Les spectroscopies vibrationnelles portables pour l'art et l'archéologie

De l'acquisition des spectres aux stratégies avancées de traitement des données

Céline Daher

Centre de Recherche sur la Conservation (CRC),
Muséum national d'Histoire naturelle, CNRS, Ministère de la Culture,
36 rue Geoffroy Saint Hilaire, 75005 Paris, France

Introduction

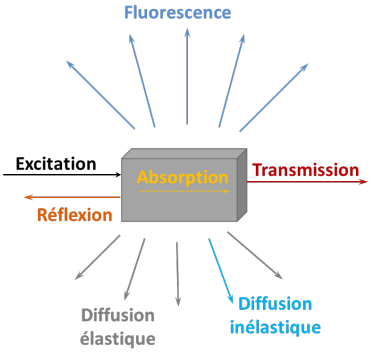


FIGURE 1 – Phénomènes pouvant être observés suite à une interaction rayonnement-matière. En rouge, orange et jaune les phénomènes qui peuvent être observés en IR, et en bleu les phénomènes observés en Raman.

Une des manières d'analyser un matériau, autrement dit de sonder la matière, nécessite l'emploi d'un rayonnement qui, par interaction avec cette dernière, provoque différents phénomènes mesurables (Figure 1). Les spectroscopies Raman et infrarouge

par transformée de Fourier (FTIR) font intervenir des rayonnements dont les énergies sont proches des énergies de vibration des molécules. Ces rayonnements sont dans le domaine du visible (Raman) et de l'infrarouge (Raman et FTIR). Cependant, elles font recours à deux phénomènes d'interaction distincts entraînant des subtilités quant aux signatures vibrationnelles résultantes. En spectroscopie infrarouge où la source est polychromatique, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman où la source est un laser monochromatique, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et qui peut être masquée par la fluorescence des matériaux induite par le rayonnement visible.

Depuis maintenant plus de trente ans, les spectroscopies Raman [1] et infrarouge [2] sont utilisées dans le domaine du patrimoine, la première plus répandue pour l'analyse de composés minéraux comme des pigments, des minéraux, des verres ou des produits de corrosion [3, 4] et la seconde pour l'étude de substances organiques [5, 6]. Depuis les années 1990, des sources laser dans le proche infrarouge (785 et 1064 nm) n'excitant pas (ou peu) la fluorescence sont disponibles, et l'utilisation de techniques interférométriques est possible, ouvrant la spectroscopie Raman à l'étude des substances organiques [7].

Ce travail présente succinctement les spectroscopies Raman et infrarouge portables, en mettant en avant les critères importants pour guider le choix de l'appareil, et en insistant sur les contraintes liées à la mise en place des analyses sur site. Puis, en se basant sur une revue bibliographique intégrant des travaux reconnus mais aussi de récentes avancées, les prétraitements des données vibrationnelles sont expliqués, et les approches mathématiques et statistiques permettant d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres sont détaillées et critiquées.

1 Spectromètres portables : mise en œuvre et contraintes de terrain

1.1 Les spectroscopies portables, les critères essentiels

La miniaturisation des appareils a permis non seulement de s'affranchir des contraintes géométriques des instruments de laboratoire, mais surtout d'aller sur le terrain avec des spectromètres dits portables. En spectroscopie Raman, il existe un certain nombre de systèmes développés qui ont été récemment décrits et classés dans la littérature en fonction de leurs dimensions et leur portabilité [8, 9]. Ils comprennent un spectromètre dispersif dont le réseau est fixe, une source unique et un détecteur de type CCD (*charge coupled device*).

Les plus grands (typiquement 1 m^3 et 20 kg, toutes pièces confondues) fonctionnent grâce à un système de fibres optiques déportées au bout desquelles se trouve une tête de mesure [10] ; et les plus petits tiennent littéralement dans la paume d'une main (dits *palm*). Certaines études présentent des comparatifs entre instruments portables et discutent les paramètres spécifiques à leur utilisation en archéométrie [11-14]. Ces paramètres peuvent être propres à l'appareil (par exemple la possibilité de régler la

puissance du laser, la rapidité d'analyse, la taille de la zone d'analyse, la gamme spectrale) ; ou liés à l'ensemble du dispositif (poids, positionnement de la tête de mesure, environnement de travail, etc.). Il est bien souvient difficile de satisfaire l'ensemble des caractéristiques requises par un seul spectromètre, un compromis entre les possibilités existantes et les besoins réels est alors nécessaire. Le critère essentiel est celui de la longueur d'onde du laser, dont le choix dépend principalement des matériaux étudiés. Les premiers spectromètres Raman portables possèdent des lasers qui émettent à 532 nm (diode Nd : YAG). Cette longueur d'onde dans le domaine du visible se prête plus à l'analyse de matières minérales (roches, verres, pigments). Mais il existe maintenant des spectromètres portables équipés de systèmes dispersifs optimisés pour des excitations dans le proche infrarouge, à 785 nm (diode GaAlAs) et 1064 nm (Nd : YAG doublé). Ces derniers permettent d'analyser des matériaux organiques tout en limitant les phénomènes de fluorescence. Diverses applications sont mentionnées dans la littérature, comme l'étude des matériaux de traitement des façades de monuments historiques [15], et sur des minéraux organiques [16] mais également dans le domaine de la criminalistique [17]. Cependant, le système de détection associé à ces longueurs d'onde restreint la gamme spectrale. En effet, l'efficacité des caméras CCD est fortement réduite dès 950 nm (soit environ 2000 cm^{-1}) réduisant ainsi les possibilités d'analyse. Les problèmes liés à la fluorescence de composés organiques sont discutés plus en détails dans la partie 2.2.

Un autre critère important est la possibilité d'ajuster la puissance du laser afin d'éviter tout échauffement et/ou modification chimique des matériaux d'étude. Un choix judicieux du temps d'analyse et du nombre d'accumulations peut permettre de travailler à des puissances faibles tout en obtenant des spectres avec un bon rapport signal sur bruit. Un grand nombre d'études nécessite des analyses précises sur des petites surfaces : l'utilisation d'objectifs avec des grossissements différents permet de s'adapter au mieux à chaque cas d'étude.

Pour la spectroscopie FTIR, le développement de spectromètres portables avec des accessoires modulables a permis l'exploitation de différents modes d'analyse (Figure 2) comme la réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance* – ATR) ou la réflexion diffuse et/ou spéculaire, qui peuvent être adaptés à une majorité de matériaux : transparents, opaques, lisses, rugueux, etc. L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, Ge, ZnSe, etc.) en contact avec l'échantillon à analyser. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde « évanescente » qui peut exciter les modes de vibration du matériau et donner lieu à une absorption. La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon joue un rôle fondamental sur la qualité du spectre : un mauvais contact réduit la réflexion totale atténuée et favorise des artéfacts comme des lignes de base irrégulières et gène l'observation de bandes vibrationnelles. Les analyses par réflexion diffuse et/ou spéculaire peuvent se faire sans contact. La réflexion spéculaire, contrairement à la réflexion diffuse qui se propage dans toutes les directions, correspond à une réflexion unique à la surface du matériau [18-20]. Elle implique donc certaines contraintes sur la qualité de l'interface : l'échantillon doit être préférentiellement lisse et réfléchissant alors que la réflexion diffuse est adaptée à tout autre type de matériaux diffusants type pigments, poudres, roches, etc.

