à des filtres interférentiels. Elle est alors comprise entre 2 mW et 50  $\mu$ W.

En plus de confirmer les résultats des analyses en diffraction des rayons X, les analyses Raman ont permis d'identifier 6 substances colorées supplémentaires, correspondant aux gouaches *jaune*, *magenta*, *cyan*, *vert 2*, *rouge 2* et *vert 1*. La gouache *vert 1* n'est en fait que partiellement caractérisée : elle est composée d'un mélange de bleu de phtalocyanine et d'un colorant jaune inconnu. La substance colorante de la gouache *orange* n'est pas identifiée non plus, mais les analyses indiquent son utilisation vraisemblable dans la gouache *rouge 1*. Si certaines substances colorées n'ont pas pu être complètement identifiées par les analyses Raman, les spectres sont tout de même indexés de façon à permettre une éventuelle identification *via* une autre base de données de substances colorées de référence.

Les spectres de réflectance de ces différentes gouaches ont également été indexés, comme le recommande R. Johnston-Feller (2001, [13]). Les longueurs d'onde des points remarquables des courbes spectrophotométriques (minima et maxima locaux, points d'inflexion ou de rupture de pente, etc.) sont reportées sur les spectres de façon à permettre l'utilisation par un tiers de cette base de données de gouaches.

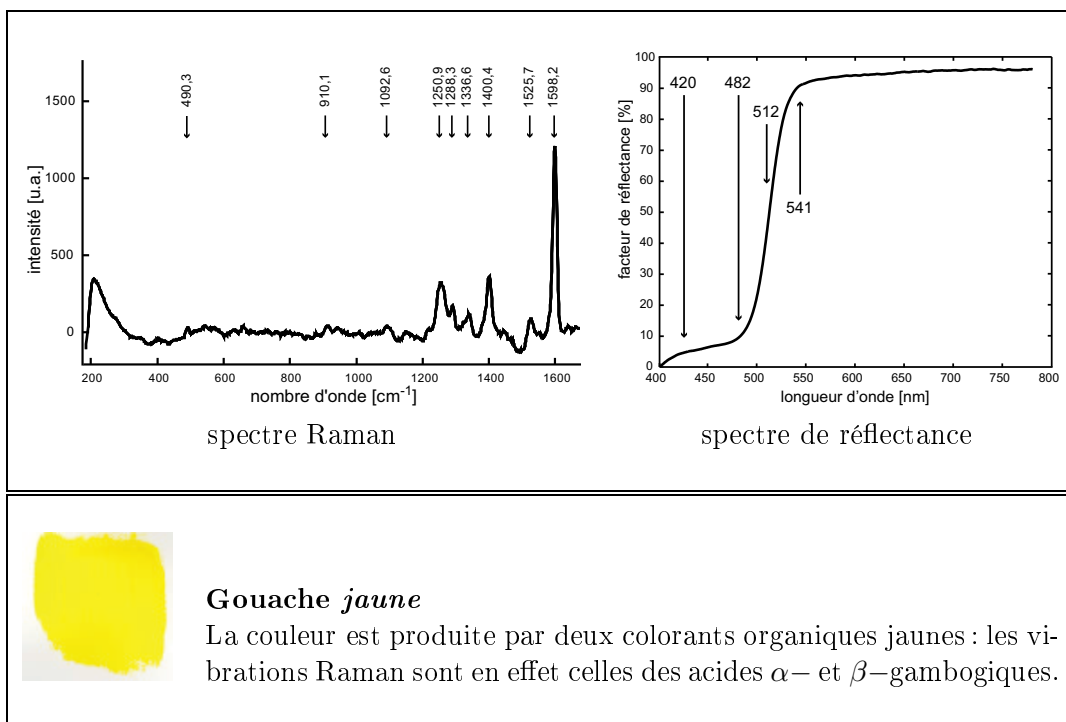
Les diffractogrammes des gouaches étant tous quasiment identiques et n'exhibant que les pics propres au carbonate de calcium, ils ne sont pas reportés dans cette annexe.

Seuls les spectres Raman indexés et les spectres de réflectance également indexés des 10 gouaches colorées sont présentés :

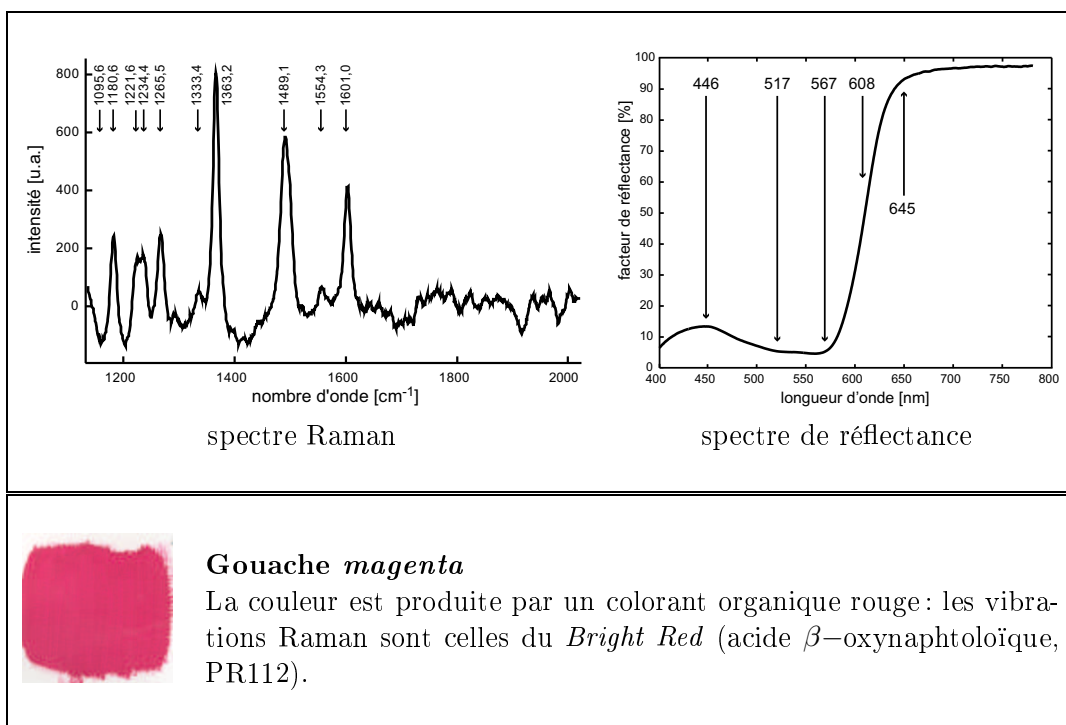
- *jaune* (cf. tableau C.1) ;
- *magenta* (cf. tableau C.2) ;
- *cyan* (cf. tableau C.3) ;
- *bleu* (cf. tableau C.4) ;
- *vert 1* (cf. tableau C.5) ;
- *vert 2* (cf. tableau C.6) ;
- *orange* (cf. tableau C.7) ;
- *rouge 1* (cf. tableau C.8) ;
- *rouge 2* (cf. tableau C.9) ;
- *sienne*(cf. tableau C.10).

Pour des caractérisations détaillées et des descriptions de la structure moléculaire de certains des colorants modernes mis en évidence ici, on pourra notamment se reporter à l'article de N. Sonoda *et al.* (1993, [159]) et aux ouvrages de R. Johnston-Feller (2001, [13]) et J. Petit *et al.* (1999, [37] ; 2002, [160]).

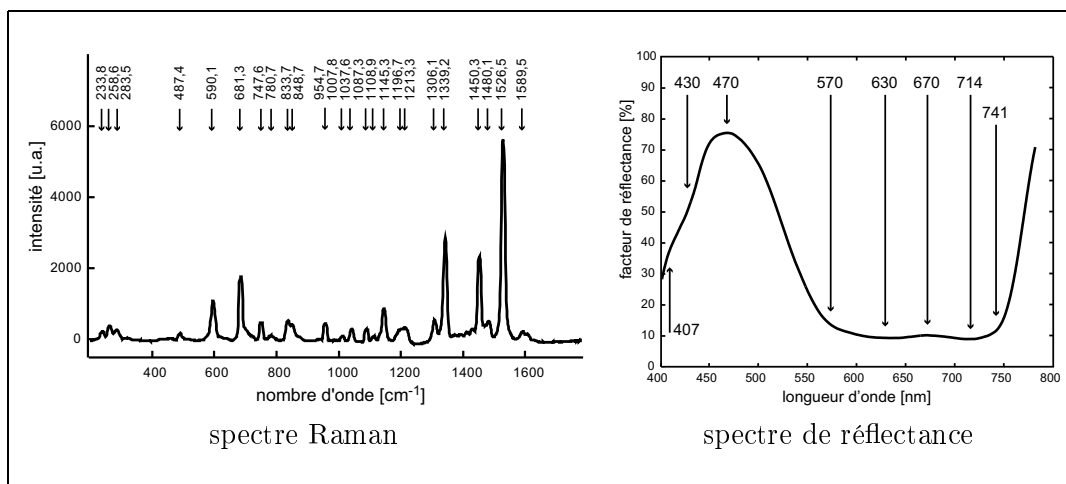




TAB. C.1 – Caractérisation de la gouache de référence jaune



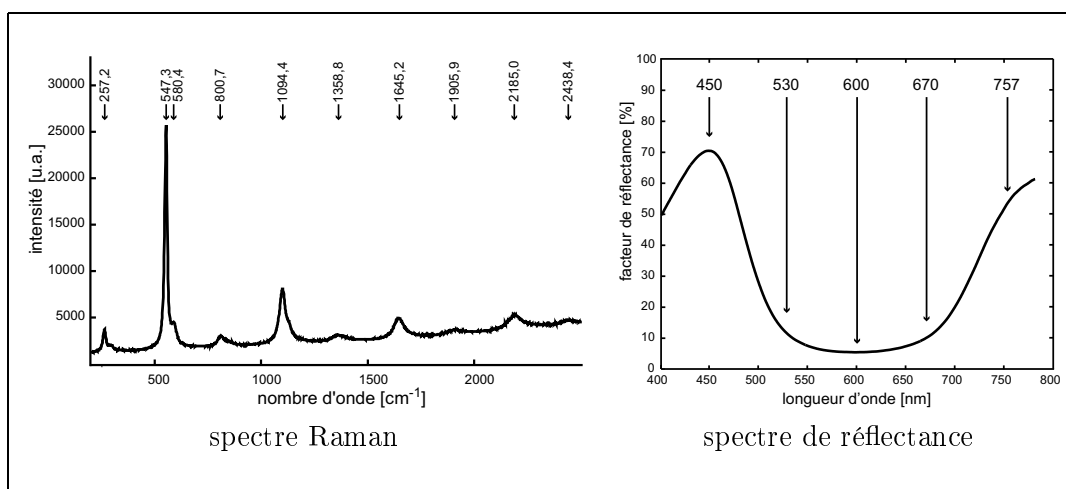
TAB. C.2 – Caractérisation de la gouache de référence magenta



**Gouache cyan**

La couleur est produite par un pigment organique bleu : les vibrations Raman sont celles du bleu de phtalocyanine.

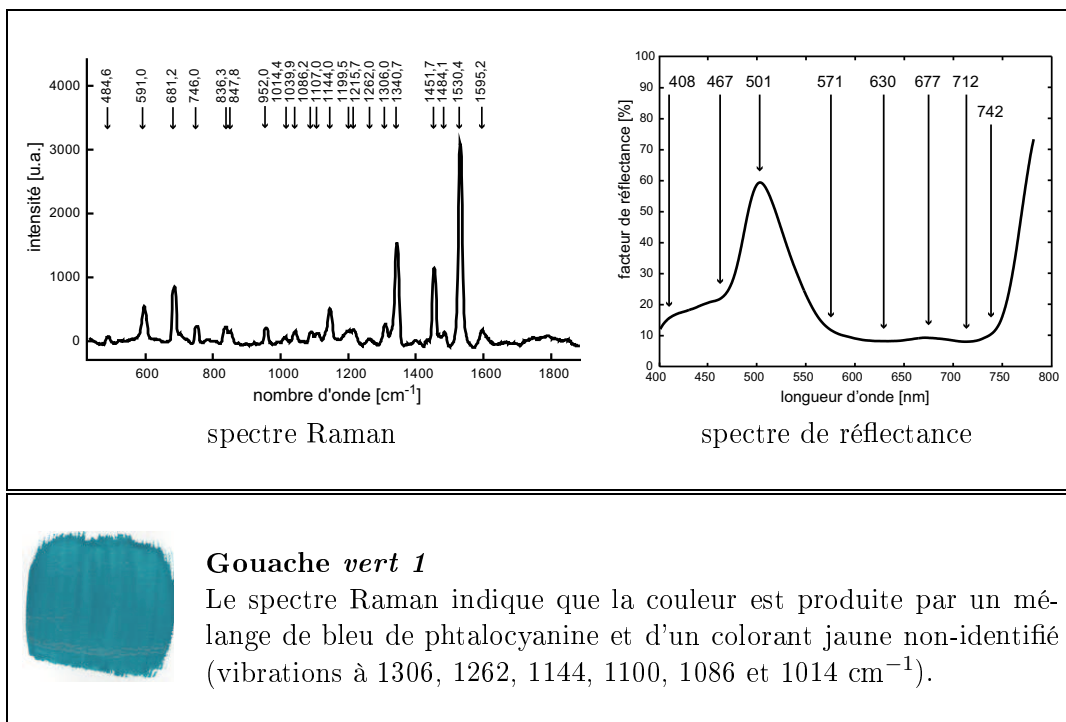
TAB. C.3 – Caractérisation de la gouache de référence cyan



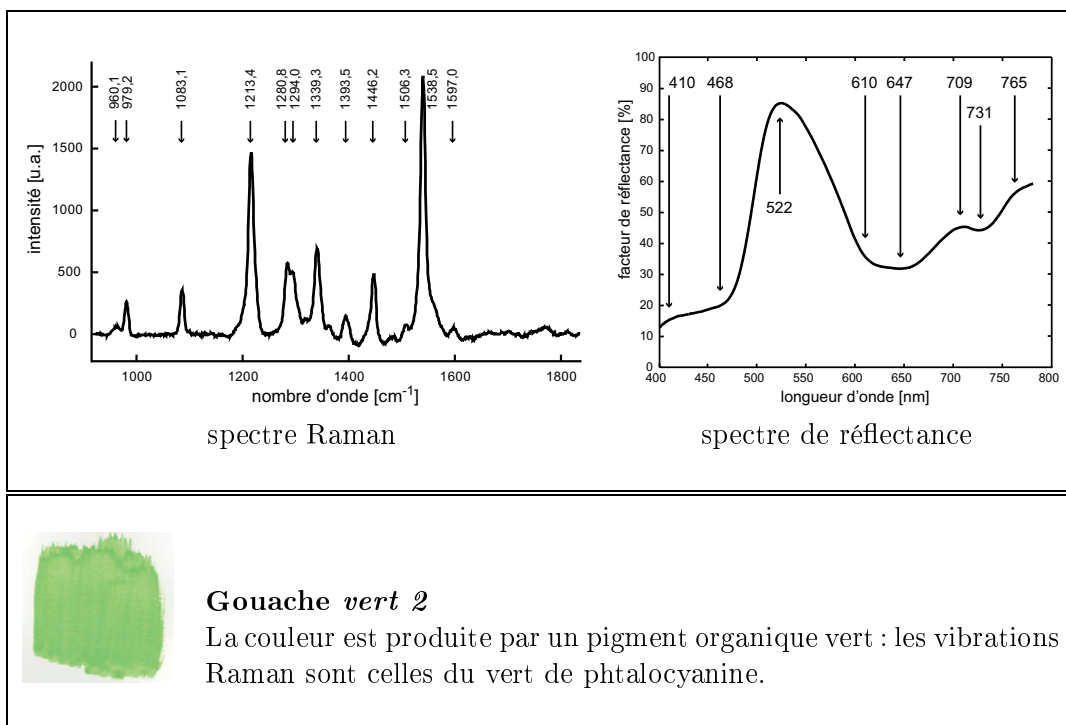
**Gouache bleu**

Les mesures en DRX et Raman indiquent la présence de carbonate de calcium en guise de charge diffusante et de lazurite comme pigment bleu (outrigger artificiel).

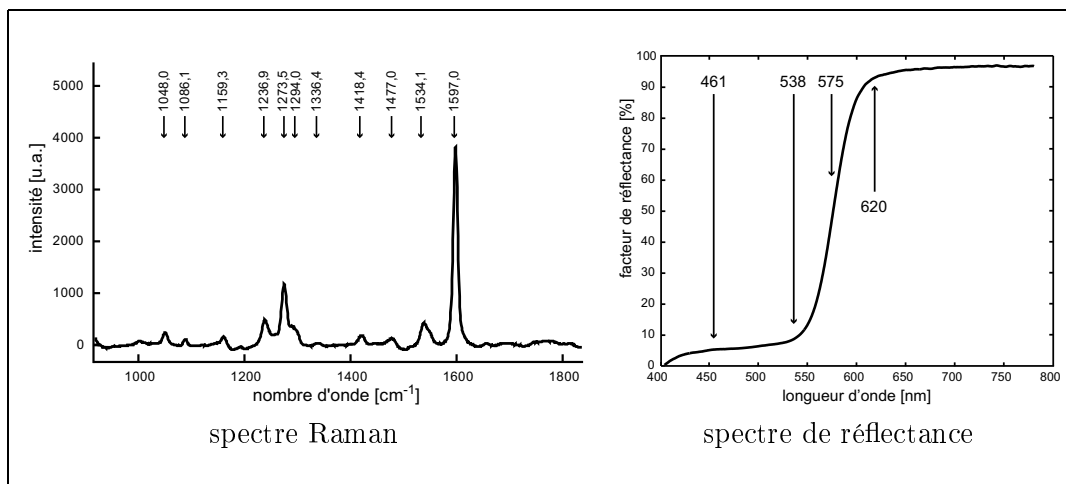
TAB. C.4 – Caractérisation de la gouache de référence bleu



TAB. C.5 – Caractérisation de la gouache de référence vert 1



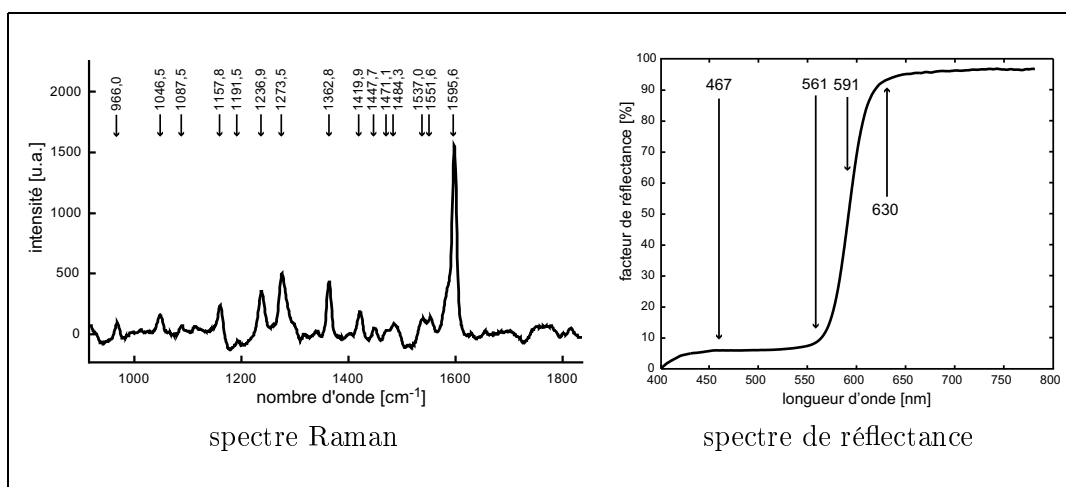
TAB. C.6 – Caractérisation de la gouache de référence vert 2



**Gouache orange**

La couleur est produite par un colorant organique orange, vraisemblablement seul, non-identifié.

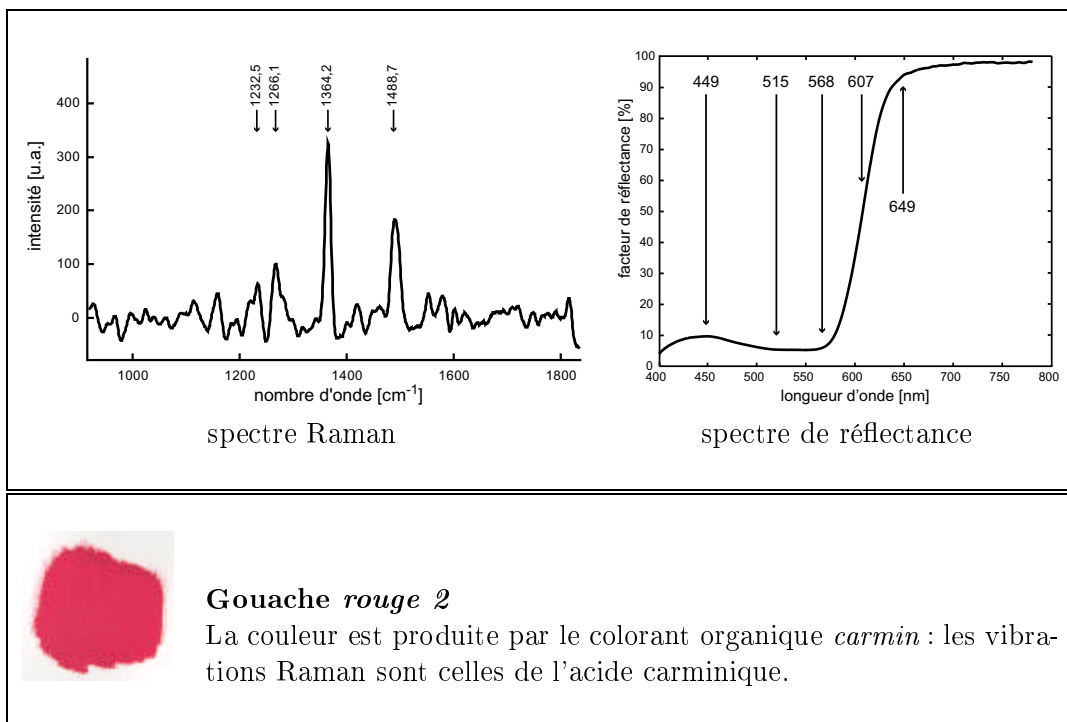
TAB. C.7 – Caractérisation de la gouache de référence orange



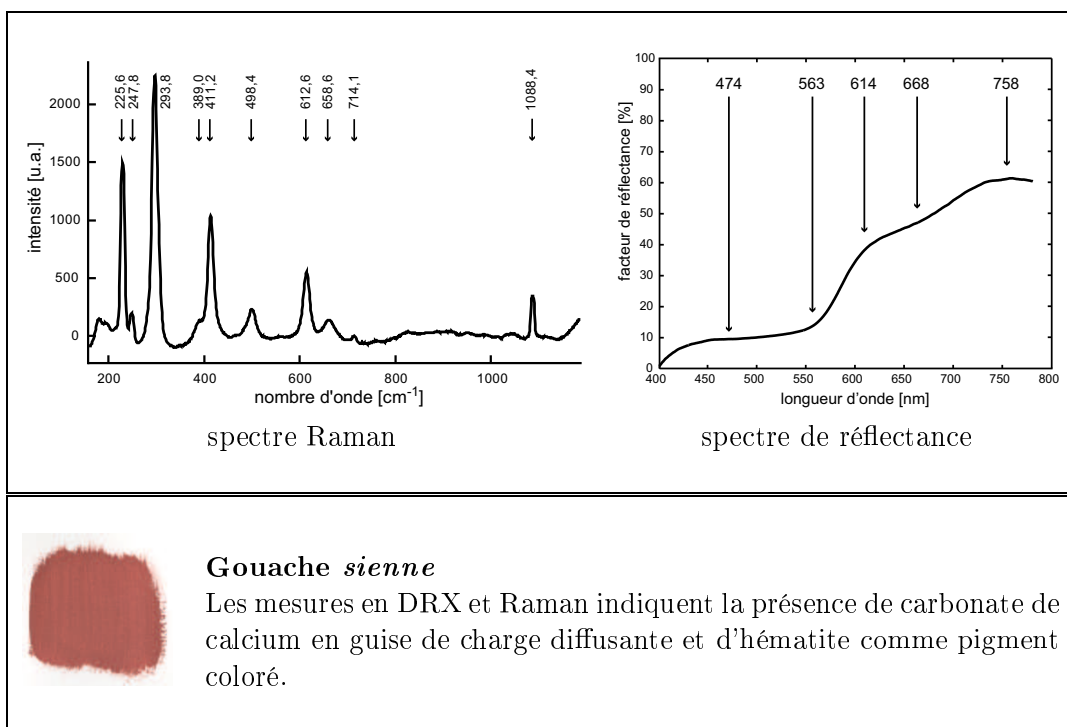
**Gouache rouge 1**

La couleur est produite vraisemblablement par le mélange de deux colorants organiques non-identifiés, dont celui de la gouache de référence orange (cf. tableau C.7).