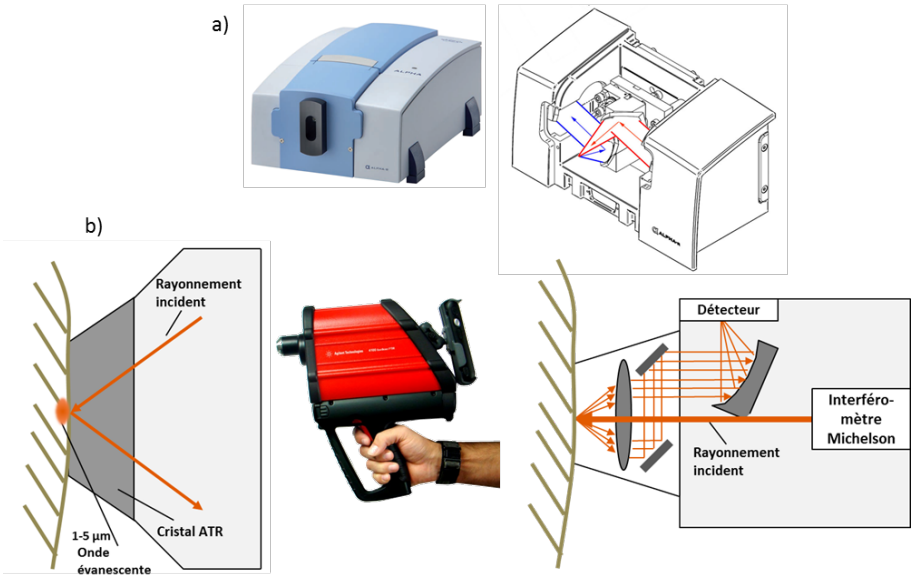


FIGURE 2 – Présentation de deux spectromètres IR portables avec des schémas descriptifs des différents modes d'analyse : (a) réflexion spéculaire, (b) ATR (gauche) et réflexion diffuse (droite).

L'ensemble de ces développements permet des mesures *in situ* à l'aide d'appareils portables, en privilégiant ainsi une approche totalement non destructive (sans prélèvement) pour les objets du patrimoine et offre la possibilité d'étudier des œuvres inestimables ou impossibles à déplacer.

1.2 Sur le terrain

Les contraintes liées aux analyses sur site sont différentes lorsqu'il s'agit de travailler dans les galeries ou les réserves d'un musée, ou s'il est question de déplacement sur des sites archéologiques. Dans le premier cas, la présence de courant électrique, de matériel de travail (tables, chaises, etc.) facilite grandement la mise en œuvre des dispositifs d'analyse. La problématique est plus complexe dans le cas d'analyse en extérieur. En effet, même si les sites sont approchables par des véhicules, il y a souvent une partie du transport qui se fait à pied. Il faut donc tenir compte du poids et du volume des spectromètres – bien que miniaturisés – ainsi que du reste des équipements : trépieds, ordinateurs, batteries voire même générateur électrique [21].

En fonction du lieu d'analyse (terrain plus ou moins accidenté), le positionnement des appareils et têtes de mesure peut s'avérer délicat. L'analyse de peintures murales [22], ou des traitements des pierres de bâtiments historiques [15] sont des exemples où les conditions permettent des mesures à l'aide de trépieds. Les peintures pariétales dans des grottes difficilement accessibles sont plus complexes à appréhender, et des solutions sont improvisées : bandes adhésives, contrepoids, analyse à bout de bras, etc. [14, 21]. Malgré cette instabilité de l'équipement, l'intégration d'une caméra permet

la localisation précise du point d'analyse. Pour la spectroscopie Raman, la lumière extérieure (lumière solaire ou néons) peut parasiter les spectres : l'emploi d'un tissu noir opaque [23] permet de s'affranchir de ces artefacts, et parfois les mesures de nuit sont recommandées. Les analyses sur site impliquent une contrainte supplémentaire, celle du temps disponible, souvent limité, pour collecter un maximum de données. Il devient donc indispensable de pouvoir travailler de manière rapide et efficace. Le Tableau 1 ci-dessous présente un récapitulatif des différentes contraintes pratiques rencontrées lors d'études sur le terrain par spectroscopie vibrationnelle.

Tableau 1 – Récapitulatif des contraintes rencontrées lors de mesures sur site, tant du côté des techniques d'analyse que de leur mise en œuvre.

Contraintes	Raman	Infrarouge
Techniques	• Choix du laser (visible et proche IR disponibles) • Puissance du laser modulable • Utilisation de fibres optiques (perte de signal) • Choix des optiques : grande distance de travail/ouverture numérique et grand grossissement, résolution spatiale • Résolution spectrale/gamme spectrale : réseau fixe/détecteur CCD dans le proche-IR	• Détecteur DTGS (moins sensible que MCT) : temps d'acquisition plus élevé • ATR : contact avec l'objet • Réflectance (spéculaire/diffuse) : Etat de surface, matériau analysé → Spectres déformés, corrections à appliquer
	• Localisation du point d'analyse : caméra intégrée	
Mise en œuvre	• Transport : poids, volume • Positionnement : utilisation de trépied • Stabilité de l'équipement pas toujours évidente	
	• Lumière parasite : drap noir	

2 Prétraitement des spectres : normaliser les données

Une fois les spectres obtenus, une première étape consiste à normaliser les données. Des différences liées aux modalités d'enregistrement des spectres sont parfois observées, il est donc nécessaire de s'en affranchir pour avoir des données comparables les unes aux autres, de pouvoir les confronter à des bases de données, ou encore appliquer des traitements plus approfondis. Ces différences peuvent être dues (i) au spectromètre à proprement parler comme la présence d'ondulations sur les spectres Raman provenant des filtres *Edge* ; (ii) à la nature chimique des matériaux analysés par exemple les composés organiques entraînant de la fluorescence ; (iii) ou encore au positionnement du spectromètre par rapport à l'objet d'étude comme un mauvais contact en ATR provoquant des lignes de base variables. Par ailleurs, lorsqu'il s'agit d'étudier des séries de données, comme par exemple un large corpus d'échantillons, ou encore le

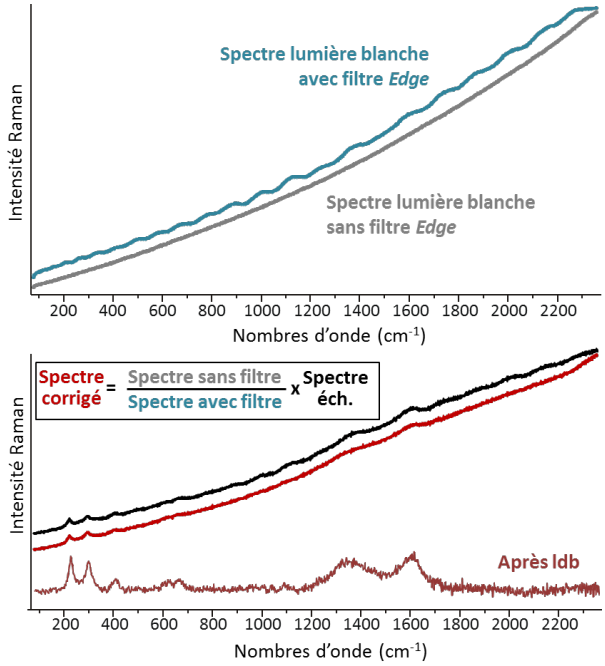


FIGURE 3 – Retrait du signal des filtres *Edge*. Exemple d'un spectre Raman obtenu sur un échantillon d'hématite. Étape 1 : enregistrement d'un spectre de lumière blanche avec filtre (en bleu) et sans filtre (en gris), le rapport des deux constitue le facteur correctif. Étape 2 : produit du spectre de l'échantillon (en noir) par le facteur correctif. Étape 3 (optionnelle) : retrait de la ligne de base.

suivi d'un vieillissement ou d'une cinétique de réaction, il est nécessaire de pouvoir appliquer le traitement de manière identique sur l'ensemble des spectres de la série.

2.1 Retrait du signal provenant des filtres *Edge* sur les spectres Raman

En spectroscopie Raman, certains filtres utilisés pour retirer le signal Rayleigh appelés filtres *Edge* sont des composants diélectriques multicouches qui présentent un signal de transmission non-linéaire entraînant des ondulations très caractéristiques sur les spectres. Ce signal peut masquer certaines bandes vibrationnelles mais aussi gêner la soustraction de ligne de base. Il est donc nécessaire de pouvoir les éliminer. Pour cela, une procédure mathématique simple peut être mise en œuvre (Figure 3). Il s'agit d'enregistrer le spectre d'une lumière blanche avec, puis sans le filtre *Edge*. Le rapport entre ces deux spectres forme le facteur correctif. Ensuite, il suffit de multiplier ce facteur correctif au spectre brut de l'échantillon présentant les ondulations [24]. Une étape supplémentaire de soustraction de ligne de base permet de s'assurer de la présence de bandes vibrationnelles uniquement. Cependant, cette correction implique d'avoir accès au filtre *Edge* pour pouvoir enregistrer le spectre de la lumière blanche sans ce dernier ; et ce n'est malheureusement pas toujours le cas des spectromètres Raman portables.

2.2 Retrait du signal de fluorescence sur les spectres Raman

Comme mentionné précédemment, le phénomène de fluorescence est souvent rencontré en spectroscopie Raman. Il peut être dû à des composés organiques avec des groupes chromophores, ou à des inclusions et impuretés dans certains composés minéraux. Afin de retirer ce signal des spectres pour mieux observer les bandes vibrationnelles, une solution a été développée : la spectroscopie Raman « par décalage de longueur d'onde ». Il en existe plusieurs variantes notamment la *Subtracted Shifted Raman Spectroscopy* (SSRS) [25, 26] et la *Shift Excitation Difference Spectroscopy* (SERDS) [27]. La SERDS consiste à enregistrer deux spectres à deux fréquences du laser légèrement décalées en faisant varier le courant (à titre d'exemple [27] une variation de 1 mA entraîne un changement de 4 nm soit 85 cm^{-1}). En procédant à la différence entre les deux spectres, tout ce qui correspond à un fond continu constant sur la gamme spectrale d'intérêt est considéré comme de la fluorescence et est éliminé. Les bandes de diffusion Raman, affectées par le décalage du laser, subsistent et apparaissent sous forme de dérivées sur le « spectre-différence ». Sur le même principe, la SSRS consiste également à décaler les bandes Raman mais en décalant le réseau dispersif de manière significative (20 cm^{-1}) entre deux spectres. La différence entre les deux spectres permet d'éliminer le fond constant de fluorescence. Comme pour la SERDS, le résultat de la soustraction de spectres présente des bandes sous forme de dérivées. Celles-ci peuvent être transformées en bandes Raman grâce à différents calculs mathématiques [28, 29].

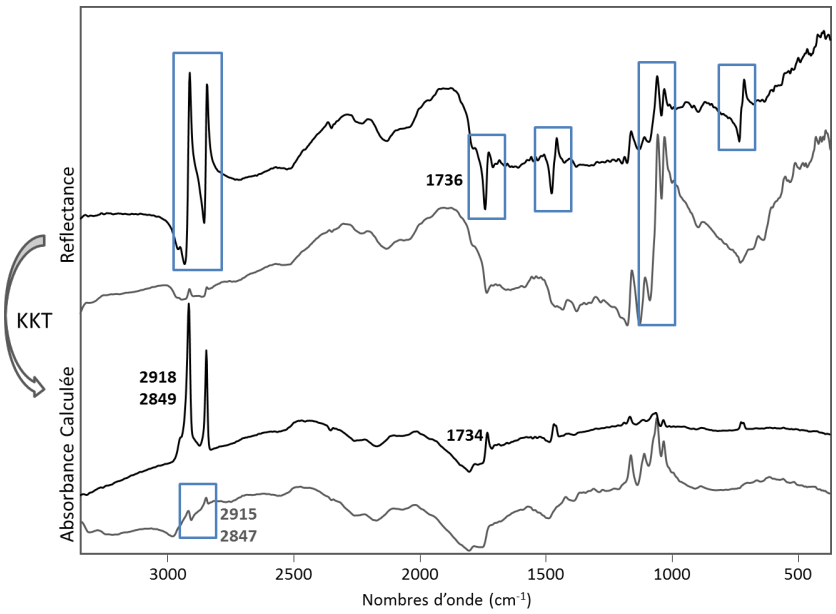


Figure 4 – Spectres IR en réflexion de deux négatifs cirés avant et après correction par KKT. Sur les spectres en réflectance, des bandes sont présentes sous forme de dérivées secondes (encadrées). Certaines sont « corrigées » par la KKT, mais d'autres semblent encore déformées.

Malheureusement, il est difficile d'appliquer ces deux techniques lorsqu'il est question de spectroscopie portable. En effet, pour la SERDS, il est nécessaire d'avoir un laser dont la fréquence est modifiable (généralement par modification du courant ou de la température du laser), mais il faut aussi qu'il soit très stable pour que le décalage en fréquence soit réel. Les spectromètres Raman portables ne sont cependant jamais équipés de ce type de laser. De même, la SSRS n'est possible à mettre en œuvre que si le réseau est orientable, ce qui est rarement le cas pour les spectromètres portables. Mais il est possible de simuler ce décalage de réseau sur les spectres, manuellement. Rosi *et al.* proposent cette alternative [26] lors d'une étude de colorants organiques localisés sur des fibres textiles et des parchemins. Deux spectres identiques sont enregistrés, et pour l'un des deux, un décalage manuel de 20 cm^{-1} (simulant le décalage du réseau) est effectué. S'ensuit le calcul de la différence entre les deux spectres ainsi que la reconstitution mathématique. Cette astuce permet donc d'appliquer, sur des spectres obtenus sur le terrain, des techniques qui ont été développées sur des instruments de laboratoire.