TAB. C.8 – Caractérisation de la gouache de référence rouge 1



TAB. C.9 – Caractérisation de la gouache de référence rouge 2



TAB. C.10 – Caractérisation de la gouache de référence sienne



---

Annexe D

Résultats exhaustifs relatifs aux  
mélanges de gouaches

---

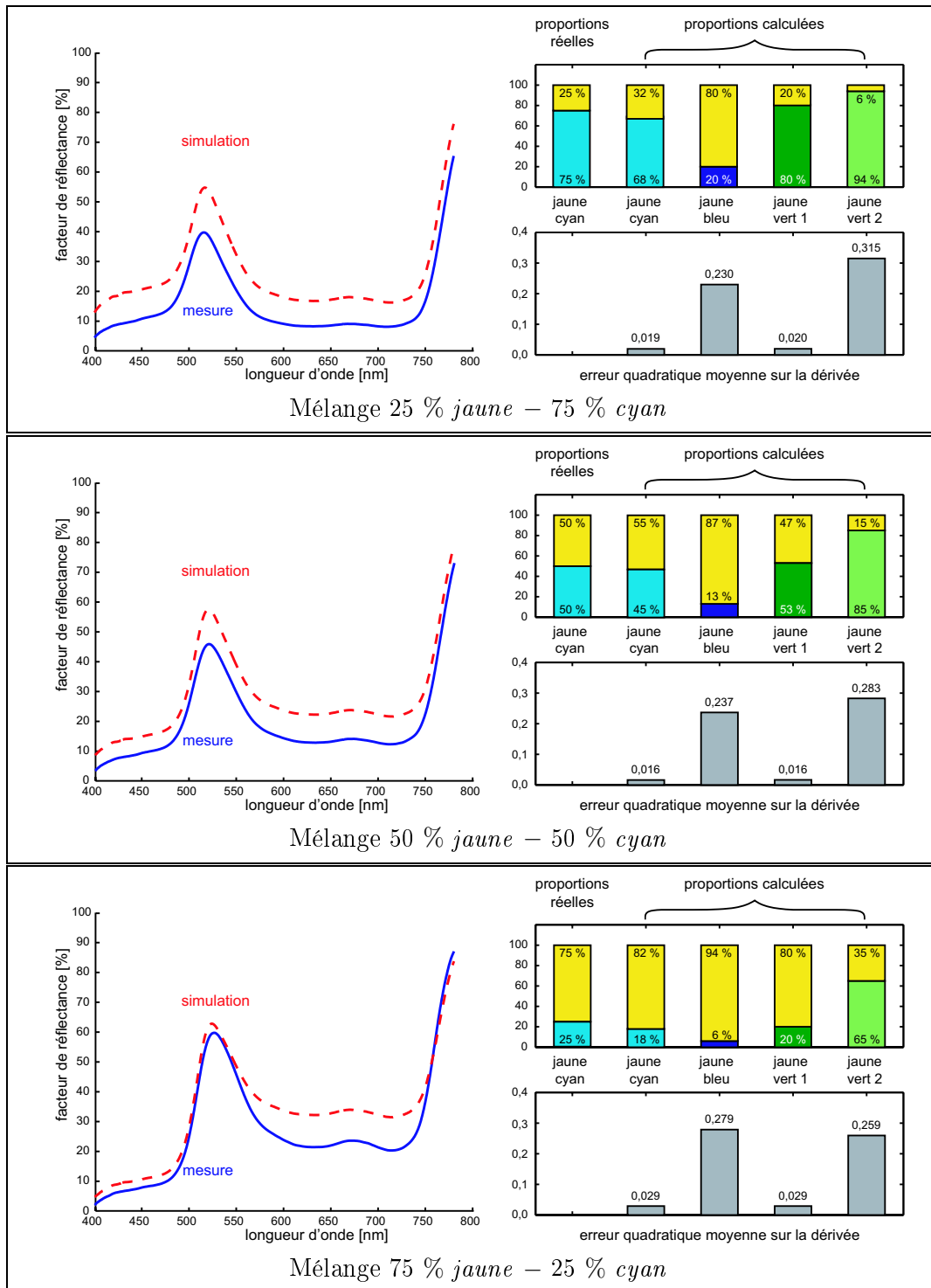


FIG. D.1 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches jaune et cyan



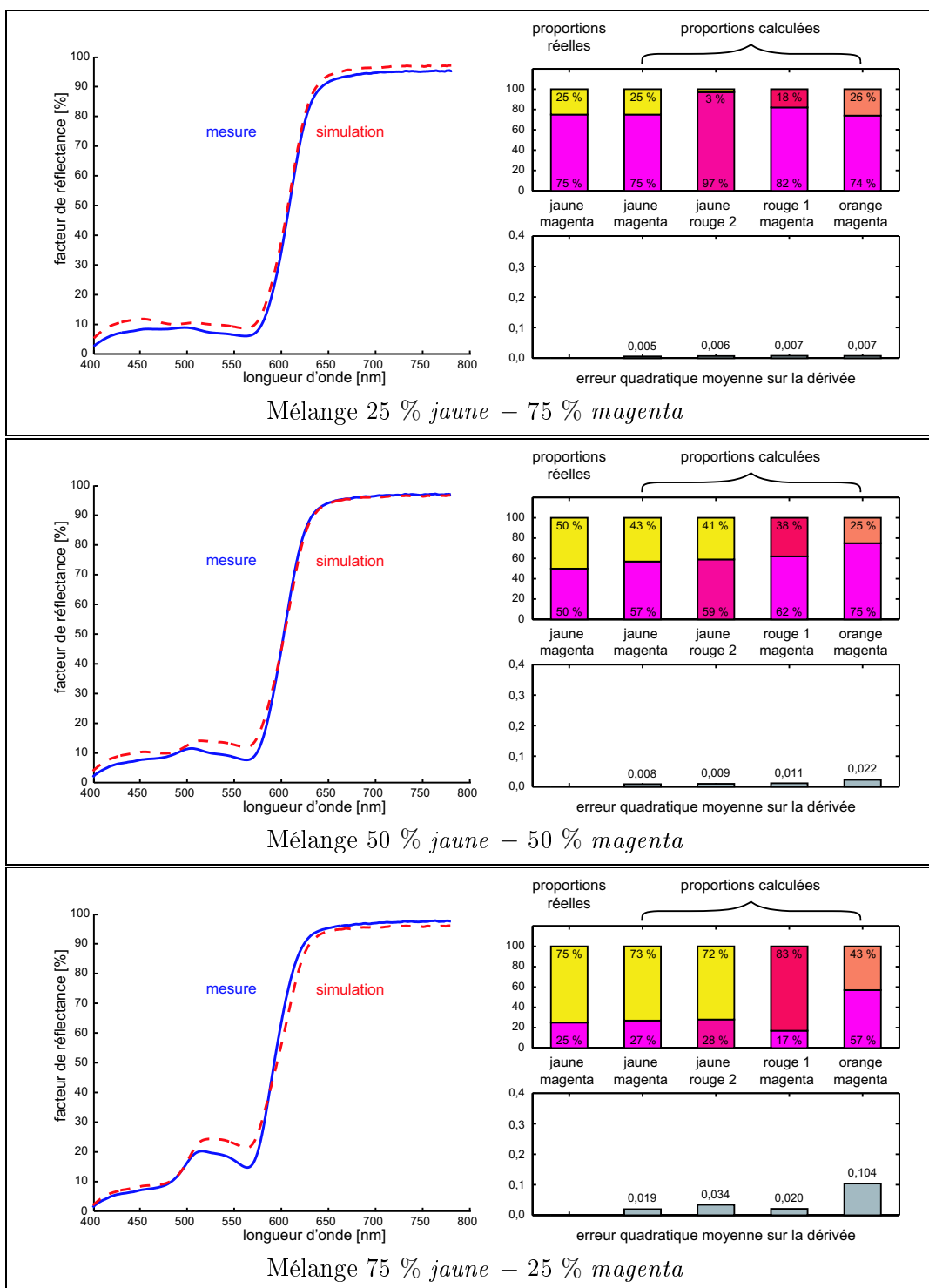


FIG. D.2 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches jaune et magenta

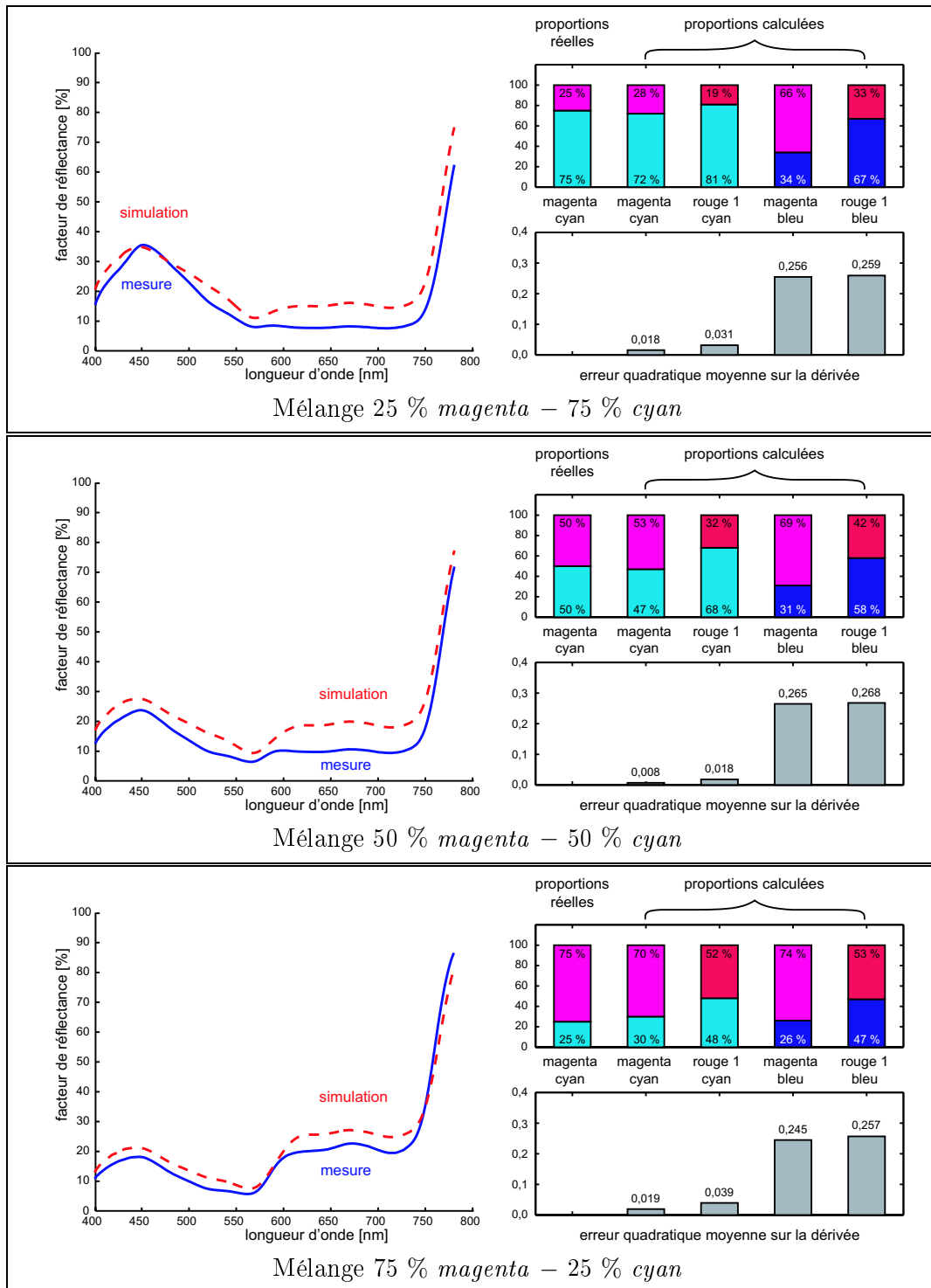


FIG. D.3 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches magenta et cyan