2.3 Corrections mathématiques pour la spectroscopie IR par réflexion

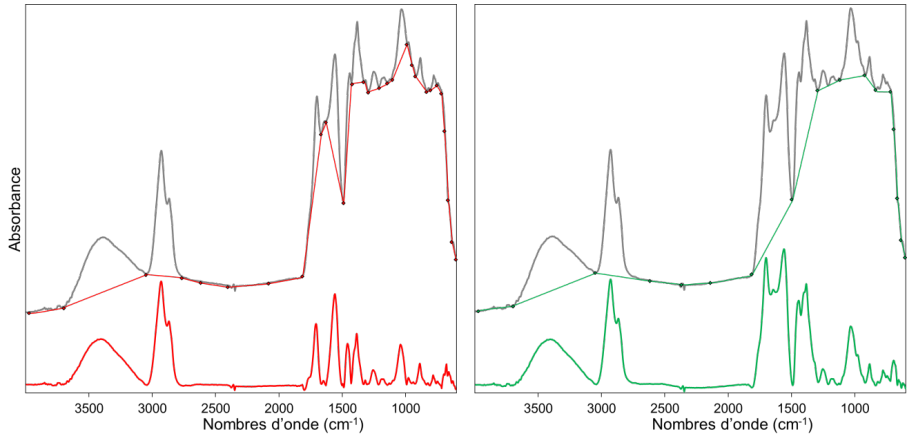


FIGURE 5 – Spectre IR d'une résine (copal) obtenu par ATR, avec le résultat du retrait de deux lignes de base différentes.

La spectroscopie infrarouge par réflexion (spéculaire ou diffuse) est un cas particulier en ce qui concerne la forme des spectres et la morphologie des bandes. En effet, en fonction de la nature de l'objet analysé, de son état de surface (lisse, rugueux, poudreux, etc.), de sa composition chimique (mélange inhomogène ou composite), ou encore de sa stratigraphie (couche fine sur un substrat), les spectres infrarouges peuvent présenter des distorsions comme des bandes sous forme de dérivées ou, dans le cas de la réflexion diffuse, un effet *Reststrahlen* (présence de bandes inversées) [30]. Il est alors possible d'avoir recours à des opérations mathématiques spécifiques à chaque type de réflexion : la transformée de Kramers-Kronig (KKT) dans le cas où la réflexion spéculaire est dominante, et la correction de Kubelka-Munk (KM) dans le cas de la réflexion diffuse [31]. La Figure 4 montre les spectres infrarouges de deux calotypes cirés, négatifs photographiques du XIX^{e} siècle avec un support papier. Ils

ont été obtenus par spectroscopie infrarouge en réflexion avec un dispositif favorisant la réflexion spéculaire. Le spectre noir correspond à un négatif ayant reçu une couche de cire importante : le signal de cette dernière est dominant (bandes à 2918, 1849, 1736, doublet vers 1450, et doublet à 720/730 cm^{-1}). Le spectre gris a été enregistré sur un support papier et est lui dominé par les bandes de la cellulose (massif centré sur 1100 cm^{-1}). Sur ces deux spectres, des bandes (encadrées) ont des formes de dérivées. Après calcul de la KKT, le spectre dominé par le signal de la cire semble proche d'un spectre obtenu en absorbance, alors que celui caractéristique du papier présente encore des bandes déformées. La cire, matériau réfléchissant mieux le faisceau que le papier diffusant est plus adaptée à une analyse par réflexion spéculaire et montrent des bandes « corrigeables » par la KKT. Cependant, il est possible que l'application de ces corrections engendre des différences comme parfois de légers décalages en nombres d'onde (par exemple de 1736 cm^{-1} pour la bande en dérivée, à 1734 cm^{-1} après la KKT). Il faut être conscient de ces modifications spectrales lors des mesures, et, idéalement, avoir des bases de données de spectres enregistrés en laboratoire pour identifier ces artéfacts.

2.4 Soustraction de la ligne de base en spectroscopie Raman et infrarouge

Le retrait de la ligne de base est théoriquement le plus simple des prétraitements effectués sur les spectres infrarouge et Raman. Il constitue généralement la dernière étape de prétraitement des données. Cependant, il n'est pas toujours évident de déterminer précisément et avec assurance la forme de la ligne de base (linéaire, brisée, polynomiale) et les positions des points par lesquels passe cette dernière. En fonction des choix de l'opérateur, le résultat peut considérablement varier.

La Figure 5 montre un même spectre infrarouge obtenu par ATR sur une résine terpénique (copal) retrouvée en contexte archéologique [32, 33] avec le résultat de la soustraction de deux lignes de bases linéaires brisées mais passant par des points différents. La première ligne de base (en rouge) modifie fortement le spectre. En effet, les bandes entre 1500 et 1350 cm^{-1} sont déformées et ne présentent plus de forme gaussienne qui définit théoriquement une bande vibrationnelle en infrarouge [34]. La ligne de base représentée en vert semble moins invasive, mais modifie toutefois les intensités relatives des bandes de manière importante. Dans cet exemple, il est difficile de savoir si les irrégularités de la ligne de base proviennent d'un mauvais contact entre l'échantillon et le cristal ATR, ou si le spectre présente un très grand nombre de bandes qui, additionnées, forment ces massifs vibrationnels. Soustraire une ligne de base peut donc influencer la morphologie des bandes vibrationnelles, et donc avoir des conséquences sur l'interprétation des données.

3 Analyse des données

Une fois que les données ont été « standardisées », différentes possibilités s'offrent à nous : de la simple comparaison à des bases de données pour interpréter et attribuer les spectres ; à l'utilisation d'outils mathématiques et statistiques plus complexes

pour caractériser des vieillissements, des évolutions, des mélanges ou encore classer et identifier des groupes sur des séries de données.

3.1 Comparaison aux bases de données spectrales

De nombreuses études présentent des spectres de références pour les matériaux du patrimoine. En Raman, un certain nombre de base de données spectrales concernent des composés inorganiques comme des minéraux, verres ou produits de corrosion [4] ou des pigments [3, 35]. Elles sont complétées par des études de pigments organiques synthétiques [36-38]. D'autres présentent les spectres des matériaux naturels utilisés comme liants et vernis avec une excitation Raman à 785 nm [39], ou à 1 064 nm [35]. Ce type de base de données est également disponible en Raman pour des résines et gommes naturelles [40-44], des fibres naturelles [45], des substances végétales fraîches [46], ou des composés biologiques [47, 48].

La spectroscopie FTIR est depuis longtemps utilisée pour l'étude de substances organiques dans le cadre des matériaux du patrimoine ainsi qu'en amont des méthodes séparatives [2, 5, 49, 50]. Plus récemment, des publications présentent des spectres obtenus par spectroscopie FTIR portable en ATR sur 1 200 échantillons de peintures modèles [51] ou par réflexion diffuse sur du patrimoine bâti [31], ou encore des colorants et pigments [52, 53].

En plus de ces données publiées, il existe plusieurs bases de spectres disponibles en ligne, notamment les bases E-visart (matériaux artistiques) et e-visarch (matériaux archéologiques) [1], la base RRUFF^{TM} comportant des données sur des minéraux [2], tout comme celle de l'université de Parme [3]. La base de l'IRUG (Infrared and Raman Users Group) est riche en spectres infrarouges et Raman de tout type de composés [4], celle du Centro per la Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali "La Venaria Reale" (CCR) englobe 1200 échantillons de peintures modèles [5] et celle de Institut royal du Patrimoine artistique à Bruxelles (KIK-IRPA) présente une collection de 270 matériaux modernes [6]. Le projet POPART européen (« *Preservation Of Plastic ARTefacts in museum collections* ») [54] propose également une base de données sur des matières plastiques disponible sous *FileMaker* [7].

Enfin, beaucoup de groupes de recherche utilisent des bases spectrales « maison » qui ont été enrichies au fur et à mesure des sujets et matériaux de recherche, dont les spectres ont été enregistrés sur les spectromètres du laboratoire et sont facilement accessibles pour une comparaison immédiate. En effet, il existe plusieurs publications qui présentent, construits à partir de ces bases de données, des outils d'identification de matériaux en fonction des présences/absences de bandes sur les spectres, ou de leurs positions spécifiques à certains matériaux. Ce genre d'outils s'est avéré particulièrement utile pour l'identification de matériaux organiques qui possèdent un grand

1. http ://www.ehu.eus/udps/database/database1.html.
2. http ://rruff.info/repository/zipped_data_files/raman/
3. http ://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php.
4. http ://www.irug .org/search-spectral-database.
5. http ://www.centrorestaurovenaria.it/en/areas/diagnostic/pictorial-materials-database.
6. http ://modern.kikirpa.be/
7. http ://popart-highlights.mnhn.fr/identification/what-plastics-are-in-my-collection/index.html.

nombre de vibrateurs communs, et qui ne diffèrent que par de petits groupements chimiques. Vandenabeele *et al.* ont élaboré un organigramme permettant d'identifier différentes classes de pigments synthétiques de type azo (groupe R–N=N–R'), en se basant sur 21 spectres Raman de référence [38]. Ceci a permis de déterminer la nature des pigments utilisés dans deux peintures de Pablo Picasso et Karel Appel. Ce type d'organigramme a également été développé pour l'étude par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques de diverses natures chimiques : des résines terpéniques, des huiles (triglycérides), des colles protéiniques et des gommes (polysaccharides) [55]. Cette étude a permis de séparer ces groupes mais également de former quatre catégories au sein des résines terpéniques : les résines triterpéniques, les gommes-laques, la colophane et la térébenthine de Venise, et enfin la sandaraque et le copal. Suivant ce même type de raisonnement, des résines di- et tri-terpéniques ont pu être différenciées mais cette fois dans un contexte archéologique [44].

3.2 Traitement avancé des données

Depuis une dizaine d'années, des approches mathématiques ou statistiques sont utilisées pour chercher à exploiter au mieux les informations contenues dans les spectres et à établir des protocoles utilisables en routine. En effet, les spectres ne sont alors plus interprétés sous leur forme « classique » mais subissent des traitements comme des dérivées premières et secondes [56], des décompositions spectrales [57] et surtout, parmi les plus répandues actuellement, des analyses multivariées non supervisées, comme l'Analyse en Composantes Principales (ACP), la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) ; et des méthodes supervisées comme par exemple l'analyse discriminante linéaire (ADL).

L'utilisation des dérivées des spectres permet de mieux visualiser les positions des bandes non résolues et de mettre en évidence le nombre de bandes vibrationnelles présentes dans un massif, ainsi que leurs positions. En effet, une faible variation de pente (par exemple un épaulement) est exaltée sur le spectre dérivé. Une dérivée première passera par zéro à la même position que le maximum de la bande de vibration, et la dérivée seconde présentera un minimum à cette même position. Comme il est plus facile de lire des minima que des intensités nulles, c'est bien souvent la dérivée seconde du spectre qui est calculée. Toutefois, si le spectre est bruité (ce qui peut être le cas des spectres mesurés *in situ*), il est recommandé d'ajouter une étape de lissage pour ne pas exalter les éléments du spectre dus au bruit.

Une étude menée par Bruni *et al.* [58] sur des fibres teintées par FTIR en ATR et par FT-Raman a montré que sur les spectres initiaux, le signal de la fibre dominait le spectre des échantillons ; alors qu'en travaillant sur les dérivées secondes, les faibles variations dues à la substance colorante ont été mises en évidence. La différence entre la dérivée seconde du spectre de la fibre teintée et celle du spectre de la fibre a été calculée, puis comparée à une base de données constituées des dérivées secondes des spectres de différents colorants. Des colorants présents sur des tissus archéologiques caucasien et chinois ont ainsi pu être identifiés sans extraction. D'autres exemples d'utilisation des dérivées des spectres existent dans la littérature comme pour la caractérisation et l'identification de sépia sur des dessins du XIX^{e} siècle par FTIR,

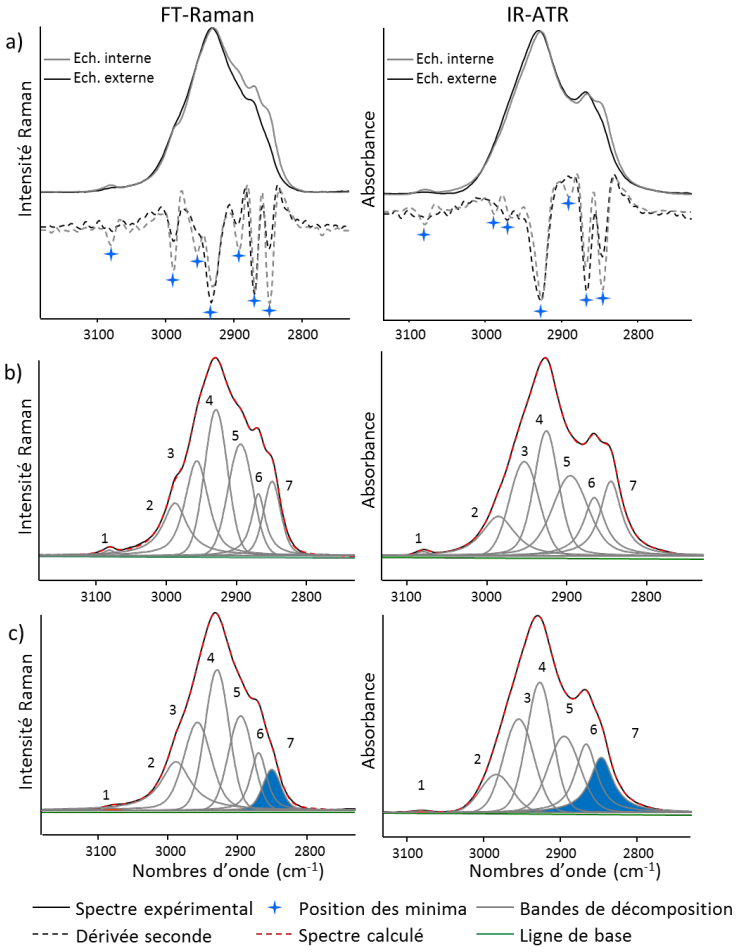


FIGURE 6 – (a) Dérivées secondes (lignes pointillées) des massifs CH (lignes continues) des spectres FT-Raman et IR-ATR des prélèvements internes (ligne grise) et externe (ligne noire) d'un copal archéologique altéré en surface. Les minima observés sur les dérivées secondes (étoiles bleues) correspondent aux bandes présentes dans le massif et sont les mêmes pour les prélèvements internes et externes. (b) Ajustement des massifs CH des spectres FT-Raman et FTIR-ATR des prélèvements (b) internes et (c) externes. Les bandes colorées en orange (1) et bleu (7) sont celles qui montrent une forte évolution des paramètres de décomposition entre (b) et (c).