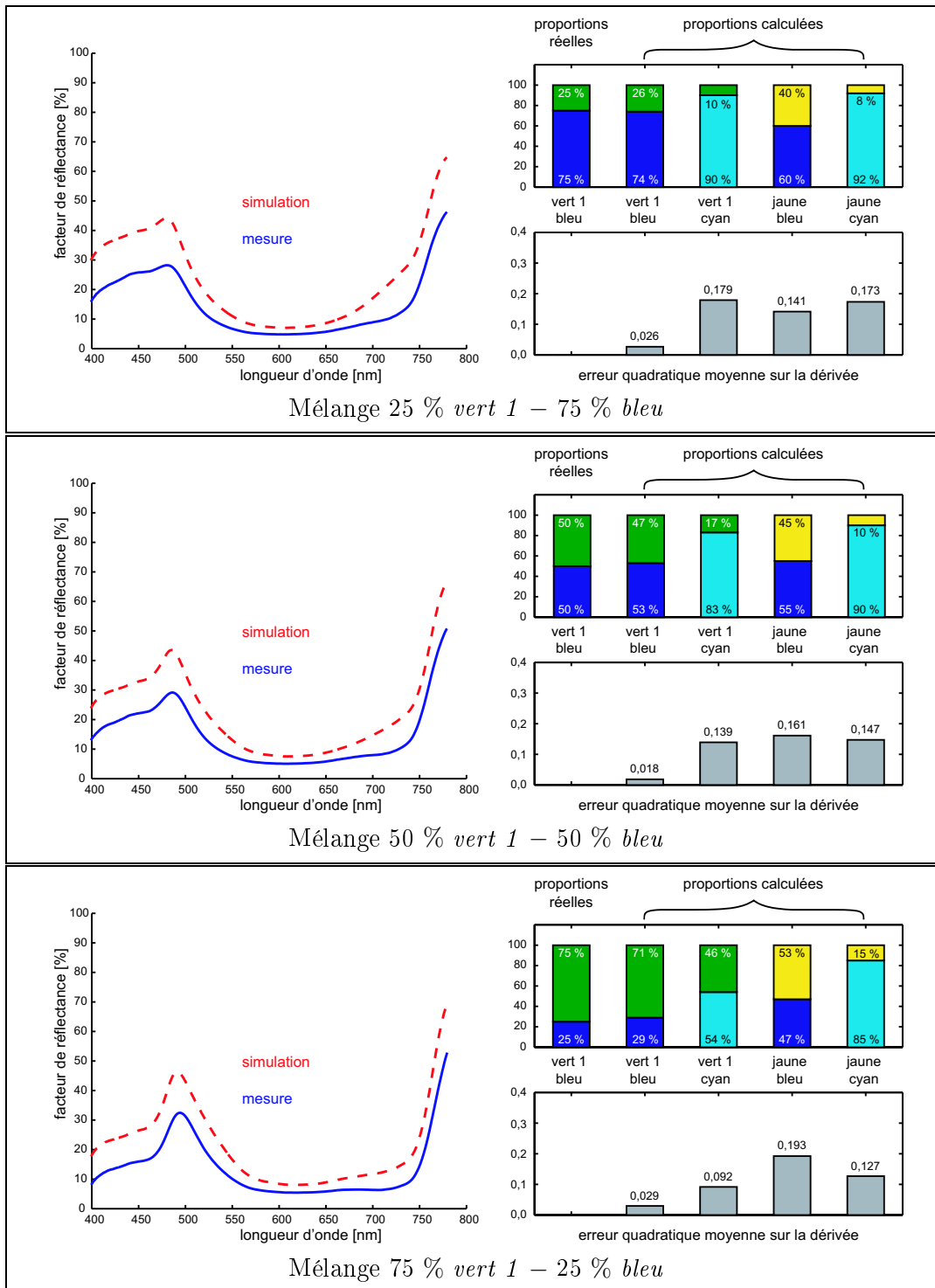


FIG. D.4 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches vert 1 et bleu

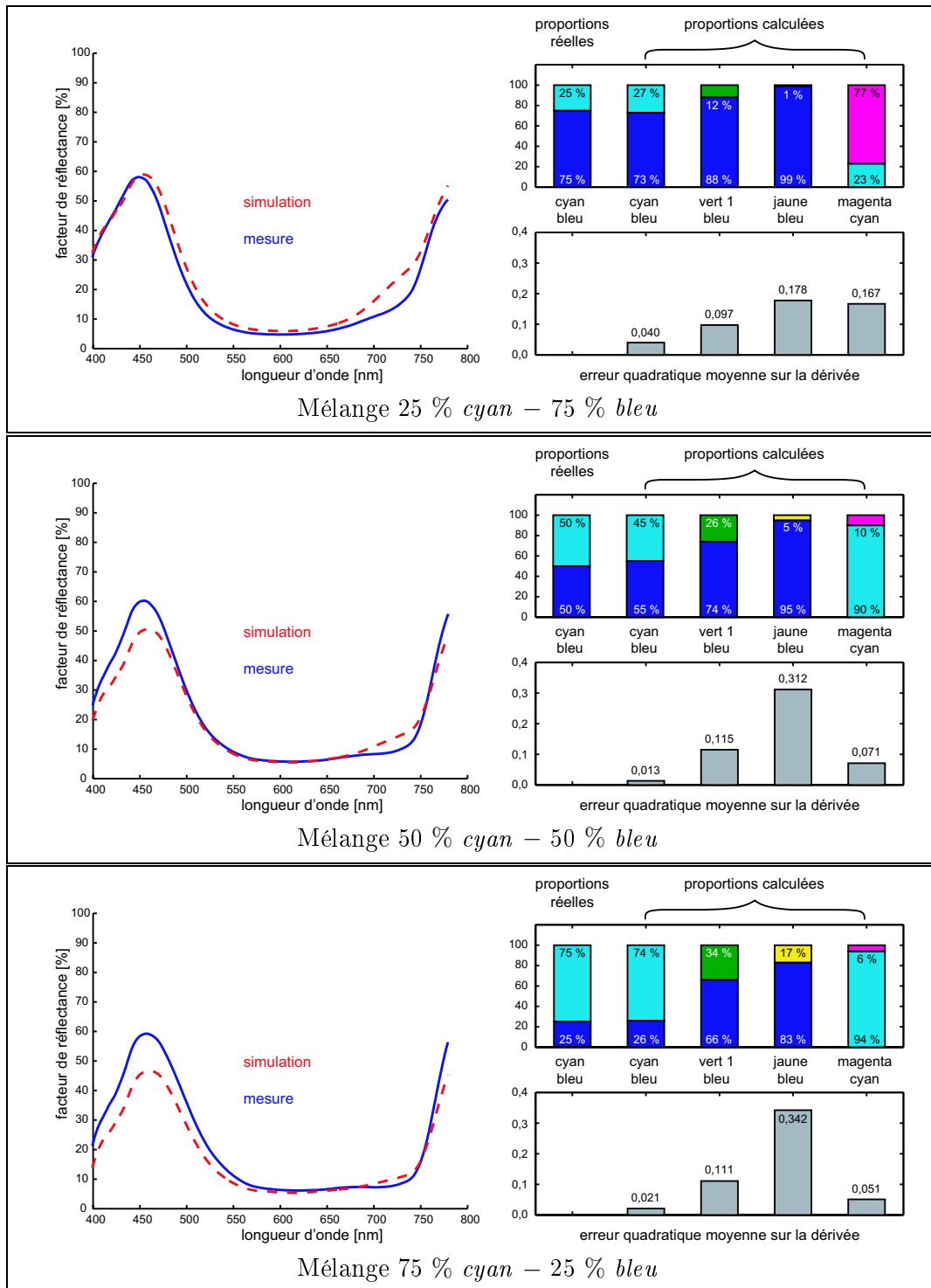


FIG. D.5 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches cyan et bleu

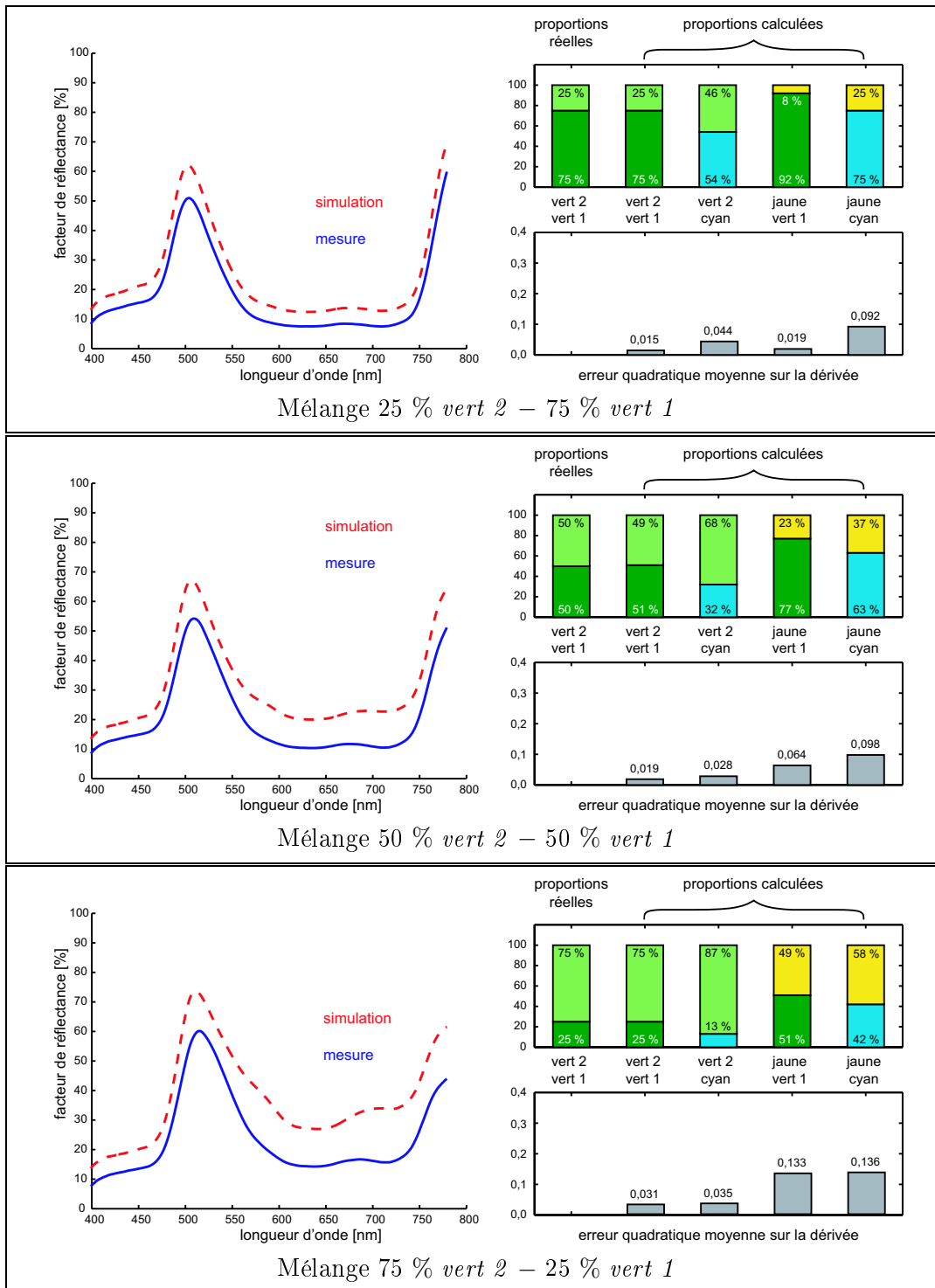


FIG. D.6 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches vert 2 et vert 1