Raman et SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, spectroscopie Raman exaltée de surface) [59].

Les dérivées peuvent également être utiles pour la détermination du nombre de bandes à prendre en compte pour la décomposition spectrale d'un massif vibrationnel. En effet, les spectres bruts, même normalisés, n'apportent pas toujours l'information suffisante pour répondre à certaines problématiques. Par exemple, la dégradation de composés organiques présente bien souvent des évolutions de bandes vibrationnelles

comme des élargissements ou des changements d'intensités qui sont difficiles à caractériser. La décomposition spectrale permet alors de suivre les paramètres des bandes (position, intensité, largeur, aire) présentes dans ces massifs vibrationnels. La Figure 6 montre un exemple de décomposition spectrale des massifs de vibration de liaisons CH sur les spectres Raman et FTIR de résines archéologiques présentant une dégradation en surface [32]. Des prélèvements internes et externes ont été analysés et l'évolution de certaines bandes de décomposition entre les spectres de prélèvements internes et externes permet de caractériser cette altération : les bandes 1 et 7 qui évoluent beaucoup correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons CH des groupements vinyliques des composés diterpéniques, et aux vibrations d'élongation de type symétriques des liaisons CH des groupements CH_2, respectivement. L'évolution de ces deux bandes pourrait être expliquée par l'oxydation des groupements vinyliques et la rupture de chaînes aliphatiques lors du vieillissement. La décomposition spectrale a également été utilisée sur les bandes de vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Cr-O sur spectres Raman de différents oxydes mixtes de plomb et de chrome (jaune de chrome) afin de déterminer des marqueurs spécifiques des différentes formes du pigment [60] ; ou encore sur la région 1820-1520 cm^{-1} des spectres FTIR de laques asiatiques afin de suivre l'oxydation des liaisons C=O et C=C [61].

Toutefois, ces outils sont majoritairement utilisés en amont d'analyses multivariées. Par exemple, une étude utilise l'ACP sur les dérivées première et seconde des spectres Raman pour différencier des mélanges pigments / liants [56]. Aussi, afin de différencier l'indigo d'origine naturelle ou synthétique, Vandenabeele *et al.* étudient l'influence de l'ordre de la dérivée des spectres Raman (ordre zéro, premier ou second) sur la classification par ADL [62]. Dans ces deux cas, les dérivées secondes se sont avéré les plus informatives pour le traitement chimiométrique, car elles permettent de mettre en évidence des bandes de faible intensité ou des épaulements qui contiennent des informations pertinentes. L'application de l'ACP sur des paramètres issus de la décomposition spectrale est également possible. Un exemple concerne la décomposition spectrale de massifs FTIR et Raman de substances organiques naturelles [63], puis l'utilisation des paramètres issus de cette décomposition en tant que variables dans un calcul ACP. Ceci a permis de mieux séparer les familles chimiques étudiées (terpènes, polysaccharides, protéines et triglycérides) voire même de former des groupes de résines terpéniques qui sont impossibles à reconnaître par leurs spectres bruts.

Parfois il est nécessaire de combiner des analyses multivariées sur différentes spectroscopies pour atteindre un résultat final : Doherty *et al.* [64] publient une recherche sur la reconnaissance des colorants de type triarylméthane qui présentent des molécules des cycles aromatiques avec des formes de résonance, et donc des spectres relativement similaires. Afin de pouvoir les différencier, l'ACP est appliquée séparément sur les spectres FTIR, Raman et SERS. Il s'avère alors qu'avec l'ACP sur les spectres FTIR, il est possible de séparer les dérivés di- et tri-amino ; sur les spectres Raman la séparation des di-phénylnaphtalènes et des tri-phénylméthanes est possible, et enfin l'utilisation sur les spectres SERS permet de séparer les colorants acides et basiques en fonction de leurs interactions avec les colloïdes d'argent. Un autre exemple de complémentarité des ACP sur des données FTIR et Raman est celui publié par Otero *et al.* [65] qui ont développé une méthodologie pour reconnaître et identifier plus de

20 savons métalliques qui peuvent se former dans les peintures contenant certains pigments et des liants lipidiques. Cette méthodologie a montré que l'application de l'ACP sur la région 1 120-1 040 cm^{-1} en Raman (liaison C¬C, longueur de chaîne des molécules) met en évidence les différents carboxylates (oléates, palmitates, stéarates, azélates), alors que l'ACP sur la région 1 650-1 380 cm^{-1} des spectres FTIR (liaison COO, point de complexation des ions sur les carboxylates) met en évidence les ions métalliques. Ainsi, en combinant ces deux approches, les savons métalliques d'une peinture inconnue peuvent être identifiés. Plus récemment des applications d'analyses statistiques multivariées sur des spectres obtenus par infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) permettent de différencier cinq classes chimiques/minéralogiques de pigments : les carbonates, les sulfures, les silicates et oxydes de fer, les oxydes de plomb et enfin les pigments organiques [53]. L'utilisation d'appareils infrarouge portables en mode ATR couplés à l'ACP a permis d'identifier différentes sortes d'adhésifs utilisés pour consolider des poteries archéologiques fragmentées de différentes collections et de mettre en évidence la présence de nitrate de cellulose [66] ; ou encore de déterminer et prédire l'état de dégradation de surface d'œuvres d'art contemporaines faites à partir de matériaux plastiques en se basant sur des échantillons vieillis artificiellement [67]. Enfin ces outils statistiques sont largement utilisés en sciences criminalistiques [68], notamment pour l'étude de peintures industrielles [69].

Un grand nombre de publications présentent des traitements de données avancées dans le domaine du patrimoine sur des échantillons de références et grâce à des spectromètres de laboratoires. L'ensemble de ces méthodologies peut être transposé aux spectres obtenus par des appareils portables.

Conclusion

Les spectroscopies vibrationnelles portables sont des techniques faciles à mettre en œuvre, rapides et non-destructives ; elles se prêtent donc aisément à différents cas d'études. Toutefois, il en résulte quelques inconvénients, comme la fluorescence ou le signal des filtres *Edge* en Raman, ou des bandes déformées en infrarouge par réflexion. Malgré tout, il est possible de corriger ces défauts avec divers outils et calculs mathématiques. Les besoins liés à l'environnement de travail et à la mise en œuvre des analyses (montages spécifiques, fabrication de supports, etc.) doivent être identifiés en amont pour un travail plus efficace. Mais il faut surtout anticiper – dans la mesure du possible – les contraintes dues aux matériaux analysés : états de surface, réponse possible, temps d'acquisition, etc. La mise en place de la méthodologie débute alors par un travail préliminaire en laboratoire sur des échantillons proches chimiquement et morphologiquement des objets d'étude afin de maîtriser les instruments portables et connaître leurs limites avant leur application *in-situ*.