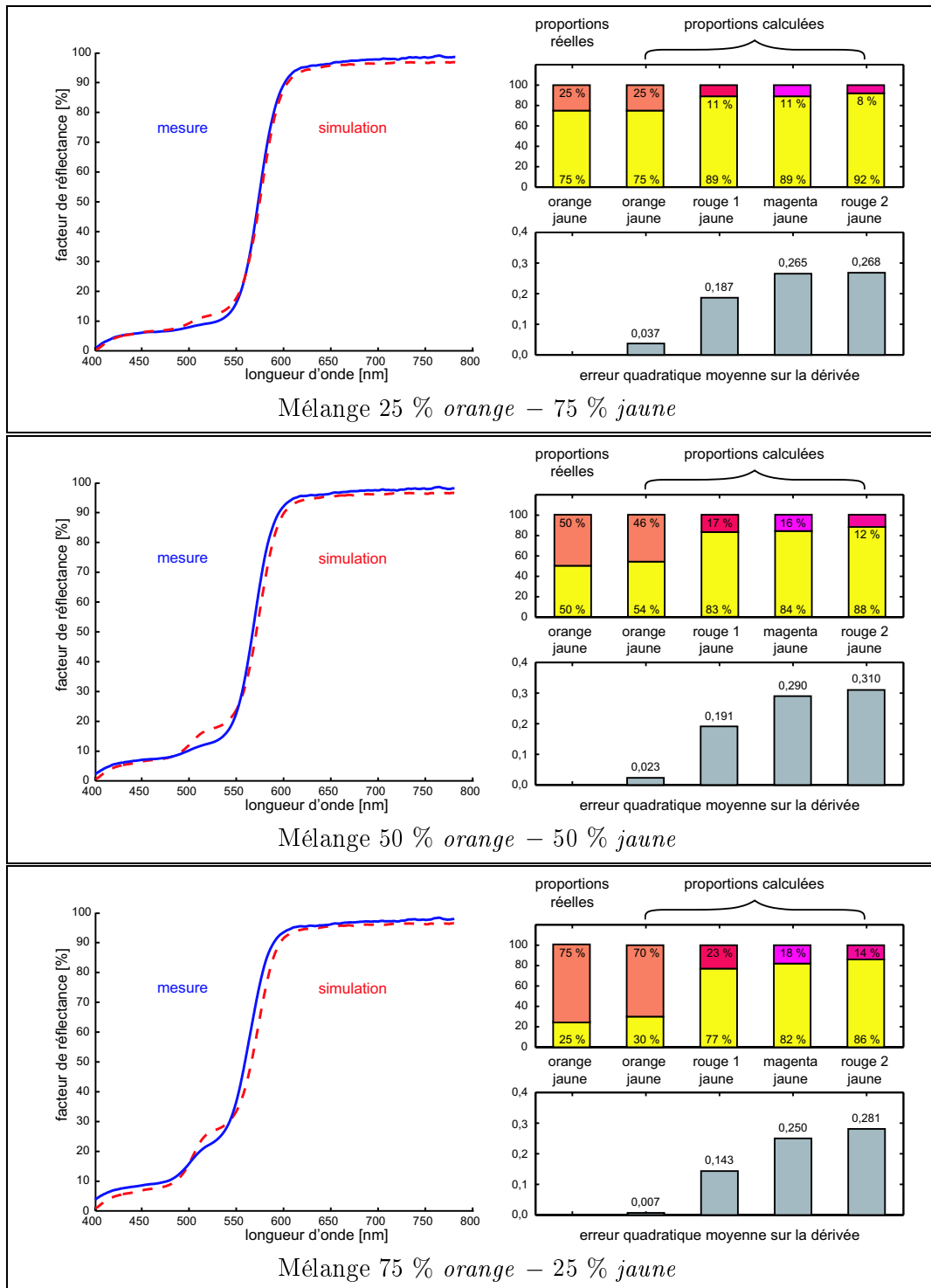


FIG. D.7 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches orange et jaune

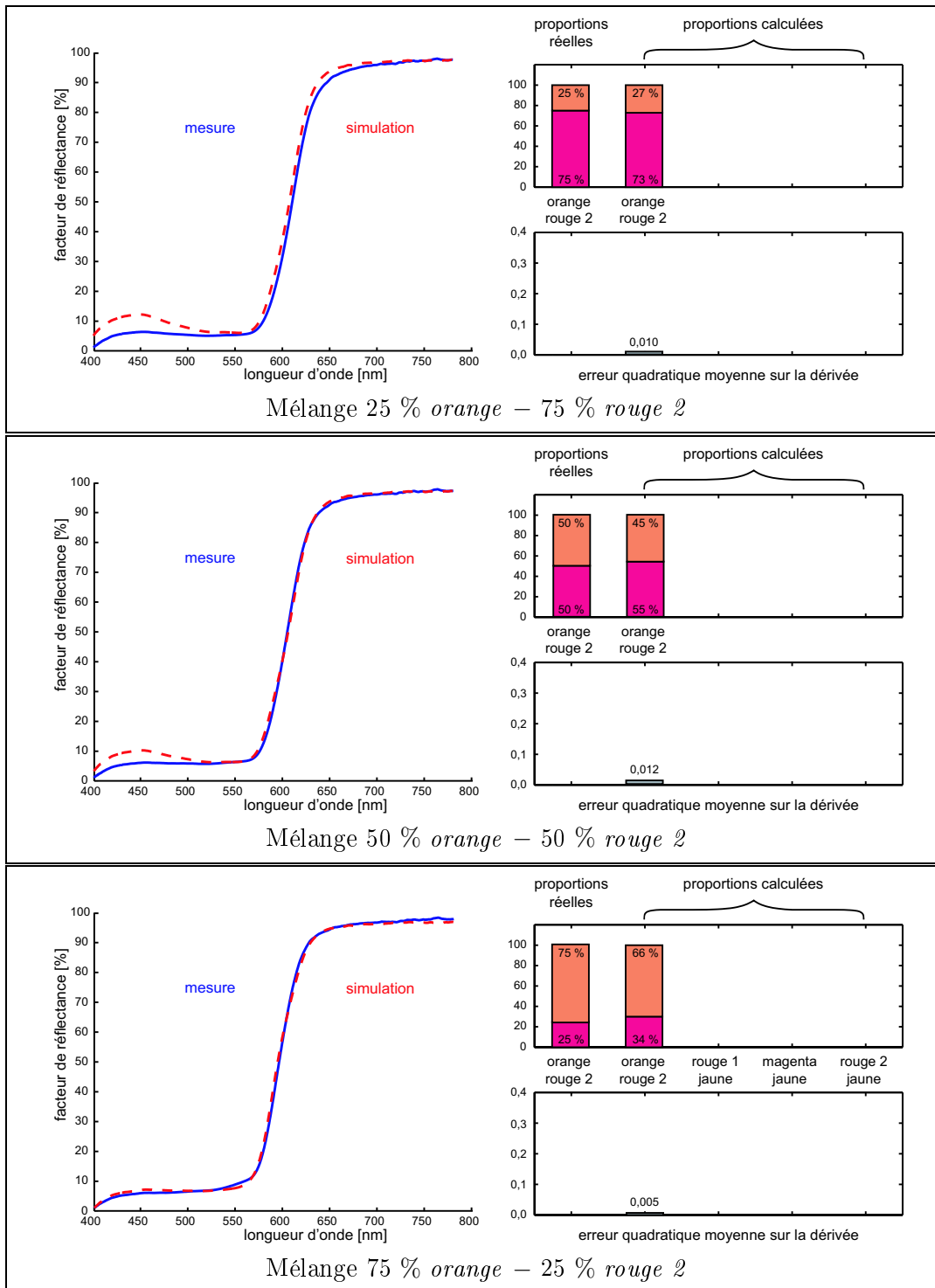


FIG. D.8 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches orange et rouge 2

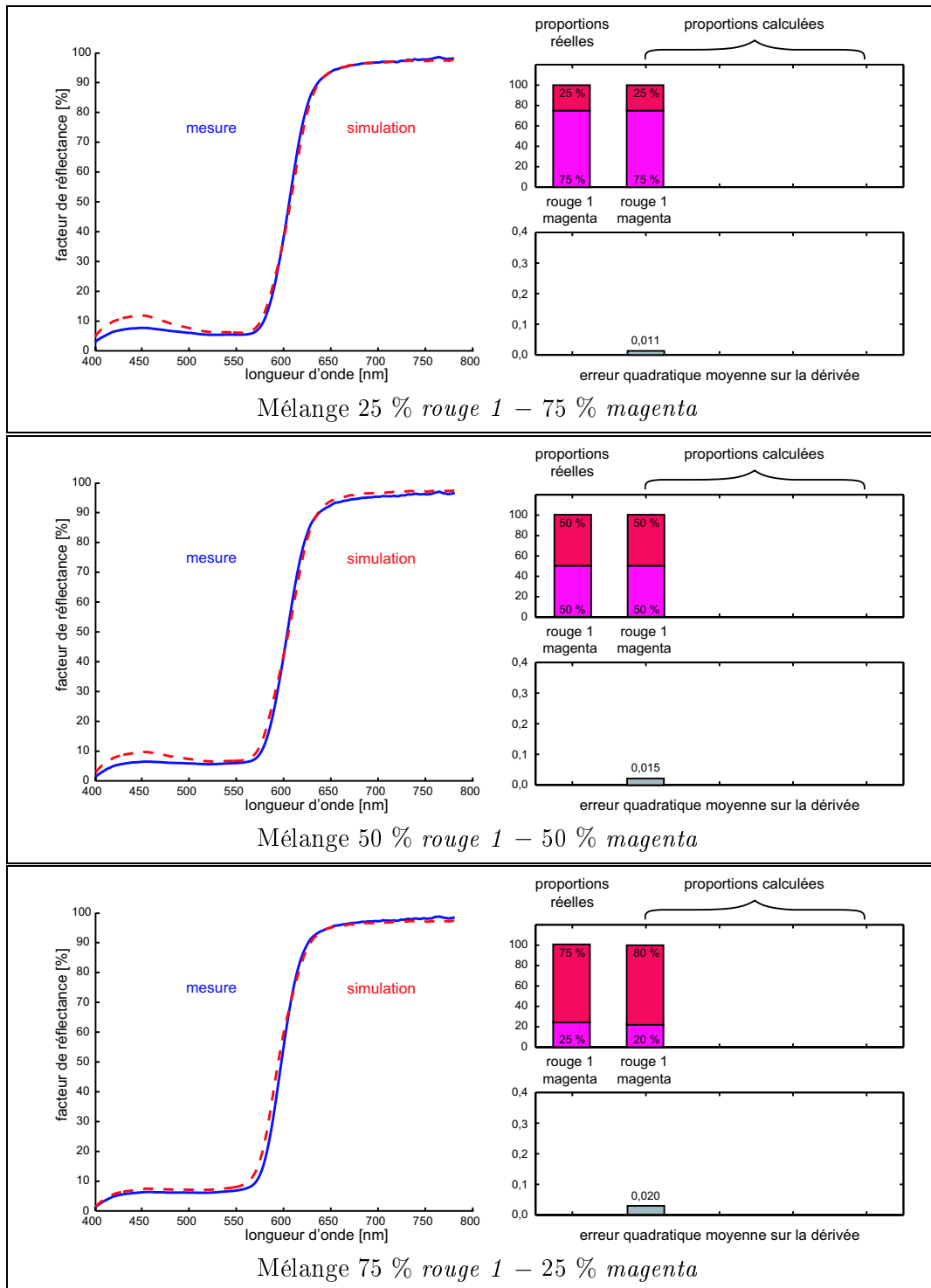


FIG. D.9 – Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges des gouaches rouge 1 et magenta



---

## Table des figures

---

I.1	Spectre du rayonnement électromagnétique . . . . .	10
I.2	Trajet d'un faisceau de lumière dans un matériau translucide . . . . .	12
I.3	Transition électronique induite par absorption d'un photon . . . . .	15
I.4	Géométries octaédrique (a) et tétraédrique (b) . . . . .	17
I.5	Allures tridimensionnelles des 5 orbitales $d$ . . . . .	18
I.6	Levée de dégénérescence des orbitales $d$ en environnement octaédrique	19
I.7	Éclatement du champ cristallin pour les orbitales $d$ en environnement tétraédrique (a) et octaédrique (b) . . . . .	21
I.8	Deux transitions électroniques par transfert de charge: <i>cation</i> $\rightarrow$ <i>ligand</i> (a) et <i>ligand</i> $\rightarrow$ <i>cation</i> (b) . . . . .	25
I.9	(a) Conversion des orbitales atomiques en orbitales moléculaires puis en bande d'énergie (d'après K. Nassau, [2]); (b) configuration des bandes dans un isolant électrique . . . . .	27
II.1	(a) Principales interactions entre le faisceau d'électron et un atome de la matière; (b) poire de diffusion . . . . .	61
II.2	(a) <i>Notre-Dame de Grasse</i> , Anonyme, Musée des Augustins (© C2RMF); (b) résultats d'une observation au MEB couplée à l'analyse élémentaire sur une coupe transversale de couche picturale (cf. S. Pagès-Camagna, 2001, [66]) . . . . .	62
II.3	Principe de la fluorescence des rayons X . . . . .	64
II.4	Principe de l'émission de rayons X induite par bombardement de protons	65
II.5	Principe de la rétrodiffusion élastique Rutherford . . . . .	66
II.6	Établissement de la relation de Bragg . . . . .	67
II.7	Diffractomètre en faisceau divergent (a) et en faisceau parallèle (b) . .	68
II.8	Modes de vibration d'une molécule de type $AX_2$ : 2 modes d'élongation et 4 modes de déformation . . . . .	71
II.9	Principe de la diffusion Raman . . . . .	73
II.10	Schéma d'un spectrophotomètre à sphère d'intégration . . . . .	75
II.11	Schéma de principe du gonio-spectrophotomètre du C2RMF . . . . .	77
II.12	(a) Fragment mural copte, collection privée (© C2RMF, Daniel Vi- gears); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	84