Le développement technique des spectromètres vibrationnels portables commence à atteindre ses limites en ce qui concerne la miniaturisation des appareils, mais quelques efforts peuvent encore être faits pour ce qui est du temps d'analyse. En effet, en FTIR les temps d'analyse par réflexion sont encore de l'ordre de quelques minutes, et une amélioration des sources et des détecteurs pourrait réduire le temps de collecte d'un spectre, ouvrant alors la voie aux analyses rapides par balayage permettant alors

des applications 2D [70]. En Raman, un prototype pour l'analyse par balayage du faisceau Raman sur des surfaces de quelques centimètres carrés à une distance de 20 cm de l'objet a déjà été présenté [71] mais aucune application concrète n'a encore été réalisée.

Références

[1] B. Guineau, Microanalysis of Painted Manuscripts and of Colored Archeological Materials by Raman Laser Microprobe. Journal of Forensic Science. 29, 471-485, 1984.

[2] M.J.D. Low, N.S. Baer, Application of Infrared Fourier transform spectroscopy to problems in conservation. Studies in Conservation. 22, 116-128, 1977.

[3] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- 1850 AD). Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 53, 2159-2179, 1997.

[4] H.G.M. Edwards, J.M. Chalmers, Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History. 2005.

[5] M.T. Baker, D.W.V. Endt, Use of FTIR-Microscometry in examinations of artistic and historic works. Materials Research Society (MRS). 123, 1988.

[6] J. Pilc, R. White, The Application of FTIR-Microscopy to the Analysis of Paint Binders in Easel Paintings. The National Gallery Technical Bulletin. 16, 73-84, 1995.

[7] G.D. Smith, R.J.H. Clark, Raman microscopy in archaeological science. Journal of Archaeological Science. 31, 1137-1160, 2004.

[8] P. Colomban, The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments : a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields. Journal of Raman Spectroscopy. 43, 1529-1535, 2012.

[9] P. Vandenabeele, M.K. Donais, Mobile Spectroscopic Instrumentation in Archaeometry Research. Applied Spectroscopy. 70, 27-41, 2016.

[10] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Spectrométrie Raman. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.

[11] P. Vandenabeele, J. Tate, L. Moens, Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy. Analytical & Bioanalytical Chemistry. 387, 813-819, 2007.

[12] J. Jehlicka, P. Vitek, H.G.M. Edwards, M. Heagraves, T. Caapoun, Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 73, 410-419, 2009.

[13] J. Jehlicka, A. Culka, P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards, Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 80, 36-40, 2011.

[14] D. Lauwers, A.G. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, P. Vandenabeele, Characterisation of a portable Raman spectrometer for in situ analysis of art objects. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 118, 294-301, 2014.

[15] C. Conti, J. Striova, I. Aliatis, C. Colombo, M. Greco, E. Possenti, M. Realini, L. Brambilla, G. Zerbi, Portable Raman versus portable mid-FTIR reflectance instruments to monitor synthetic treatments used for the conservation of monument surfaces. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 405, 1733-1741, 2013.

[16] J. Jehlicka, P. Vitek, H.G.M. Edwards, M. Hargreaves, T. Capoun, Rapid outdoor non-destructive detection of organic minerals using a portable Raman spectrometer. Journal of Raman Spectroscopy. 40, 1645-1651, 2009.

[17] P. Vitek, E.M.A. Ali, H.G.M. Edwards, J. Jehlicka, R. Cox, K. Page, Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 86, 320-327, 2012.

[18] E.H. Korte, H. Staat, Infrared reflection studies of historical varnishes. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 347, 454-457, 1993.

[19] C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B. Brunetti, Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments. Applied Physics A : Materials Science & Processing. 106, 295-307, 2012.

[20] C. Miliani, F. Rosi, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, In Situ Noninvasive Study of Artworks : The MOLAB Multitechnique Approach. Accounts of Chemical Research. 43, 728-738, 2010.

[21] A. Tournié, L.C. Prinsloo, C. Paris, P. Colomban, B. Smith, The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa : procedures and preliminary results. Journal of Raman Spectroscopy. 42, 399-406, 2011.

[22] M. Maguregui, U. Knuutinen, K. Castro, J.M. Madariaga, Raman spectroscopy as a tool to diagnose the impact and conservation state of Pompeian second and fourth style wall paintings exposed to diverse environments (House of Marcus Lucretius). Journal of Raman Spectroscopy. 41, 1400-1409, 2010.

[23] P. Colomban, A. Tournié, On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. Journal of Cultural Heritage. 8, 242-256, 2007.

[24] F. Casadio, C. Daher, L. Bellot-Gurlet, « Raman Spectroscopy of cultural heritage Materials : Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing », dans Topics in Current Chemistry, eds. Springer, Springer, 1-51, 2016.

[25] I. Osticioli, A. Zoppi, E.M. Castellucci, Fluorescence and Raman spectra on painting materials : reconstruction of spectra with mathematical methods. Journal of Raman Spectroscopy. 37, 974-980, 2006.

[26] F. Rosi, M. Paolantoni, C. Clementi, B. Doherty, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Subtracted shifted Raman spectroscopy of organic dyes and lakes. Journal of Raman Spectroscopy. 41, 452-458, 2010.

[27] I. Osticioli, A. Zoppi, E.M. Castellucci, Shift-excitation Raman difference spectroscopy-difference deconvolution method for the luminescence background rejection from Raman spectra of solid samples. Applied Spectroscopy. 61, 839-844, 2007.

[28] J. Zhao, M.M. Carrabba, F.S. Allen, Automated Fluorescence Rejection Using Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy. Applied Spectroscopy. 56, 834-845, 2002.

[29] S.E.J. Bell, E.S.O. Bourguignon, A. Dennis, Analysis of luminescent samples using subtracted shifted Raman spectroscopy. Analyst. 123, 1729-1734, 1998.

[30] I. Arrizabalaga, O. Gómez-Laserna, J. Aramendia, G. Arana, J.M. Madariaga, Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 129, 259-267, 2014.

[31] I. Arrizabalaga, O. Gomez-Laserna, J.A. Carrero, J. Bustamante, A. Rodriguez, G. Arana, J.M. Madariaga, Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials. Analytical Methods. 7, 1061-1070, 2015.

[32] C. Daher, L. Bellot-Gurlet, Non-destructive characterization of archaeological resins : seeking alteration criteria through vibrational signatures. Analytical Methods. 5, 6583-6591, 2013.

[33] M. Regert, T. Devièse, A.-S.L. Hô, A. Rougeulle, Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle Ages using structural characterization of terpenoid resins. Archaeometry. 50, 668-695, 2008.

[34] M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.

[35] L. Burgio, R.J.H. Clarck, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 57, 1491-1521, 2001.

[36] W. Fremout, S. Saverwyns, Identification of synthetic organic pigments : the role of a comprehensive digital Raman spectral library : Identification of synthetic organic pigments. Journal of Raman Spectroscopy. 43, 1536-1544, 2012.