---

II.13 (a) <i>L'Adoration de l'Enfant</i> , par Le Maître du Retable de Saint-Barthélémy, Musée du Petit Palais, Paris (© C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	84
III.1 Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante; définition des grandeurs caractéristiques du modèle de Kubelka-Munk . . . . .	92
III.2 Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante; définition des grandeurs caractéristiques de l'ETR . . . . .	99
III.3 Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante; définition des grandeurs caractéristiques du modèle à 4 flux . . . . .	101
IV.1 Synthèses additive (a) et soustractive simple (b) . . . . .	113
IV.2 Coupe schématique d'une couche absorbante et diffusante; définition des grandeurs caractéristiques du modèle de Kubelka-Munk . . . . .	114
IV.3 Comparaison entre les spectres de réflectance de deux mélanges à 10 % de vermillon dans deux pigments blancs différents: du carbonate de calcium (a) et du blanc de plomb (b) . . . . .	118
IV.4 Mesures goniométriques sur des échantillons en poudre . . . . .	124
IV.5 Traitement des spectres de réflectance des mélanges hématite/carbonate de calcium . . . . .	126
IV.6 Traitement des spectres de réflectance des mélanges hématite/cendres vertes . . . . .	127
IV.7 (a) <i>Vierge de l'Annonciation</i> , Anonyme, Musée du Petit Palais, Avignon (1973, © C2RMF); (b) radiographie (1973, © C2RMF) . . . . .	130
IV.8 (a) <i>Vierge de l'Annonciation</i> , attribuée à Giovanni di Paolo, Musée du Petit Palais, Avignon (2001, © C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	130
IV.9 Schéma des couches picturales des carnations d'une peinture italienne du XV <sup>e</sup> siècle . . . . .	132
IV.10 Microphotographies de coupes transversales des prélèvements <i>CP 1467</i> et <i>CP 1510 A</i> réalisés dans le visage de la Vierge (© LRMF) . . . . .	132
IV.11 Coupes transversales de prélèvements dans des carnations . . . . .	134
IV.12 Traitement des images de coupes transversales . . . . .	135
IV.13 Traitement des spectres de réflectance des mélanges vermillon/blanc de plomb . . . . .	138
IV.14 Proportions de vermillon calculées grâce à la modélisation . . . . .	138
V.1 Spectres de réflectance des gouaches de référence . . . . .	150
V.2 Spectres de réflectance des gouaches de référence (suite) . . . . .	151
V.3 Coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) des trois gouaches primaires <i>jaune</i> , <i>magenta</i> et <i>cyan</i> . . . . .	157
V.4 Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges « couleurs secondaires » . . . . .	160

V.5	Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges « couleurs secondaires » (suite) . . . . .	161
V.6	Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches bleues . . . . .	162
V.7	Traitement des spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches bleues (suite) . . . . .	163
V.8	Identification spectrophotométrique des composants de la gouache <i>vert 1</i>	165
V.9	(a) Ambiguïté de l'identification; (b) coefficients d'absorption . . . . .	166
V.10	Spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches rouges . . . . .	169
VI.1	Nuanciers de Jean-Pierre Brazs (© C2RMF, Matthieu van Niel) . . . . .	180
VI.2	Nuancier <i>A</i> (© C2RMF, Matthieu van Niel) . . . . .	182
VI.3	Évolution du facteur de réflectance à 580 nm (a) et à 730 nm (b) en fonction de la quantité de pigments déposée . . . . .	182
VI.4	Comparaison entre les spectres de réflectance des zones $a_3$ (a) et $b_4$ (b)	183
VI.5	Équivalence de deux modèles . . . . .	185
VI.6	Traitement des spectres de réflectance pour la plaque <i>A</i> . . . . .	187
VI.7	Fentes insérées sur le trajet du faisceau . . . . .	190
VI.8	Traitement des diffractogrammes . . . . .	193
VI.9	Spectres de fluorescence X pour la plaque <i>A</i> ; comparaison des quantités de pigments obtenues par les différentes techniques pour la plaque <i>A</i> .	198
VI.10	Résultats du traitement des mesures spectrophotométriques sur l'ensemble des plaques . . . . .	201
VI.11	Représentation schématique d'une coupe de matière picturale au moment de l'étalement (a) et après absorption du liant par la couche inférieure (b) . . . . .	202
A.1	Spectre du rayonnement électromagnétique . . . . .	213
A.2	Transition électronique induite par absorption d'un photon . . . . .	213
A.3	(a) Principales interactions entre le faisceau d'électron et un atome de la matière; (b) poire de diffusion . . . . .	214
A.4	(a) <i>Notre-Dame de Grasse</i> , Anonyme, Musée des Augustins (© C2RMF); (b) résultats d'une observation au MEB couplée à l'analyse élémentaire sur une coupe transversale de couche picturale (cf. S. Pagès-Camagna, 2001, [66]) . . . . .	214
A.5	Principe de la fluorescence des rayons X . . . . .	215
A.6	Principe de l'émission de rayons X induite par bombardement de protons	215
A.7	Principe de la rétrodiffusion élastique Rutherford . . . . .	215
A.8	Principe de la diffusion Raman . . . . .	216
A.9	Schéma de principe du gonio-spectrophotomètre du C2RMF . . . . .	216
A.10	(a) Fragment mural copte, collection privée (© C2RMF, Daniel Vi-gears); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	217

A.11 (a) <i>L'Adoration de l'Enfant</i> , par Le Maître du Retable de Saint-Barthélémy, Musée du Petit Palais, Paris (© C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	217
A.12 Synthèses additive (a) et soustractive simple (b) . . . . .	218
A.13 (a) <i>Vierge de l'Annonciation</i> , Anonyme, Musée du Petit Palais, Avignon (1973, © C2RMF); (b) radiographie (1973, © C2RMF) . . . . .	218
A.14 (a) <i>Vierge de l'Annonciation</i> , attribuée à Giovanni di Paolo, Musée du Petit Palais, Avignon (2001, © C2RMF, Odile Guillon); (b) résultats de l'identification de pigments . . . . .	219
A.15 Microphotographies de coupes transversales des prélèvements <i>CP 1467</i> et <i>CP 1510 A</i> réalisés dans le visage de la Vierge (© LRMF) . . . . .	219
A.16 Traitement des images de coupes transversales . . . . .	220
A.17 Proportions de vermillon calculées grâce à la modélisation . . . . .	220
A.18 Gouaches de référence . . . . .	221
A.19 Coefficients d'absorption (a) et de diffusion (b) des trois gouaches primaires <i>jaune</i> , <i>magenta</i> et <i>cyan</i> . . . . .	221
A.20 Mélanges de la série « couleurs secondaires » . . . . .	222
A.21 Mélanges de la série « bleus composés » . . . . .	223
A.22 Mélanges de la série « rouges composés » . . . . .	224
A.23 (a) Ambiguïté de l'identification; (b) coefficients d'absorption . . . . .	225
A.24 Spectres de réflectance pour les mélanges de gouaches rouges . . . . .	225
A.25 Nuanciers de Jean-Pierre Brazs (© C2RMF, Matthieu van Niel) . . . . .	226
A.26 Nuancier <i>A</i> (© C2RMF, Matthieu van Niel) . . . . .	226
A.27 Représentation schématique d'une coupe de matière picturale au moment de l'étalage (a) et après absorption du liant par la couche inférieure (b) . . . . .	226
B.1 Transition électronique induite par absorption d'un photon . . . . .	228
B.2 Absorption dans un milieu non-diffusant . . . . .	231
B.3 Géométrie pour la diffusion de la lumière non-polarisée . . . . .	238
B.4 Propagation dans un milieu absorbant et diffusant . . . . .	240
D.1 Mélanges des gouaches <i>jaune</i> et <i>cyan</i> . . . . .	252
D.2 Mélanges des gouaches <i>jaune</i> et <i>magenta</i> . . . . .	253
D.3 Mélanges des gouaches <i>magenta</i> et <i>cyan</i> . . . . .	254
D.4 Mélanges des gouaches <i>vert 1</i> et <i>bleu</i> . . . . .	255
D.5 Mélanges des gouaches <i>cyan</i> et <i>bleu</i> . . . . .	256
D.6 Mélanges des gouaches <i>vert 2</i> et <i>vert 1</i> . . . . .	257
D.7 Mélanges des gouaches <i>orange</i> et <i>jaune</i> . . . . .	258
D.8 Mélanges des gouaches <i>orange</i> et <i>rouge 2</i> . . . . .	259
D.9 Mélanges des gouaches <i>rouge 1</i> et <i>magenta</i> . . . . .	260

---

## Liste des tableaux

---

I.1	Quinze mécanismes de production de couleur (d'après K. Nassau, [2]) .	13
I.2	Effets d'un degré de covalence croissant sur la couleur de composés ioniques à base de cadmium (a) et d'argent (b) . . . . .	24
I.3	Pigments dont la couleur est produite par transfert de charge . . . . .	26
II.1	Principales caractéristiques des techniques d'analyse usuelles des composants de la matière picturale . . . . .	87
IV.1	Résultats des calculs numériques pour les mélanges hématite/calcite en poudre . . . . .	126
IV.2	Résultats des calculs numériques pour les mélanges hématite/cendres vertes en poudre . . . . .	127
IV.3	Résultats des calculs numériques pour les mélanges vermillon/blanc de plomb en poudre . . . . .	139
V.1	Résultats des identifications réussies . . . . .	164
V.2	Identifications ambiguës . . . . .	166
VI.1	Quantités de pigments attendues . . . . .	181
VI.2	Structure cristallographique des cendres vertes pour l'affinement Rietveld	191
VI.3	Structure cristallographique du carbonate de calcium pour l'affinement Rietveld . . . . .	192
C.1	Caractérisation de la gouache de référence <i>jaune</i> . . . . .	245
C.2	Caractérisation de la gouache de référence <i>magenta</i> . . . . .	245
C.3	Caractérisation de la gouache de référence <i>cyan</i> . . . . .	246
C.4	Caractérisation de la gouache de référence <i>bleu</i> . . . . .	246
C.5	Caractérisation de la gouache de référence <i>vert 1</i> . . . . .	247
C.6	Caractérisation de la gouache de référence <i>vert 2</i> . . . . .	247
C.7	Caractérisation de la gouache de référence <i>orange</i> . . . . .	248
C.8	Caractérisation de la gouache de référence <i>rouge 1</i> . . . . .	248
C.9	Caractérisation de la gouache de référence <i>rouge 2</i> . . . . .	249
C.10	Caractérisation de la gouache de référence <i>sienne</i> . . . . .	249



---

## Bibliographie

---

- [1] C. Brandi. *Théorie de la Restauration*. (Traduction de C. Déroche parue en 2000) Monum, Éditions du patrimoine, Paris, (1963).
- [2] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*. John Wiley and Sons, New York, (1983).
- [3] Sir Isaac Newton. *Optics, or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light*. (Reprint based on the fourth edition, London 1730), Dover Publications, New York, (1952).
- [4] T.B. Brill. *Light: Its Interaction with Art and Antiquities*. Plenum Press, New York, (1980).
- [5] F. Viénot. La vision des couleurs : de la rétine au cerveau. In Centre Français de la Couleur, editor, *Couleur et monde vivant*, pages 39–48. Cité des Sciences de la Villette, Paris, (1994).
- [6] M. Imbert. Neurobiologie de la vision des couleurs. *Technè*, **9-10**, pp 122–133, (1999).
- [7] P. Parks. Colour in nature. In T. Lamb and J. Bourriau, editors, *Colour Art and Science*, pages 151–174. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [8] J. Gage. Colour and culture. In T. Lamb and J. Bourriau, editors, *Colour Art and Science*, pages 175–193. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [9] J. Lyons. Colour in language. In T. Lamb and J. Bourriau, editors, *Colour Art and Science*, pages 194–224. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [10] D. Bomford. Colour in nature. In T. Lamb and J. Bourriau, editors, *Colour Art and Science*, pages 7–30. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [11] É. Ravaud, J.P. Rioux et S. Loire. Changement de composition d'un pigment jaune peu connu. *Technè*, **7**, pp 99–102, (1998).
- [12] A. Pincas. *Le Lustre de la Main : Esprit, Matière et Techniques de la Peinture*. École Nationale Supérieure des Beaux-Arts, Paris et Erec éditeur, Puteaux, (1991).
- [13] R. Johnston-Feller. *Color Science in the Examination of Museum Objects*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, (2001).
- [14] G. Dupuis, M. Elias, M. Menu et L. Simonot. Mesure de la couleur. Couleurs, surfaces et pigment au C2RMF. *Technè*, **13-14**, pp 49–55, (2001).

- [15] P. Lanthony. Le daltonisme et la peinture. *Technè*, **9-10**, pp 113–121, (1999).
- [16] R. Sève. *Physique de la Couleur*. Éditions Masson, Paris, (1996).
- [17] M.E. Chevreul. *De la Loi du Contraste Simultané des Couleurs*. Léonce Laget Librairie-Éditeur, Paris, (1969).
- [18] G. Roque. *Art et Science de la Couleur*. Éditions Jacqueline Chambon, Nîmes, (1997).
- [19] J.W. Goethe. *Le Traité des Couleurs*. (Traduction française, édition originale : 1810), Triades, Paris, (2000).
- [20] F. Viénot. Le rendu de la couleur dans son contexte. *Technè*, **9-10**, pp 74–91, (1999).
- [21] G. Dupuis, M. Elias, and L. Simonot. Pigment identification by fiber-optics reflectance spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **56**, pp 1329–1336, (2002).
- [22] M. Bacci and M. Picollo. Non-destructive spectroscopic detection of cobalt (II) in paintings and glass. *Studies in Conservation*, **41**, pp 136–144, (1996).
- [23] P. Kubelka und L. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeit. Teck. Physik*, **12**, pp 593–601, (1931).
- [24] J.F. Bloch et L. Chagas. La couleur des papiers. In *École de Printemps 2001 : La Couleur des Matériaux*, pages 1–13. Conservatoire des Ocre et Pigments Appliqués, (2001).
- [25] J. Selb, L. Pottier, and A.C. Boccara. Nonlinear effects in acousto-optic imaging. *Optics Letters*, **27**, pp 918–920, (2002).
- [26] L. Vabre, A. Dubois, and A.C. Boccara. Thermal-light full-field optical coherence tomography. *Optics Letters*, **27**, pp 530, (2002).
- [27] S. Douté, W. Grundy, F. Devdeux, B. Schmitt, and O. Brissaud. Experimental study of visible and IR light reflection by planetary-like granular materials. *Geophysical Research Abstracts*, **5**, pp 12152, (2003).
- [28] B. Veihelmannn, R. Lang, K.M. Smith, D.A. Newnham, and W.J. van der Zande. Evaluation of spectroscopic databases of water vapor between 585 and 600 nm. *Geophysical Research Letters*, **29**, pp 1–4, (2002).
- [29] B. van Tiggelen and S. Skipetrov, editors. *Wave Scattering in Complex Media: from Theory to Application*, NATO Science Series. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2003).
- [30] L. Zuppiroli et M.N. Bussac. *Traité des Couleurs*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1983).
- [31] R.G. Burns. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory (Second Edition)*. Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [32] J.P. Jolivet. La couleur des solides. *B.U.P.*, **785**, pp 999–1027, (1996).
- [33] E. Fritsch. L'origine de la couleur dans les minéraux. In *École de Printemps 2001 : La Couleur des Matériaux*, pages 1–10. Conservatoire des Ocre et Pigments Appliqués, (2001).
- [34] P. Le Chanu. Dessin sous-jacent et histoire de l'art. *Technè*, **2**, pp 165–177, (1995).



- 
- [35] J. Maroger. *À la recherche des secrets des grands peintres*. Dessain et Tolra, Paris, (1986).
- [36] J. Petit, J. Roire et H. Valot. *Des liants et des couleurs pour servir aux artistes peintres et aux restaurateurs*. Erec éditeur, Puteaux, (1995).
- [37] J. Petit, J. Roire et H. Valot. *Encyclopédie de la Peinture I*. Erec éditeur, Puteaux, (1999).
- [38] E. Chalmin. Caractérisation des oxydes de manganèse en tant que pigment noir dans les peintures pariétales préhistoriques. *Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée*, (2003).
- [39] R.J. Gettens, E.W. Fitzhugh, and R.L. Feller. Calcium carbonate whites. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 203–226. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [40] R.J. Gettens, H. Kühn, and W.T. Chase. Lead white. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 67–82. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [41] M. Laver. Titanium dioxide whites. In E. W. Fitzhugh, editor, *Artists' Pigments III: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 295–339. Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [42] H. Kühn. Zinc white. In R.L. Feller, editor, *Artists' Pigments I: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 169–186. Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [43] R.J. Gettens and E.W. Fitzhugh. Azurite and blue verditer. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 23–36. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [44] S. Pagès. Propriétés physico-chimiques d'un pigment vert synthétique égyptien. Couleur, structure, recherche des techniques d'élaboration. *Thèse de Doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée*, (1999).
- [45] J. Petit, J. Roire et H. Valot. Bleu de phtalocyanine. In J. Petit, J. Roire et H. Valot, editor, *Encyclopédie de la Peinture I*, pages 389–396. Erec éditeur, Puteaux, (1999).
- [46] B.H. Berrie. Prussian blue. In E. W. Fitzhugh, editor, *Artists' Pigments III: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 191–211. Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [47] J. Plesters. Ultramarine blue, natural and artificial. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 37–66. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [48] B. Mühlethaler and J. Thissen. Smalt. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 113–130. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [49] S. Rees Jones. The changed appearance of oil paintings due to increased transparency. *Studies in Conservation*, **36**, pp 151–155, (1991).
-

- [50] R. Giovanoli and B. Mühlethaler. Investigation of discoloured smalt. *Studies in Conservation*, **15**, pp 37–44, (1970).
- [51] R.J. Gettens and E.W. Fitzhugh. Malachite and green verditer. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 183–202. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [52] C.A. Grissom. Green earth. In R.L. Feller, editor, *Artists' Pigments I: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 141–168. Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [53] Cennino Cennini. *Il libro dell'arte*. (Réédition d'après l'original de 1390), Neri Pozza Editore, Vicenza, (2001).
- [54] H. Kühn. Verdigris and copper resinate. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 131–158. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [55] M. Gunn, G. Chottard, E. Rivière, J.J. Girerd, and J.C. Chottard. Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media. *Studies in Conservation*, **47**, pp 12–23, (2002).
- [56] I. Fielder and M. Bayard. Emerald green and scheele's green. In E. W. Fitzhugh, editor, *Artists' Pigments III: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 219–256. Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [57] R. Newman. Chromium oxide and hydrated chromium oxide. In E. W. Fitzhugh, editor, *Artists' Pigments III: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 273–278. Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [58] I. Fielder and M. Bayard. Cadmium yellows, oranges and reds. In R.L. Feller, editor, *Artists' Pigments I: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 65–108. Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [59] H. Kühn and M. Curran. Chrome yellow and other chromate pigments. In R.L. Feller, editor, *Artists' Pigments I: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 187–218. Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [60] H. Kühn. Lead-tin yellow. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 83–112. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [61] M.P. Pomiès. Pigments rouges préhistoriques : goëthite chauffée ou hématite nano-cristalline naturelle? *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, (1997).
- [62] E.W. Fitzhugh. Orpiment and realgar. In E. W. Fitzhugh, editor, *Artists' Pigments III: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 47–66. Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [63] E.W. Fitzhugh. Red lead and minium. In R.L. Feller, editor, *Artists' Pigments I: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 109–140. Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [64] R.J. Gettens, R.L. Feller, and W.T. Chase. Vermilion and cinnabar. In A. Roy, editor, *Artists' Pigments II: A Handbook of their History and Characteristics*, pages 159–182. Oxford University Press, Oxford, (1993).

- 
- [65] J.I. Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (Second Edition)*. New York Plenum Press, New York, (1992).
- [66] S. Pagès-Camagna. Notre Dame de Grasse, Anonyme, 1430, Musée des Augustins. *Rapport d'étude C2RMF*, **R2902**, (2001).
- [67] B. Kanngießer, W. Malzer, and I. Reiche. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis setup: First archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **221**, pp 259–264, (2003).
- [68] M. Menu, T. Calligaro, and J. Salomon. The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **45**, pp 610–614, (1990).
- [69] T. Calligaro, J.D. MacArthur, and J. Salomon. An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **109-110**, pp 125–128, (1996).
- [70] T. Calligaro, J.C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon, and J. Salomon. Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **161-163**, pp 328–323, (1999).
- [71] C. Neelmeijer, W. Wagner, and H.P. Schramm. Depth-resolved ion beam analysis of objects of art. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **118**, pp 338–345, (1996).
- [72] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, M. Martnot, M. Schreiner, T. Tuurnala, and G. Weber. Paintings: a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-Ray Spectrometry*, **29**, pp 101–110, (2000).
- [73] L. Simonot. Étude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Application à l'effet visuel des glacis et des vernis. *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, (2002).
- [74] L. Simonot, A. Zobelli, M. Elias, J. Salomon, and J.C. Dran. Microscopic observation and ion beam analyses of pigment distribution in painting glazes. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, **21**, pp 35–48, (2003).
- [75] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**, pp 65–71, (1969).
- [76] P. Walter, P. Martinetto, G. Tsoucaris, R. Bréniaux, M.A. Lefebvre, G. Richard, J. Talabot, and E. Dooryhee. Making make-up in ancient egypt. *Nature*, **397**, pp 483–484, (1999).
- [77] A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, L. Stefani, and E. Buzzegoli. Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings. *Studies in Conservation*, **44**, pp 39–48, (1999).
- [78] M. Fabbri, M. Picollo, S. Porcinal, and M. Bacci. Mid-infrared fiber-optics reflectance spectroscopy: a noninvasive technique for remote analysis of painted layers. Part I: Technical setup. *Appl. Spectrosc.*, **55**, pp 420–427, (2001).
- [79] M. Fabbri, M. Picollo, S. Porcinal, and M. Bacci. Mid-infrared fiber-optics reflectance spectroscopy: a noninvasive technique for remote analysis of painted
-

- layers. Part II: Statistical analysis of spectra. *Appl. Spectrosc.*, **55**, pp 428–433, (2001).
- [80] S. Colinart, M.F. Aubert et R. Cortopassi. Peinture à l'encaustique, un portrait du Fayoum. *Technè*, **7**, pp 45–48, (1998).
- [81] V. Asensi Amorós, S. Colinart, M. Fabre, C. Gras, H. Guichard, D. Jaunard et S. Watelet. Les portraits funéraires égyptiens du musée des Beaux-Arts de Dijon. *Technè*, **13-14**, pp 119–130, (2001).
- [82] S. Colinart, S. Grappin-Wsevoljsky et C. Matray. La cire punique, étude critique des recettes antiques et de leur interprétation. Application aux portraits du Fayoum. In *Actes du Congrès ICOM-CC*, pages 213–220, (1999).
- [83] M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, and O. Decavallas. Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry*, **43**, pp 549–569, (2001).
- [84] I.M. Bell, R.J.H. Clark, and P.J. Gibbs. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments. *Spectrochimica Acta A*, **53**, pp 2159–2179, (1997).
- [85] S. Pagès-Camagna, S. Colinart, and C. Coupry. Fabrication processes of archaeological egyptian blue and green pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy. *J. Raman Spectros.*, **30**, pp 313–317, (1999).
- [86] G. Wyszecki and W.S. Stiles. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*. John Wiley and Sons, New York, (1982).
- [87] H. Grassmann. Zur Theorie der Farbenmischung. *Ann. Phys. Chem.*, **89**, pp 69–84, (1853).
- [88] G. Talsky and M. Ristic-Solajic. High-resolution higher-order derivative spectrophotometry for identification and estimation of synthetic organic pigments in artists' paints. *Analytica Chimica Acta*, **196**, pp 123–134, (1987).
- [89] M. Picollo, M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, B. Radicatti, and L. Stefani. Fiber-optics reflectance spectroscopy: A non-destructive tool for the analysis of works of art. In S. Martelluci, A.N. Chester, and A.G. Mignani, editors, *Optical Sensors and Microsystems: New Concepts, Materials, Technologies*, page 259. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2000).
- [90] M. Leona and J. Winter. Fiber-optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings. *Studies in Conservation*, **46**, pp 153–162, (2001).
- [91] R. Schwarz und H. Piening. VIS-Spektroskopie zur Farbanalyse. *Restauro*, **7**, pp 538–541, (2001).
- [92] Y. Le Grand. *Optique Physiologique*. Éditions Masson, Paris, (1972).
- [93] A. Chiron et M. Menu. La couleur des œuvres d'art. *Technè*, **9-10**, pp 161–171, (1999).
- [94] G. Casu, A. Chiron, H. Lassale et M. Menu. Analyse de la couleur à partir de quatre tableaux de Fernand Léger. *Technè*, **9-10**, pp 92–105, (1999).