[37] N.C. Scherrer, S. Zumbuehl, F. Delavy, A. Fritsch, R. Kuehnen, Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints : Raman spectra reference collection. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 73, 505-524, 2009.

[38] P. Vandenabeele, Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies. Journal of Raman Spectroscopy. 517, 509-517, 2000.

[39] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H.G.M. Edwards, M.D. Reu, G.V. Hooydonk, Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. Analytica Chimica Acta. 407, 261-274, 2000.

[40] H.G.M. Edwards, M.J. Falk, Fourier-transform Raman spectroscopic study of frankincense and myrrh. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 53, 2393-2401, 1997.

[41] H.G.M. Edwards, M.J. Falk, M.G. Sibley, J. Alvarez-Benedi, F. Rull, FT-Raman spectroscopy of gums of technological significance. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 54, 903-920, 1998.

[42] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 52, 1639-1648, 1996.

[43] R.H. Brody, H.G.M. Edwards, A.M. Pollard, A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 57, 1325-1338, 2001.

[44] R.H. Brody, H.G.M. Edwards, A.M. Pollard, Fourier transform-Raman spectroscopic study of natural resins of archaeological interest. Biopolymers. 67, 129-141, 2002.

[45] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, D. Webster, FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 53, 2383-2392, 1997.

[46] H. Schulz, M. Baranska, Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy. 43, 13-25, 2007.

[47] J.D. Gelder, K.D. Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens, Reference database of Raman spectra of biological molecules. Journal of Raman Spectroscopy. 38, 1133-1147, 2007.

[48] B. Schrader, H. Schulz, G.N. Andreev, H.H. Klump, J. Sawatzki, Non-destructive NIR-FT-Raman spectroscopy of plant and animal tissues, of food and works of art. Talanta. 53, 35-45, 2000.

[49] M. Derrick, S.C. Stulik, J.M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Getty Trust Publications : Getty Conservation Institute, 248 pages, 1999.

[50] L. Masschelein-Kleiner, J. Heylen, F. Tricot-Marckx, Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens. Studies in Conservation. 13, 105-121, 1968.

[51] T. Cavaleri, P. Buscaglia, S. Migliorini, M. Nervo, G. Piccablotto, A. Piccirillo, M. Pisani, D. Puglisi, D. Vaudan, M. Zucco, Pictorial materials database : 1200 combinations of pigments, dyes, binders and varnishes designed as a tool for heritage science and conservation. Applied Physics A. 123, 2017.

[52] C.E. Silva, L.P. Silva, H.G.M. Edwards, L.C.d. Oliveira, Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 386, 2183-2191, 2006.

[53] M. Manfredi, E. Barberis, M. Aceto, E. Marengo, Non-invasive characterization of colorants by portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and chemometrics. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 181, 171-179, 2017.

[54] B. Lavédrine, A. Fournier, G. Martin, Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections, Paris,325 pages, 2012.

[55] C. Daher, C. Paris, A.-S.L. Hô, L. Bellot-Gurlet, J.-P. Echard, A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. Journal of Raman Spectroscopy. 41, 1204–1209, 2010.

[56] N. Navas, J. Romero-Pastor, E. Manzano, C. Cardell, Raman spectroscopic discrimination of pigments and tempera paint model samples by principal component analysis on first-derivative spectra. Journal of Raman Spectroscopy. 41, 1486-1493, 2010.

[57] Y. Shashoua, M.B.L.D. Berthelsen, O.F. Nielsen, Raman and ATR-FTIR spectroscopies applied to the conservation of archaeological Baltic amber. Journal of Raman Spectroscopy. 37, 1221-1227, 2006.

[58] S. Bruni, E.D. Luca, V. Guglielmi, F. Pozzi, Identification of Natural Dyes on Laboratory-Dyed Wool and Ancient Wool, Silk, and Cotton Fibers Using Attenuated Total Reflection (ATR) Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Fourier Transform Raman Spectroscopy. Applied Spectroscopy. 65, 1017-1023, 2011.

[59] M.L. Roldán, S.A. Centeno, A. Rizzo, An improved methodology for the characterization and identification of sepia in works of art by normal Raman and SERS, complemented by FTIR, Py-GC/MS, and XRF. Journal of Raman Spectroscopy. 45, 1160-1171, 2014.

[60] L. Monico, K. Janssens, E. Hendriks, B.G. Brunetti, C. Miliani, Raman study of different crystalline forms of PbCrO4 and PbCr1–xSxO4 solid solutions for the noninvasive identification of chrome yellows in paintings : a focus on works by Vincent van Gogh. Journal of Raman Spectroscopy. 45, 1034-1045, 2014.

[61] A.-S.L. Hô, C. Duhamel, C. Daher, L. Bellot-Gurlet, C. Paris, M. Regert, M. Sablier, G. André, J.-P. Desroches, P. Dumas, Alteration of Asian lacquer : in-depth insight using a physico-chemical multiscale approach. Analyst. 138, 5685-5696, 2013.

[62] P. Vandenabeele, L. Moens, Micro-Raman spectroscopy of natural and synthetic indigo samples. Analyst. 128, 187-193, 2003.

[63] C. Daher, L. Bellot-Gurlet, A.-S.L. Hô, C. Paris, M. Regert, Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest : spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures. Talanta. 115, 540-547, 2013.

[64] B. Doherty, M. Vagnini, K. Dufourmantelle, A. Sgamellotti, B. Brunetti, C. Miliani, A vibrational spectroscopic and principal component analysis of triarylmethane dyes by comparative laboratory and portable instrumentation. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 121, 292-305, 2014.

[65] V. Otero, D. Sanches, C. Montagner, M. Vilarigues, L. Carlyle, J.A. Lopes, M.J. Melo, Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. Journal of Raman Spectroscopy. 45, 1197-1206, 2014.

[66] E. Noake, D. Lau, P. Nel, Identification of cellulose nitrate based adhesive repairs in archaeological pottery of the University of Melbourne's Middle Eastern archaeological pottery collection using portable FTIR-ATR spectroscopy and PCA. Heritage Science. 5, 3, 2017.

[67] M. Manfredi, E. Barberis, E. Marengo, Prediction and classification of the degradation state of plastic materials used in modern and contemporary art. Applied Physics A. 123, 2017.

[68] K.C. Doty, C.K. Muro, J. Bueno, L. Halámková, I.K. Lednev, What can Raman spectroscopy do for criminalistics ? Journal of Raman Spectroscopy. 39-50, 2015.

[69] C. Muehlethaler, G. Massonnet, P. Esseiva, The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. Forensic Science International. 209, 173-182, 2011.

[70] S. Legrand, M. Alfeld, F. Vanmeert, W. De Nolf and K. Janssens, Macroscopic Fourier transform infrared scanning in reflection mode (MA-rFTIR), a new tool for chemical imaging of cultural heritage artefacts in the mid-infrared range. Analyst. 139, 2489-2498, 2014.

[71] A. Brambilla, I. Osticioli, A. Nevin, D.Comelli, C. D'Andrea, C. Lofrumento, G. Valentini, R. Cubeddu R, A Remote Scanning Raman Spectrometer for in Situ Measurements of Works of Art. Review of Scientific Instruments. 82, 0631019 / 1-8, 2011.