- 
- [95] M. Genetay. *La coloration des matériaux*. Hermes Science Publications, Paris, (2000).
- [96] S.P. Best, R.J.H. Clark, M.A.M. Daniels, C.A. Porter, and R. Withnall. Identification by Raman microscopy and visible reflectance spectroscopy of pigments on an Icelandic manuscript. *Studies in Conservation*, **40**, pp 31–40, (1995).
- [97] B. Guineau. Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using Raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer. *Studies in Conservation*, **34**, pp 38–44, (1989).
- [98] M. Elias, G. Dupuis, L. Simonot et M. Menu. Mesure de la couleur : Couleurs, textures et surfaces des œuvres d'art. In *13th Triennial ICOM-CC Meeting*, pages 419–425. ICOM Committee for Conservation, (2002).
- [99] M. Bacci, M. Picollo, S. Porcinai, and B. Radicati. Image spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings. *Environ. Sci. Tech.*, **34**, pp 2859–2865, (2000).
- [100] M. Elias and M. Menu. Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range. *Opt. Com.*, **180**, pp 191–198, (2000).
- [101] L. Simonot and M. Elias. Color change due to surface state modification. *Col. Res. Appl.*, **28**, pp 45–49, (2003).
- [102] E.R. de la Rie. The influence of varnishes on the appearance of paintings. *Studies in Conservation*, **32**, pp 1–13, (1987).
- [103] M. Elias, L. Simonot, and M. Menu. Bidirectionnal reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer. *Opt. Com.*, **191**, pp 1–7, (2001).
- [104] L. Simonot. La peinture est bleue comme une orange. *Technè*, **15**, pp 93–99, (2002).
- [105] A. Shuster. Radiation through a foggy atmosphere. *Astrophysical Journal*, **21**, pp 1–22, (1905).
- [106] P. Kubelka. New contribution of the optics of intensely light-scattering materials. *J. Opt. Soc. Am. A*, **38**, pp 448–457, (1948).
- [107] C. Witz. Étude des propriétés optiques des sulfures de terres rares et de leur utilisation en tant que pigments dans les milieux hétérogènes diffusants. *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, (1995).
- [108] J.L. Saunderson. Calculation of the color of pigmented plastics. *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, pp 727–736, (1942).
- [109] E.L. Cairns, D.A. Holtzen, and D.L. Spooner. Determining absorption and scattering constants for pigments. *Col. Res. Appl.*, **1**, pp 174–180, (1976).
- [110] F.W. Billmeyer and D.H. Alman. Exact calculation of Fresnel reflection coefficients for diffuse light. *J. Color and Appearance*, **2**, pp 36–42, (1973).
- [111] P. Callet. *Couleur-Lumière, Couleur-Matière*. Diderot Éditeur, Arts et Sciences, Paris, (1998).
-

- [112] S.Q. Duntley. The optical properties of diffusing materials. *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, pp 61–70, (1942).
- [113] T. Burger, J. Kuhn, R. Caps, and J. Fricke. Quantitative determination of the scattering and absorption coefficients from diffuse reflectance and transmittance measurements: Applications to pharmaceutical powders. *Appl. Spectrosc.*, **51**, pp 309–317, (1997).
- [114] T. Burger, H.J. Ploss, J. Kuhn, S. Ebel, and J. Fricke. Diffuse reflectance and transmittance spectroscopy for the quantitative determination of scattering and absorption coefficients in quantitative powder analysis. *Appl. Spectrosc.*, **51**, pp 1323–1329, (1997).
- [115] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, New York, (1960).
- [116] J.J. Joshi, D.B. Vaidya, and H.S. Shah. Application of multi-flux theory based on Mie scattering to the problem of modeling the optical characteristics of colored pigmented paint films. *Col. Res. and Appl.*, **26**, pp 234–245, (2001).
- [117] P.S. Mudgett and L.W. Richards. Multiple scattering calculations for technology. *Appl. Opt.*, **10**, pp 1485–1502, (1971).
- [118] K. Stamnes, S.C. Tsay, W. Wiscombe, and K. Jayaweera. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.*, **27**, pp 2502–2509, (1988).
- [119] M. Elias and G. Elias. New and fast calculation for incoherent multiple scattering. *J. Opt. Soc. Am. A*, **19**, pp 894–901, (2002).
- [120] B. Maheu, J.N. Letouzan, and G. Gouesbet. Four-flux models to solve the scattering transfer equation. *Appl. Opt.*, **23**, pp 3353–3362, (1984).
- [121] B. Maheu and G. Gouesbet. Four-flux models to solve the radiative transfer equation: Special cases. *Appl. Opt.*, **25**, pp 1122–1128, (1986).
- [122] B. Maheu, J.P. Britton, and G. Gouesbet. Four-flux models and a Monte-Carlo code: Comparison between two simple complementary tools for multiple scattering calculations. *Appl. Opt.*, **28**, pp 22–24, (1989).
- [123] B.J. Brinkworth. Interpretation of the Kubelka-Munk coefficients in reflection theory. *Appl. Opt.*, **11**, pp 1434–1435, (1972).
- [124] L.E. McNeil and R.H. French. Multiple scattering from rutile particles. *Acta Materialia*, **48**, pp 4571–4576, (2000).
- [125] L.E. McNeil and R.H. French. Light scattering from red particles: Multiple scattering in a strongly absorbing system. *J. Appl. Phys.*, **89**, pp 283–293, (2001).
- [126] A. Lee. Seurat and science. *Art History*, **10**, pp 203–226, (1987).
- [127] J. Gage. The technique of seurat: a reappraisal. *The Art Bulletin*, **69**, pp 448–454, (1987).
- [128] F.W. Billmeyer and M. Saltzman. *Principles of Color Technology, Second Edition*. John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [129] D.R. Duncan. The colour of pigment mixtures. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **32**, pp 727, (1949).

- 
- [130] G. Champetier et H. Rabaté. *Physique de Peintures, Vernis et Pigments*. Dunod, Paris, (1962).
- [131] H.R. Davidson, H. Hemmendinger, and J.L.R. Landry. A systeme of international colour control for the textile industry. *J. Soc. Dyers. Colour.*, **79**, pp 38–40, (1963).
- [132] H.R. Davidson and H. Hemmendinger. Color prediction using the two-constant turbid-media theory. *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, pp 1102–1109, (1966).
- [133] R.S. Berns, J. Krueger, and Michael Swicklik. Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrophotometry. *Studies in Conservation*, **47**, pp 46–61, (2002).
- [134] J. Ackerman. On early Renaissance colour theory and practice. In H.A. Milon, editor, *Studies in Italian Art and Architecture*, pages 11–40. Cambridge University Press, Cambridge, (1980).
- [135] D. Bomford, J. Dunkerton, D. Gordon, and A. Roy. Art in the making: Italian painting before 1400. *National Gallery Publications*, (1989).
- [136] M. Hall. *Colour and Meaning: Practice and Theory in Renaissance Painting*. Cambridge University Press, Cambridge, (1992).
- [137] E. Martin et E. Ravaud. La radiographie des peintures de chevalet. *Technè*, **2**, pp 158–164, (1995).
- [138] J.P. Rioux et S. Delbourgo. Madone (copie de S. Martini), Musée du Petit Palais. *Rapport d'étude LRMF*, **R807**, (1975).
- [139] E. Martin et S. Bergeon. Des bleux profonds chez les Primitifs italiens. *Technè*, **4**, pp 74–89, (1996).
- [140] B. Guineau et P. Roger. Couleurs composées anciennes associant pigments minéraux et pigments organiques. In *École de Printemps 2000: La Couleur des Matériaux*, pages 61–76. Conservatoire des Ogres et Pigments Appliqués, (2000).
- [141] P. Garcia. *Les métiers du peintre*. Dessain et Tolra, Paris, (1990).
- [142] T. Ida. Model peak profile functions for powder diffractometry as convolutions with instrumental functions. *Rigaku Journal*, **19**, pp 47–56, (2002).
- [143] F. Zigan, W. Joswig, H.U. Schuster und S.A. Mason. Verfeinerung der Struktur von Malachit durch Neutronbeugung. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie*, **145**, pp 412–426, (1977).
- [144] H. Chessin, W.C. Hamilton, and B. Post. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. *Acta Crystallographica*, **18**, pp 689–693, (1965).
- [145] A.A. Markowitz. X-ray physics. In R. Van Grieken and A.A. Markowitz, editors, *Handbook on X-ray Spectrometry: Methods and Techniques*. M. Dekker Inc, New York, Basel, Hong Kong, (1992).
- [146] E. Okada and D.T. Delpy. Near-infrared light propagation in an adult head model. I. Modeling of low-level scattering in the cerebrospinal fluid layer. *Appl. Opt.*, **42**, pp 2906–2914, (2003).
-

- [147] P. Emmel. Nouvelle formulation du modèle de Kubelka-Munk avec application aux encres fluorescentes. In *École de Printemps 2000: La Couleur des Matériaux*, pages 87–96. Conservatoire des Ocre et Pigments Appliqués, (2000).
- [148] F. Xu, H.E. Pudavar, P.N. Prasad, and D. Dickensheets. Confocal enhanced optical coherence tomography for nondestructive evaluation of paints and coatings. *Optics Letters*, **24**, pp 1808–1812, (1999).
- [149] A. Dubois, L. Vabre, A.C. Boccara, and E. Beurepaire. High-resolution full-field optical coherence tomography with a Linnik microscope. *Applied Optics*, **41**, pp 805–812, (2002).
- [150] G. Thomson. The penetration of radiation into old paint films. *National Gallery Technical Bulletin*, **3**, pp 25–30, (1979).
- [151] E.L. Williams, E. Grosjean, and D. Grosjean. Exposure of artists' colorants to airborne formaldehyde. *Studies in Conservation*, **37**, pp 37–47, (1992).
- [152] D.G. Duff, R.S. Sinclair, and D.S. Stirling. Light-induced colour changes of natural dyes. *Studies in Conservation*, **22**, pp 161–171, (1977).
- [153] P.M. Whitmore, V.G. Colaluca, and H.R. Morris. The light bleaching of discolored films of an acrylic artists' medium. *Studies in Conservation*, **47**, pp 228–238, (2002).
- [154] J.P. Mohen. Qu'attendre d'une science des matériaux de l'art? *Technè*, **7**, pp 7–9, (1998).
- [155] J.J. Greffet. *Cours d'Électromagnétisme*. Cours photocopié de l'École Supérieure d'Optique, (1998).
- [156] J.L. Meyzonnette et T. Lépine. *Cours de Radio-photométrie*. Cours photocopié de l'École Supérieure d'Optique, (1999).
- [157] H.C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles (Second Edition)*. Dover Publications, New York, (1981).
- [158] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Interscience, New York, (1983).
- [159] N. Sonoda, J.P. Rioux et A.R. Duval. Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes II. Pigments organiques et matière picturale. *Studies in Conservation*, **38**, pp 99–127, (1993).
- [160] J. Petit, J. Roire et H. Valot. *Encyclopédie de la Peinture II*. Erec éditeur, Puteaux, (2002).